

REFERATI

Iz uredništva

»Arhiv za kemiju« ulazi u svoje 23. godište. Napredak kemijske nauke i industrije u našoj zemlji traži, da se stručna štampa prilagodi povećanim zahtjevima i proširenim područjima rada. »Arhiv« stoga ulazi u novo godište ne samo s izmjenjenom vanjskom formom, već i sa proširenim programom. Ovaj naš najstariji časopis kemijske struke domoći će u buduće uz originalne naučne radove i što veći broj referata, vijesti, anketnih članaka i ekonomskih podataka s onih područja, koja su za našu kemijsku industriju i ostale srodne industrije važna i interesantna.

Jasno je, da će se u tom nastojanju posvetiti najveća pažnja zbirnim referatima s raznih područja kemijske nauke i kemijske tehnologije. Zadatak tih referata bit će, da se omogući onim kemičarima, inženjerima i tehničarima, kojima strana stručna literatura nije pristupačna, da se upoznaju s napretkom nauke i tehnike u svijetu. No i našim stručnjacima u većim gradovima i u kulturnim centrima treba omogućiti upoznavanje razvoja raznih grana kemije. Kemijska je literatura danas tako opširna, da pojedinci mogu pratiti samo razvoj pojedinih specijalnih područja. Zbirni referati treba da služe proširivanju horizonta naših stručnjaka, širenju modernih nazora u nauci i tehnici i unapređivanju tehnoloških i organizacionih oblika u našoj industriji.

Referati i diskusije u »Arhivu« neće se samo ograničiti na tehnološke probleme, već se obuhvatiti i pitanja organizacije proizvodnje, organizacije istraživačkih radova, probleme nastave, stručne terminologije i t. d.

»Arhiv« će nastojati, da anketama i javnim diskusijama pridonese rješavanju akutnih problema i zadataka naše kemijske nauke i industrije.

Podaci o kretanju proizvodnje i cijena kemijskih produkata u svijetu, o investicijama, normativima i produktivnosti rada u drugim zemljama treba da služe našim inženjerima kao mjerilo i putokaz za rad u našim tvornicama.

Program, koji se ovim postavlja u »referatnom dijelu« našeg časopisa, neće se ni lako ni brzo postići. No s vremenom treba — uz pomoć i saradnju svih naših stručnjaka — da se u ovom dijelu »Arhiva« odraze problemi i stremljenja naše kemijske nauke i tehnike u što potpunijoj mjeri.

Raman-ova spektralna analiza

SMILJKO ASPERGER

Raman-ov spektar otkriven je relativno veoma kasno iako dobivanje Raman-ova spektra nije komplicirano. Razlog je tome taj, što je intenzitet Raman-ovih linija tako malen, da će one ostati nezapažene, ako se ne upotrebi izvor svijetla dovoljna intenziteta i gustoće i ako se ne uzme mnogo tvari za analizu.

Od otkrića Raman-ova spektra prošlo je nešto više od 20 godina. Za to je vrijeme Raman-ova spektralna analiza postala dragocjeno pomoćno sredstvo u rješavanju konstitucije kemijskih spojeva. No Raman-ovi spektri mogu se veoma dobro upotrebiti i u kvalitativnoj i kvantitativnoj kemijskoj analizi, naročito tamo gdje ostale metode iz bilo kojih razloga zakazuju.

Eksperimentatori na tom području ističu, da je ova moderna analitička metoda veoma jednostavna i može se sprovesti skromnim sredstvima. Unatoč tome čak i mnogi renomirani laboratoriji ne barataju tom metodom iako ima izgleda, da će ta metoda u organskoj kemiji odigrati istu ulogu kao emisiona spektrografija u anorganskoj.

Raman-ov spektar. Osvijetlili li se neka bistra, prava otopina veoma jakim monokromatskim svjetlom živine svijetiljke, moći ćemo okomito na smjer upadnog svjetla promatrati raspršeno svjetlo. Rastavimo li to raspršeno svjetlo

u spektrografu, dobit ćemo spektrogram, koji će sadržavati jaku liniju iste frekvencije, koju je imalo i upadno, monokromatsko svjetlo (Tyndall-ovo raspršivanje, Rayleigh-ovo zračenje). No Raman je ustanovio, da raspršeno svjetlo sadrži pored spektralnih linija upadnog svjetla, još i druge spektralne linije, kojih u prvotnom, upadnom svjetlu nije bilo. Ove nove linije, Raman-ove linije, skoro su uvijek manjih frekvencija od upadnog svjetla; no pod stanovitim okolnostima mogu Raman-ove linije biti i većih frekvencija od upadnog svjetla. Bez obzira na valovnu dužinu primarnog monokromatskog svjetla udaljenost pojedinih Raman-ovih linija od primarne linije uvijek je jednaka. Iz toga se je moglo zaključiti, da molekule tekućine oduzmu od primarnog svjetla ili mu dodaju uvijek točno određene frekvencije, i ta činjenica bitno razlikuje Raman-ov efekat od fluorescentnog.

Tumačenje Raman-ovog spektra jednostavno je. Elektroni najvećeg broja molekula zatitraju, pod utjecajem upadnog svjetla $h\nu_U$, s istom frekvencijom ν_U , koju ima upadno svjetlo i pri tom emitiraju energiju $h\nu_U$, tako da konačno energetska stanja molekule ostaje nepromijenjeno. Upadno svjetlo »reflektirano« je u obliku Tyndall-ovog (Rayleigh-ovog) zračenja. No kod jednog manjeg dijela molekula promijeni se energetska stanja, jer je upadno svjetlo predalo molekuli jedan dio svoje energije. Raspršeno svjetlo $h\nu_R$ sada je manje frekvencije. Energetska diferencija upadnog i raspršenog svjetla jednaka je energiji, koju je molekula apsorbirala ($h\nu_A$), tako da vrijedi izraz

$$\nu_A = \nu_U - \nu_R = \frac{E_b - E_a}{h}$$

gdje smo sa E_a označili energetska stanja molekule prije, a sa E_b poslije obasjavanja. U pravilu je $E_b > E_a$, a $\nu_U > \nu_R$. No može se dogoditi, da se kod sudara kvanta svjetla i molekule energija već podražene molekule smanji ($E_b < E_a$). Tada je raspršeno svjetlo veće frekvencije od upadnog ($\nu_U < \nu_R$) i spektralne linije se pomiču u violetno područje.

Diferencija frekvencije $\nu_A = \nu_U - \nu_R$, koju je molekula apsorbirala naziva se »Raman-ovom frekvencijom«. Raman-ove frekvencije su reda veličine od 10^{12} do 10^{14} titraja u sekundi, što odgovara valovnim dužinama od 10^6 do 10^4 Å, odnosno množini energije od 0.1 do 10 kcal na mol.

Vidimo dakle, da je apsorbirana energija kod Raman-ova efekta jednaka energiji ultracrvenog svjetla valovnih dužina 10^6 do 10^4 Å. Ultracrveni spektar i Raman-ov spektar međusobno si dakle odgovaraju. Razlika je samo ta, što kod obasjavanja s ultracrvenim svjetlom molekula prima svjetlosni kvant u cijelosti, dok kod obasjavanja s vidljivim i ultraviolettanim svjetlom prima molekula energiju, koja je dio jednog većeg svjetlosnog kvanta.

Apsorbirana energija kod Raman-ova efekta (slično kao i ultracrveno svjetlo) dovodi do podražaja rotacije molekula i titranja atomskih jezgara. Raspršeno svjetlo (ν_R) može se dakle sastojati od Rayleigh-ova svjetla frekvencije ν_U i od frekvencija rotacija ν_r i titranja ν_t na pr.: $\nu_R = \nu_U \pm \nu_r \pm \nu_t$ ili pak imamo samo čiste rotacione Raman-ove linije $\nu_R = \nu_U \pm \nu_r$ ili čiste titrajne Raman-ove linije $\nu_R = \nu_U \pm \nu_t$. Raman-ove rotacione linije mogu se uočiti samo onda, ako se upotrebe veoma precizni spektrografi. Obično se rotacione linije ne mogu uočiti zasebno, već one samo proširuju Rayleigh-ove linije, odnosno linije titranja atomskih jezgara. Zbog toga se pod Raman-ovim linijama obično razumijevaju linije titranja.

Atomi u molekulama mogu titrati ili u smjeru valencija (valencijsko titranje) ili okomito na njih, odnosno pod nekim kutem na smjer valencije (deformacijsko titranje). Tako na pr. dvoatomne molekule mogu oscilirati samo jednom valencijskom oscilacijom, dok troatomne molekule imaju dvije valencijske oscilacije ($x \rightarrow y \leftarrow x$ i $x \rightarrow y \leftarrow x$) i jednu deformacijsku oscilaciju ($\hat{x} - \hat{y} - \hat{x}$). Svaka od ovih oscilacija uzrokuje karakterističnu Raman-ovu liniju.

a) *Problemi konstitucije kemijskih spojeva. Određivanje veličine elastične sile, disocijacijone radnje i vrste međuatomske veze. Prostorna konfiguracija atoma.* Budući da su Raman-ove frekvencije veoma veliki brojevi (10^{12} do 10^{14}) dijele se ti brojevi sa brzi-

nom svjetlosti u cm/sek. Tako dobiveni »valni brojevi« variraju između 10^2 i 10^4 , a znače broj valnih dužina apsorbiranog svjetla koje otpadaju na udaljenost od 1 cm.

Veličina oscilacijskih kvanta razmjerna je frekvenciji oscilacije i prema tome je funkcija mase atoma, koji jedan prema drugome osciliraju, kao i čvrstoće veze, kojom su atomi međusobno povezani. Raman-ova frekvencija mora poprimiti to veće vrijednosti, što je manja masa atoma i što je jača veza između atoma. Logično je namne, da će neka mala masa na čvrstoj vezi titrati većom frekvencijom nego velika masa na manje čvrstoj vezi. Ispitivanja su to i potvrdila. Ovisnost Raman-ove frekvencije ν od elastične međuatomske sile f daje jednadžba

$$\nu^2 = c \frac{f}{\mu}$$

gdje je

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

U ovim jednadžbama m_1 i m_2 mase su atoma, koji osciliraju, μ njihova reducirana masa, a c je univerzalna konstanta, koja iznosi $0,5\pi$ ako se ν uvrsti u sek^{-1} , a m u gramima. Veličina f , koja se po ovoj formuli može izračunati, predstavlja mjeru za jakost međuatomske veze. Ona nam može poslužiti za određivanje jačine veze kao i radnje, koja se mora utrošiti za disocijaciju molekule. Veličina f računata je na udaljenost 1 cm, a za udaljenost x imamo neku silu $K = f \cdot x$. No kod oscilacija privlačna sila K mijenja se linearno od vrijednosti 0 do vrijednosti $f \cdot a$ (a = amplituda), tako da je njena srednja vrijednost za vrijeme osciliranja $P = \frac{0 + f \cdot a}{2}$. Amplituda a može se izračunati iz energije titranja $\mu (2\pi\nu a)^2 = h\nu$, koja mora biti jednaka apsorbiranom svjetlosnom kvantu. Zanimljivo je međutim, da veličina P ne ovisi bitnije o vrsti vezanih atoma, već samo o karakteru veze, tako da jednostrukoj, dvostrukoj i trostrukoj vezi pripadaju određene vrijednosti od P , i to $2,17 \cdot 10^{-4}$, $4,15 \cdot 10^{-4}$ i $6,20 \cdot 10^{-4}$, koje se vrijednosti odnose kao 1:1,9:2,9. Prema tome određivanjem veličine P mi određujemo i vrstu veze.

Veličina f može nam poslužiti, da odredimo radnju, koja se utroši za disocijaciju, t. j. cijepanje veze. Označimo li sa A radnju, koju moramo utrošiti, da atome udaljimo za amplitudu a , kod čega se veza raskine, tada mora biti $A = \frac{f \cdot a}{2} \cdot a = \frac{f \cdot a^2}{2}$

Veličina a može se izračunati ako se A odredi na temelju termodinamičkih podataka, a f iz Raman-ova spektra. Odredimo li na taj način amplitudu a , kod koje dolazi do kidanja veze, vidjet ćemo, da ona praktički ne varira za istu vrst veze bez obzira na konstitucijske promjene u molekulama. Tako je na pr. a jednak kod kombinacije atoma C—H, bez obzira da li se radi o alifatskom ili aromatskom spoju. No dok na vrijednost a ne utječu konstitucijske promjene, dotle naprotiv disocijaciona radnja A varira znatno promjenom konstitucije čitave molekule. Odredi li se na pr. A za C—H vezu iz termodinamičkih podataka (100 Kcal/mol) može se izračunati konstantna vrijednost a . Nakon što smo odredili kritičnu amplitudu a , možemo uz pomoć vrijednosti f iz Raman-ova spektra odrediti različite A vrijednosti za raznovrsne konstitucije. Te vrijednosti variraju kod alifatskih spojeva između 88 i 98, već prema vrsti atoma, dok kod dvostruke veze iznosi A 102, a kod trostruke 111 do 119. Za C—H vezu u alifatskom nizu imamo na pr. vrijednost 92,5 a u aromatskom 102 Cal.

Ovakova određivanja mogu veoma često biti dragocjena kod rješavanja konstitucionih problema.

Rekli smo, da Raman-ova frekvencija mora poprimiti to veće vrijednosti, što je manja masa atoma i što je čvršća veza između atoma. Prema tome određenim tipovima veza moraju odgovarati izvjesna područja Raman-ove frekvencije. Tako jednostrukoj vezi X—X odgovaraju, već prema masi atoma, Raman-ove frekvencije, odnosno valni brojevi manji od 1200. Vezi X = X odgovara područje Raman-ove frekvencije između 1200—1300, vezi X ≡ X područje 1800—2400, a vezi X—H, t. j.

jednostrukoj vezi između nekog atoma X i vodikova atoma H, odgovaraju frekvencije (valni brojevi) veći od 2400.

Određivanje Raman-ove frekvencije omogućuje dakle stvaranje zaključaka u vezi s konstitucijom mnogih kemijskih spojeva. Na temelju veličine Raman-ove frekvencije riješena je na pr. konstitucija ugljikova monoksida (Raman-ova frekvencija je 2140, što odgovara trostrukom vezu), dušikova suboksida (Raman-ova frekvencija 2229 pokazuje, da je između dušikovih atoma trostruki vez), fosfornih kiselina i t. d.

Raman-ove linije daju samo homeopolarni spojevi, dok ih heteropolarni spojevi ne daju, jer kod jona nemamo elastičnih sila. Dok na pr. molekula HCl pokazuje jednu Raman-ovu liniju, dotle je NaCl ne pokazuje. Što je dakle polarni karakter nekog spoja jače izražen, Raman-ove linije su slabije. Na sličan način može se riješiti i karakter kompleksnog spoja. Tako na pr. kod kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ veličina frekvencije govori za to, da su molekule NH_3 vezane kovalentnom vezom sa kobaltovim atomom, dok kod kompleksa $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, Raman-ove linije nestaju, jer se tu radi o adicijskom kompleksu, gdje su molekule NH_3 vezane sa dipolnim silama.

Iz broja Raman-ovih linija može se koji puta odrediti i prostorna konstitucija nekog spoja. Pokazalo se je naime, da neka molekula od n atoma posjeduje $n-1$ valencijskih i $2n-5$ deformacijskih oscilacija, kod čega svaka vrst oscilacije uzrokuje jednu Raman-ovu liniju. Već prema simetriji molekule može se broj linija smanjiti, jer neke od linija mogu pasti zajedno. Tako na pr. imamo kod četveroatomnih molekula, gdje su sva tri liganda jednaka (XY_3), u slučaju piramidnog oblika mjesto šest samo četiri linije, a u slučaju da su svi atomi u ravnini pojavit će se samo tri linije umjesto šest. Na taj način ustemovljeno je, da su joni ClO_3^- i SO_3^- pramidnog oblika dok su kod jona NO_3^- i CO_3^- svi atomi u ravnini. U slučajevima, koji nisu suviše komplikirani, može se veoma često na taj način upoznat i prostorna konfiguracija molekule.

b) *Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza na temelju Raman-ova spektra.* Analiza se može primijeniti na bezbojne tvari, koje ne fluoresciraju, a daju karakteristične spektre, kao što su to na pr. organski spojevi sa 1—12 ugljikovih atoma.

Želimo li sprovesti analizu, treba odrediti frekvencije pojedinih linija i procijeniti njihove intenzitete. Kod određivanja Raman-ove frekvencije upotrebljava se ili projektor ili mikroskop. Rad s projektorom nije naročito točan, jer je raspršeno svijetlo slaba intenziteta, pa su kod projiciranja dobivene slike često nejasne. Rad s mikroskopom dugotrajniji je, ali je i točniji. Rezultati mjerenja unose se u dijagram. Na os apscisa nanose se Raman-ove frekvencije, a na os ordinata intenziteti u proizvoljnim jedinicama. Dužina pojedine linije u milimetrima predstavlja tada veličinu njena intenziteta.

Kod kvalitativne analize dobiveni se spektri uspoređuju sa spektrima onih tvari, koje se očekuju, a čije spektre poznamo iz literature.

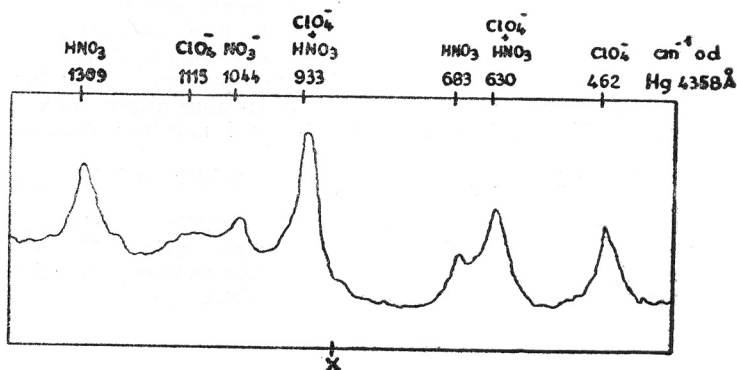
Kvantitativna analiza temelji se na činjenici da između koncentracije tvari i intenziteta Raman-ovih linija postoji proporcionalitet. Svjetlosna energija pojedinih linija uzrokuje zacrnenje na ploči. To zacrnenje nije linearna funkcija intenziteta svijetla, već u mnogome ovisi o svojstvima ploče. Zbog toga se krivulje zacrnenja određuju empirijski. Zacrnenje pojedinih linija na spektrogramu mora se odrediti fotometrijski. Zacrnenje svijetla tih linija odredi se pomoću empirijski dobivene krivulje zacrnenja.

Vrši li se kvantitativna analiza smjese od više komponenata najzgodnije je učiniti baždarni spektar, kakav nam prikazuje sl. 1. (prema O. Theimer, loc. cit.). Prikazani baždarni spektar odnosi se na sistem propilklorid-heksan. Na os apscisa nanijete su Raman-ove frekvencije, a na os ordinata intenziteti u proizvoljnim jedinicama. Baždaranje je izvršeno za četiri raznovrsne smjese i to: 90%, 80%, 70% i 60% heksana u smjesi sa propilkloridom. Spektri ove četiri smjese fotometriрани su, a duljine pojedinih linija u milimetrima predstavljaju veličinu izmjenjenog zacrnenja. Budući da je položaj pojedinih linija isti kod svake od spomenutih smjesa, mogla su se četiri baždarna dijagrama spojiti u jedan jedini, kakav prikazuje slika 1. Zacrnenja, koja odgovaraju pojedinih smjesama, prikazana su na istim linijama različitim simbolima. Vidimo, da je razlika u intenzitetu zacrnenja kod spomenutih smjesa znatna, t. j. pojedini simboli na linijama dovoljno su međusobno razmaknuti. Diferencija koncentracija od $\pm 5\%$ stvara još uvijek primjetljivu razliku u intenzitetu

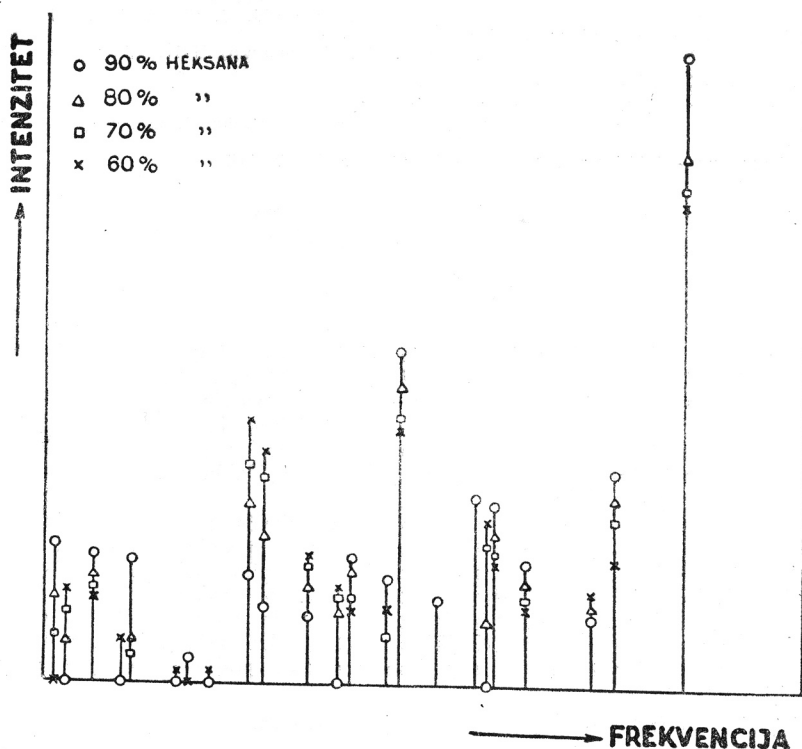
zacrnjenja. Prema tome pogreška ovakovih analiza manja je od $\pm 5\%$. U stanovitim povoljnim slučajevima može se pogreška smanjiti i na $\pm 2\%$.

Kod ovakovih analiza treba uvijek ukloniti fluorescenciju otopina, koje se analiziraju. Kod spomenutog sistema propilklorid-heksan fluorescencija je uklonjena dodatkom inhibitora, i to 0,1% nitrobenzola.

Raman-ova spektralna analiza kao analitička metoda dala je već mnoge praktične rezultate. Ta se metoda n. pr. s naročito dobrim uspjehom primjenjuje kod analiza sintetskih benzina, a i svugdje drugdje gdje ostale fizikalne metode zakazuju.



Sl. 1. Baždarni spektar za sistem tehn. propilklorid-heksan (prema O. Theimer-u)



Sl. 2. Mikrototometerski dijagram jednog dijela Raman-ova spektra od smjese: H_2O 72, HNO_3 17, $HClO_4$ 11 molarnih %. Frekvencije perkloratnog jona 935 cm^{-1} dobivene sa $Hg\ 4377\text{ Å}$, mogu se vidjeti kod x (prema D. J. Millen).

Donosimo jedan primjer određivanja stupnja disocijacije na temelju Raman-ova spektra. Pomoću Raman-ova spektra odredili su Halberstadt, Hughes i Ingold (loc. cit.) stupanj disocijacije pojedinih komponenata u smjesi H_2O , 72; HNO_3 , 17; HClO_4 11 molarnih %, koju su smjesu autori upotrebljavali za nitriranje. Raman-ov spektar je pokazao, da je perklorna kiselina potpuno jonizirana. Spektar perklornog jona jasno je izražen, kao što se to vidi na sl. 2; čak i difuzna linija kod 1115 cm^{-1} može se dobro uočiti. Naprotiv karakteristični spektar molekule perklorne kiseline ne može se uopće zapaziti. S druge pak strane spektar molekule dušične kiseline veoma je izrazit, dok je spektar nitratnog jona veoma slab. Mjerenja intenziteta pojedinih linija pokazala su, da je samo 4% sveukupne dušične kiseline u obliku nitratnog jona.

c) *Ispitivanja kristalne strukture*. Teorija u vezi ispitivanja strukture kristala još je u razvitku. Do danas su izvršena detaljna ispitivanja spektara velikog broja kristala i to: dijamanta, natrijeva klorida, magnezijeva oksida, aluminijska trioksida, topaza, kalcita, amonijeva klorida, kalijeva bromida, litijeva i natrijeva fluorida, oksalata, silvita, alkalnih sulfata, benzola i difenilbenzola.

Ispitivana je također i promjena u Raman-ovom spektru na kristalima kod različitih temperatura.

U najnovije vrijeme Raman-ova spektrografija doživjela je principijski instrumentalni razvoj uvođenjem fotoelektričnog spektrografa, gdje je fotografska ploča zamijenjena fotostancom. Rukovnje ovakvim aparatom znatno je pojednostavnjeno, no točnost mjerenja ističe se, da nije za sada povećana.

LITERATURA

- W. G. Braun i M. R. Fenske, Anal. Chem., 22 (1950) 11. Radnja sadrži 101 literaturni podatak, što predstavlja svu najvažniju literaturu o Raman-ovom spektru.
 E. S. Halberstadt, E. D. Hughes i C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1950, 2442.
 O. Theimer, Österr. Chem. Z., 4 (1949) 72.
 I. R. Naves, A. V. Grampoleff i P. Bachmann, Helv. Chim. Acta, 30 (1947) 1590.
 R. S. Krishnan, Nature, 160 (1947) 711.
 N. Wright i W. Lee, Nature, 139 (1937) 551.
 R. Kremann, Physikalische Eigenschaften u. chemische Konstitution, Dresden u. Leipzig 1943.
 Hollemann-Wiberg, Anorganische Chemie, Berlin 1945.

Nova nalazišta nafte

PER GUSTAVSON

1. *Alberta (Kanada)*. U Kanadi se proizvodnja nafte od g. 1947. do danas potrostručila. Ovaj veliki skok u proizvodnji se ima zahvaliti nalazištima, koja su se nakon 25-godišnjih bezuspješnih istražnih radova pronašla u provinciji Alberta. Izgleda, da se ovdje radi o najvećem nalazištu nafte na američkom kontinentu, budući da postoji vjerojatnost, da se naftonosno područje proteže na površini od 800.000 kvadratnih milja. Provincija Alberta je 23 puta veća od Velike Britanije, a nastanjena je samo sa 900.000 stanovnika.

Nalazište Redwater se već godinu dana nakon otkrića (g. 1948.) eksploatira. Pomoću 209 bušotina Rezerve tog nalazišta se oprezno procjenjuju na 90.000.000 m³ nafte. G. 1949. otkrilo se ogromno nalazište Golden Spike, u kojemu naftonosni slojevi imaju debljinu od 165 m. Nešto se kasnije otkrilo i nalazište sličnih razmjera u Settler-području. Čak i na krajnjem sjeveru provincije, na rijeci Peace, pronašla se nafta. Time su međutim učinjeni tek prvi koraci u otkrivanju nafte u ovom »novom Texasu«. Intenzivnost bušenja se iz godine u godinu podvostručuje, te je g. 1949. dostigla 1.000.000 m.

Proizvodnja nafte kretala se u Alberti kako slijedi:

1947.	— 1.000.000 m ³
1948.	— 1.650.000 m ³
1949.	— 3.000.000 m ³

Računa se, da će se iz ovih bogatih nalazišta u najkraće vrijeme moći pokriti potrebe Kanade na nafti (u vrijednosti od 300 milijuna dolara godišnje) i da se zatim imaju očekivati znatni izvozni viškovi.

Rezerve nafte u provinciji Alberta procjenjuju se sada na 300.000.000 m³ a očekuje se da će uskoro narasti na 750.000.000 m³. Rezerve Texasa se cijene na 500.000.000 m³, a moguće rezerve SAD na 15.000.000.000 m³. Ovo se ogromno bogatstvo u Kanadi za sada ne može iskorištavati, jer manjkaju transportna sredstva (cjevovodi) i rafinerijski kapaciteti. Stoga se sada nalazi u izgradnji pipe-line od 20" koji će naftu iz Alberta preko 1150 milja dopremiti do Lake Superior-a u Wisconsin-u. Odatle bi se nafta otpremala tankerima do velikih rafinerija na istoku Kanade odn. SAD. Izgleda naime, da će kanadska nafta u sjevernim krajevima SAD moći konkurirati nafti iz Texasa, ako joj cijena na nalazištu ne iznosi više od 2 dolara po barelu pribrojiv 10½ centi po barelu za transportne troškove i uvoznu carinu u SAD.

Značenje provincije Alberta se može pravo uočiti, ako se uz ovo ogromno bogatstvo na nafti dodaju još i ostala rudna blaga. U Alberti se nalaze 30 000 kvadratnih milja uljnih pijesaka (rezerve ulja: 50.000.000 m³), zatim nalazišta zemnoga plina s procijenjenom zalihom od 100 000.000.000 m³ i konačno rezerve ugljena (smeđi i kameni ugljen), koje s 46.000 × 10⁶ tona predstavljaju 15% svjetskih rezervi.

Prema ovim se brojkama može zaključiti, da će se Alberta uskoro razviti u veliki svjetski centar energije i industrije.

2. *Njemačka.* Za evropske prilike značajan razvoj pokazuje proizvodnja nafte u Zapadnoj Njemačkoj. Dok se proizvodnja nafte do g. 1930. nije nikada digla iznad 150.000 t na godinu, dotle se otkrivanjem novih nalazišta oko Hannovera i u Emslandu na nizozemskoj granici (od g. 1945. dalje) proizvodnja nafte znatno povećavala. Ona je g. 1940. prešla količinu od 1.000.000 t. Kasnije se uslijed ratnih prilika spustila na 550.000 t (1945.), no g. 1949. je opet narasla na 840.000 t, a za g. 1950. se ponovno prekoračila granica od 1.000.000 t. Za god. 1952. očekuje se proizvodnja od 1.800.000 t, a za g. 1954. 2 250.000 t. Ove brojke pokazuju, da je Njemačka ušla u red znatnijih proizvađača nafte, i da se u Evropi iza Rumunjske i Austrije nalazi na trećem mjestu. Za g. 1952. očekuje se, da će se u zapadnoj Njemačkoj proizvoditi 50% od rumunjske proizvodnje i 2 puta više nego u Austriji. Danas poznate sigurne i vjerojatne zalihe cijene se na 38.000.000 t.

3. *Srednji istok.* U zemljama Srednjeg istoka: Iran, Irak, Saudi-Arabija, poznata su nalazišta nafte već više desetaka godina. Nafta iz Irana (Perzija) već je za prvog svjetskog rata bacala svoju sjenu na svjetsku politiku, a i danas se opet nalazi u centru političkih nategnutosti. No tek nova nalazišta u Koveitu, El Katr-u i na otoku Bahreinu pobudila su pravu senzaciju u industriji nafte. Produkcija u tim područjima popela se za 10 godina od 16 na 56 milijuna tona, a za g. 1951. očekuje se 70 milijuna tona. Potreba Srednjega istoka na naftinim produktima iznosi svega 7 milijuna tona. Ogromni višak nafte, koji preostaje, pobuđuje veliko zanimanje svjetskih sila, naročito Engleske, SAD i SSSR, čiji se interesi ovdje ukrštavaju. Srednji se Istok danas može smatrati (uz Venezuelu) glavnim izvorom viška nafte za one zemlje, koje same ne raspolažu dovoljnim zalihama nafte. To naročito vrijedi za Evropu, koja je po geografskom položaju najbliži potrošač nafte sa Srednjeg Istoka.

Važnost nafte sa Srednjeg Istoka ne leži samo u tome, što ona gotovo u cijelosti stoji na raspolaganje za izvoz, već i u jednostavnoj eksploataciji: pojedine bušotine daju do 1400 t nafte dnevno, a godišnji prosjek iznosi oko 250.000 t po bušotini) i u ogromnim rezervama, koje se već danas mogu smatrati najvećim u svijetu.

Svjetske rezerve nafte u milijardama tona su sljedeće:

Sjeverna Amerika i Mexiko	4,1 = 37 %
Srednja i Južna Amerika	1,5 = 14 2%
SSSR i ostali	1,0 = 11,8%
Srednji Istok	4,1 = 37 %

Od toga:

Iran	1,176
Saudi-Arabija i Bahrein	1,168
Irak	0 920
Koveit	0,673
El Katr	0,160

Nafta sa Srednjeg Istoka još je uvijek najvećim dijelom pod uticajem Engleza (Iran i djelomično Irak i Koveit). Na Bahreinu i u Saudi-Arabiji prevladavaju Amerikanci, koji sudjeluju i u koncesijama u Koveitu. U Iraku sudjeluju s jednakim dijelovima interesi Engleske, Amerike, Francuske i Nizozemske.

Izvanredno povoljni uslovi eksploatacije nafte na Srednjem Istoku omogućavaju nafti iz tih krajeva, da unatoč ogromnog transporta konkurira američkoj nafti u Sjedinjenim Državama, (cijena cif New York 2,805 dolara po barelu). Ova je cijena znatno opterećena daćama, koje se moraju plaćati za prolaz kroz Sueski kanal (1,12 dolara po toni). Unatoč toga je od ukupnog transporta, koji je g. 1948. prošao kroz Kanal (gotovo 50 milijuna netoregistrarskih tona), 57% otpalo na naftu. Da bi se izbjeglo ovim troškovima, započela se izgradnja novih cjevovoda za naftu, koji bi uz postojeće (Kirkuk-Haifa, 1000 km, i Kirkuk-Tripoli, 850 km) naftu dopremali na obale Sredozemnog mora. Postojeći kapacitet cjevovoda (2 milijuna t godišnje) ne dostaje ni za otpremanje iračke proizvodnje nafte iz Kirkuka (3—4 milijuna t godišnje). Izgradnjom paralelnih cjevovoda povećat će se kapacitet ovih pipe-line-a na 12—14 milijuna t na godinu. Time će se omogućiti i intenzivnija eksploatacija nafte u Iraku. Kapaciteti proizvodnje nafte na Srednjem Istoku bili su do sada jedino ograničeni kapacitetom transportnih sredstava.

U izgradnji se nadalje nalazi ogromni vod od Abadana na sjeveru Perzijskog Zaljeva do Tartusa (sjeverno od Tripoli-a). Ovaj vod — promjera 85—90 cm i dužine 1800 km — imat će kapacitet od 25 milijuna tona nafte godišnje (iz Irana i Koveita).

Uz postojeću najveću rafineriju na svijetu u Abadanu i uz rafineriju u Haifi predviđa se izgradnja novih velikih rafinerija (Tartus, Ras Tanura).

Drugi veliki vod (1700 km) treba da veže El Katr i Bahrein sa Sredozemljem (10 km južno od Sidona u Libanonu).

Troškovi za izgradnju ovih vodova iznosit će 130 odn. 105 milijuna dolara. Ukupne investicije, koje se za sada predviđaju za industriju nafte na Srednjem istoku, dostižu:

za rafinerije	60 milijuna dolara
za cjevovode	235 " "
za otvaranje nalazišta	1010 " "
ukupno:	1305 milijuna dolara.

Interesantno je usporediti proizvodne troškove za naftu sa Srednjeg Istoka cif New-York, i to za alternative

	a) brodom kroz Sueski kanal	b) cjevovodom do Sidona, dalje brodom
Trošak proizvodnje	0,20	0,20
Porez Saudi-Arabiji	0,23	0,23
Dobit	0,87	0,87
Podvoz Ras Tanura — New-York	1,53	—
Prolaz kroz Kanal	0,16	—
Tovarni troškovi	0,03	0,03
Uvozna carina SAD	0,105	0,105
Transport cjevovodom do Sidona	—	0,30
Podvoz Sidon—New-York	—	1,04
Ukupno dolara po barelu (= 158,89 l)	3,125	2,775

Porezi, koje inostrana poduzeća plaćaju zemljama Srednjeg Istoka za eksploataciju nafte, veoma su visoki, te iznose predvidivo samo za Saudi-Arabiju (sa strane Arabian-American Oil Co.) do kraja ovog stoljeća 5 milijarda dolara.

Tiskarske boje u prahu

I. JERMAN

Ogroman razvitak američke tehnike dao je podstreka i evropskim zemljama, da u svoje industrije uvedu savršenije metode i da obogate gotovo sve proizvodne grane najnovijim tekovinama civilizacije. Jedna od rijetkih industrijskih grana, ne samo u našoj zemlji, nego i u svim evropskim zemljama, koja se još uvijek služi klasičnim postupcima u proizvodnji je grafička industrija, a s njome u vezi i industrija tiskarskih boja. Glavni se uzrok toj činjenici ne smije tražiti toliko u nezrelosti te industrije, koliko u specifičnim uvjetima njezinog rada na evropskom kontinentu.

Grafička industrija SAD radi u tiražama od 2—3 milijuna primjeraka, tako da su mnoge štamparije zaposlene kroz cijelu godinu sa svega dva do tri različita zadatka. Zbog toga je moguće, da se primijeni najmoderniji uređaj i najprikladniji materijal i da se amortizira kroz vrlo kratko vrijeme. Time se može protumačiti uspješna primjena specijalnih tiskarskih boja i crnila kao što su: thermosetting inks, hot wax inks, steamset inks, cold set inks, a u najnovije vrijeme svijetleće boje i mirisave boje. Sve veću primjenu nalazi također vrlo interesantan postupak bimetalnog prenosa pomoću elektrolize, koji se upotrebljava u ofsetnoj tehnici. Svi gore navedeni postupci nisu mogli u Evropi zahvatiti dubljeg korijena, jer su za manje naklade, uobičajene za naše prilike, neekonomični.

Osim spomenutog elektrolitičkog postupka pojavio se u tiskarskoj tehnici još jedan koji se služi pojavama električnosti. Taj postupak, poznat pod imenom kseroprint (xeros = suh), iako se još djelomično nalazi u fazi eksperimentiranja, obećaje da će u budućnosti postati važnim faktorom tiskarske tehnike primjenljivim i za manje tiraže. Već samim se nazivom ističe, da tiskarska boja za kseroprint ne predstavlja ni otopinu ni suspenziju u tekućem mediju nego suhi prah. Eliminiranjem veziva odriče se snaga kohezije i adhezije, kojima se udovoljavao osnovnim zahtjevima traženim od tiskarskih boja t. j.: 1) jednoličnoj raspodjeli boje na slici tiskarske forme, 2) jednoličnom prenosu sa slike tiskarske forme na tiskarsku podlogu i 3) stabilnom vezivanju boje na tiskarskoj podlozi. Jasno je da i kseroprint mora ispuniti te zahtjeve, a to polučuje služeći se električkim pojavama.

Na metalnu ploču, najčešće iz cinka, nanese se pomoću jednog od uobičajenih fotomehaničkih postupaka tiskarska slika iz materijala sa svojstvima električkog izolatora (na pr. polivinilalkohol). Tiskarska forma predstavlja prema tome glatku ploču kao kod ofsetnog načina tiska. Sam proces tiskanja odvija se dalje na slijedeći način.

Tiskarska forma, koja je spojena sa zemljom, prolazi u udaljenosti od otprilike 1 cm kraj jedne ili više žica promjera 0,1 mm nabijenih na 4.000 do 10.000 V. Elektroni, koji izviru iz žica prolaze kroz metalnu ploču, ali se zadržavaju na izoliranoj tiskarskoj slici koja ostane električki nabijena. Nakon toga se tiskarska forma posipa prahom za štampanje koji je sastavljen iz smjese dviju tvari. Čestice jedne od tih sastojina su fino, a druge grubo granulirane. Kod pripreme te smjese dolazi uslijed miješanja do međusobnog trenja čestica pa obe tvari prime stanoviti električki naboj protivnog predznaka. Ovi različiti naboji uzrokuju sa svoje strane atrakcione sile tako da fino dispergirana tvar obavije krupnozrnate čestice. Kod primjene treba uvijek izabrati takvu smjesu, da naboj sitnih čestica bude protivnog predznaka od naboja tiskarske slike. U tom se slučaju postizava, da fini prah prijanja na tiskarsku sliku, dok se krupnozrnati dio smjese osipa s tiskarske forme.

Ovakvo preparirana tiskarska forma, čija je slika sada pokrivena prahom za štampanje, stavi se u kontakt s tiskarskom podlogom te u tom stanju ponovo provede kraj nabijenih žica. U toj fazi postupka mora naboj žica biti manji nego kod nabijanja, jer se u protivnom slučaju ne bi postiglo odljepljivanje praha za štampanje s tiskarske forme i njegovo pričvrćanje na tiskarsku podlogu. Naravno da tiskarski prah ostaje vezan s površinom tiskarske podloge samo tako dugo dok traju električke sile pa je zbog toga potrebno provesti definitivno fiksiranje, kako bi se dobila trajna reprodukcija. To se vrši pomoću zagrijavanja na temperaturu nešto nižu od temperature taljenja praha za štampanje te naknadnim ohlađivanjem.

Postavlja se pitanje: zašto je potrebno, da prah za štampanje bude smjesa dviju tvari? Uzrok leži u tome, što se mora spriječiti, da prah, iako je električki nabi-

jen, ne zaostaje na čistoj metalnoj ploči, već samo na tiskarskoj slici. To se postiže time da čestice, koje imaju istovrsni naboj kao i tiskarska slika padaju na metalnu ploču, ali se radi svoje težine na njoj ne zadržavaju. Zbog toga moraju biti čestice, koje zapravo predstavljaju prah za štampanje, fino dispergirane (veličina zrna 1—3 mikrona), dok su čestice praha za prijenos grubozrnate (veličina zrna oko 300 mikrona).

Iz gornjeg prikaza same tehnike tiskanja mogu se donijeti zaključci o svojstvima, koja mora posjedovati prah za štampanje. U prvom redu se mora dati usitniti na određenu finoću (1—3 mikrona). Temperatura tališta mora biti viša od temperature čovječjeg tijela, ali niža od temperature, koja uzrokuje promjene tiskarske podloge (karbonizacija papira i sl.). Specifična toplina i toplina taljenja moraju biti što manje. Osim toga mora prah za štampanje biti raspoloživ u svim bojama kako bi bilo omogućeno štampanje u bojama.

Prah za prenos mora imati takva svojstva, da će trenjem s prahom za štampanje izazvati takav električki naboj, koji će s jedne strane spriječiti prijanjanje na čistu metalnu ploču tiskarske forme, ali će s druge strane omogućiti prijanjanje na tiskarsku sliku. Taj problem zadire u područje elektriciteta trenja, koje još uvijek nije potpuno istraženo, što naročito otežava istraživačke radove na ovom inače vrlo interesantnom novom postupku tiskarske tehnike.

LITERATURA

A. Petre: Quelques considérations sur l'industrie des encres d'imprimerie aux Etats-Unis (Chim. peintures 13, p. 416, octobre 1950).

O. A. Guinau: Les poudres à imprimer et les poudres de transmission pour la Xéroprint (Chim. peintures 13, p. 380, septembre 1950).

Sušenje ličilačkih proizvoda infra-crvenim zrakama

A. JOHANIDES

Prednosti sušenja infra-crvenim zrakama, pred do sada uobičajenim sušenjem u peći, nisu samo u pogledu veće čistoće u radu i boljeg rukovođenja sušenja, nego se i znatno skraćuje vrijeme sušenja, što je od naročite važnosti.

Radi boljeg razumijevanja upotrebe infra-crvenih zraka u industrijama, potrebno je objasniti neke pojmove, koji su od bitne važnosti u tehnici postavljanja uređaja sa infra-crvenim zrakama i pravilnog funkcioniranja takvog uređaja.

Izvor infra crvenoga svijetla daje energiju zračenja, koju obasjani predmeti najprije apsorbiraju, a zatim je pretvore u molekularnu energiju, dakle u toplinu. Energija zračenja služi tako za zagrijavanje obasjanog predmeta. Ako se na pr. neki predmet treba sušiti kod 160°C, to mu se mora privesti određena količina energije, da bi se zagrijavao na tu temperaturu. Količina energije, koju treba privesti, ovisi o količini suhe tvari po satu sušenja, o specifičnoj toplini te tvari i povišenja temperature u °C.

Energija, koju treba privesti izražava se Kcal/sat, a jednaka je:

$$E = K_{tv} \times c \times t_r,$$

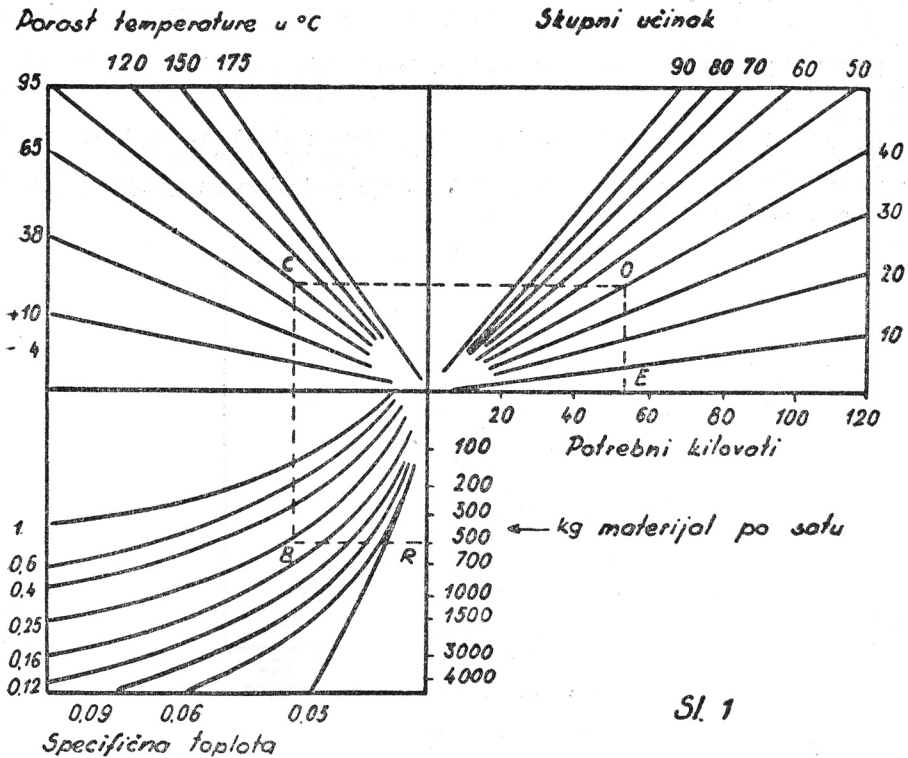
gdje znači $E = \text{Kcal/sat}$, $K_{tv} = \text{količina tvari, koju treba osušiti za 1 sat}$ a izražena je u kg/sat, $c = \text{specifična toplina toga materijala}$ i $t_r = \text{razlika između temperature sušenja i temperature prostorije, u kojoj se vrši sušenje}$.

Nadalje je kod sušenja potrebna određena količina energije za isparavanje organskih otapala, koji su sastavni dio lakova odnosno boja. Moraju se dakle i otapala zagrijati na temperaturu isparavanja, pa prema tome treba privesti i onu energiju, koja je zato potrebna.

Označimo li isparene kilograme otapala po satu sa O_t , a toplinu isparavanja sa T_{isp} dobivamo, da je energija isparavanja E_{isp} (izražena u Kcal po satu) jednaka:

$$E_{isp} = O_t \times T_{isp}$$

Radi pojednostavljenja izradio je Howard Haynes grafički prikaz, iz kojega možemo viditi, koja je količina električne energije potrebna za proces sušenja (vidi sliku 1.)



Sl. 1

Radi boljeg razumijevanja navesti ćemo jedan primjer:

Treba osušiti za 1 sat 500 kg nekog materijala, koji ima specifičnu toplinu 0.25. Temperatura sušenja treba biti 115°C. Temperatura prostorije, u kojoj se vrši sušenje, iznosi 20°C. Stupanj iskorišćenja električne energije toga postrojenja je 40% (korisni efekt). Pita se, koliko je potrebno kilovata? Za rješenje ovoga zadatka poslužiti ćemo se sa tabelom u slici br. 1.

Povućemo najprije vodoravni pravac od brojke 500 (500 kg materije) do točke B, koja je ovisna o specifičnoj toplini materijala. Točka B se prema tome nalazi na onoj liniji, koja odgovara specifičnoj toplini dotičnog materijala. U ovom slučaju specifična toplina iznosi 0,25. Nadalje se povuče od točke B okomiti pravac do točke C. Ta odgovara povišenju temperature do one, kod koje se taj predmet suši. Kod toga treba napomenuti, da se pod povišenjem temperature podrazumijeva razlika između temperature sušenja i temperature prostorije, u kojoj se vrši sušenje. U konkretnom slučaju ona iznosi 95°C (115°—20°C). Kako se međutim jedan dio energije troši na refleksiju, isijavanje i t. d., pa uslijed toga nastanu izvišni gubici na energiji, mora se poznavati i korisni efekt samoga postrojenja t. j. stupanj mogućnosti iskorišćenja električne energije. Taj se stupanj izražava u % iskorišćenja, a iznosi u ovom slučaju 40%.

Znači, da treba da povučemo vodoravni pravac do točke O. Odatle spustimo okomiti pravac do točke E, koja nam označuje električnu energiju (u kilovatima) potrebnu, da bi se 500 kg gore navedenog materijala osušilo.

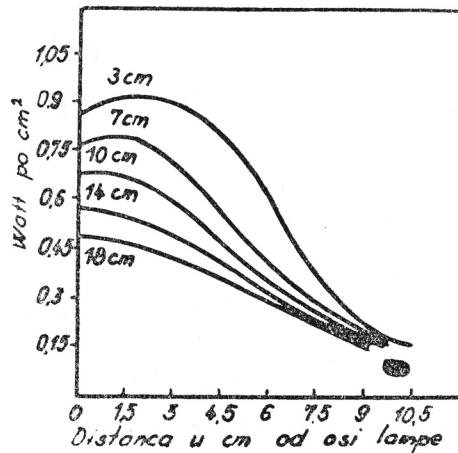
U bilansi energije ne treba zanemariti ni učinak infra-crvenih žarulja. Taj je ovisan o mnogim faktorima, kao na pr. o napetosti struje. Kod povećane napetosti

može se izaći i sa manjim brojem žarulja, a osim toga se povećanom napetosti glavni dio zračenja pomiče od infra-crvenog spektra prema vidljivome dijelu. Nadalje igra veliku ulogu i stupanj prolaza infra-crvenih zraka kroz staklo žarulje, moć refleksije žarulje odnosno njezinog sjenila i sl.

U svemu se može računati, da se 50—70% upotrebljene električne energije može iskoristiti kao energija zračenja.

Daljnji faktor, koji treba uzeti u obzir, je udaljenost obasjane površine od žarulje. Kako je poznato, intenzitet zračenja po cm^2 opada sa kvadratom udaljenosti žarulje od obasjane površine.

Na slici 2. može se vidjeti zavisnost intenziteta zračenja po cm^2 na površini, koja leži pravokutno prema osovini žarulje jakosti 250 W (R 40). Iz krivulje može se zaključiti, da je intenzitet zračenja to jednoličnije podijeljen na obasjanoj površini, što je veća udaljenost žarulja.



Sl. 2

Potrebno je napomenuti, da je radna temperatura ovisna i o apsorpciji infra-crvenih zraka sa strane boje, kojom je ličen dotični predmet. Sposobnost apsorpcije kod različitih boja opada ovim redom: crna, zelena, plava, crvena, bijela. Pod jednakim radnim uslovima nakon obasjavanja sa infra-crvenim zrakama kroz 10 minuta kod crne boje, postizava se radna temperatura od 170°C , kod zelenih 162°C , a kod bijelih 137°C . Crni naliči apsorbiraju daleko najveći dio zračenja i zagrijavaju se tako najbrže, dok naprotiv bijeli naliči reflektiraju najviše svijetla.

Za određivanje potrebne energije za sušenje laka po 1 cm^2 možemo se služiti H. Haynesovim grafičkim prikazom prema slici 3.

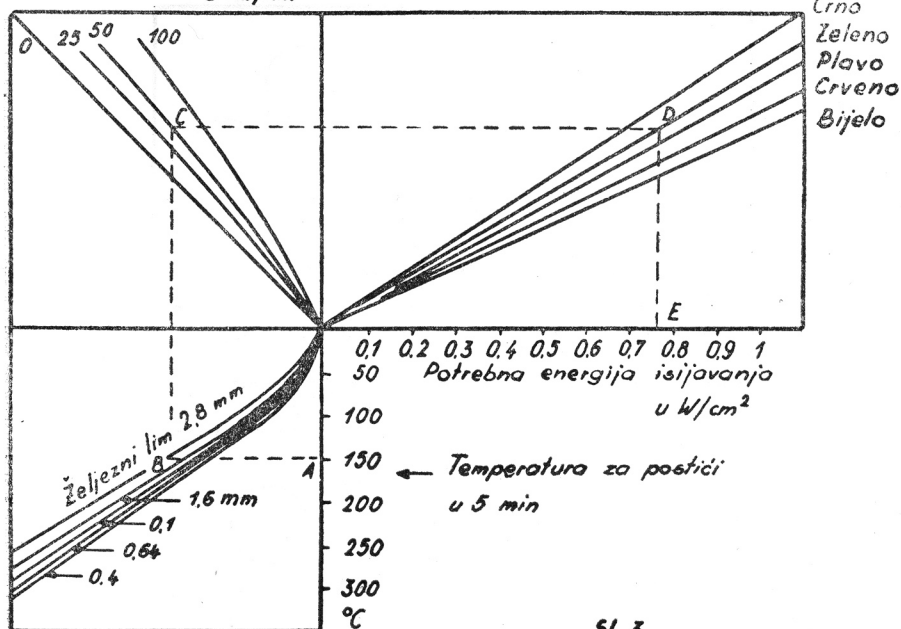
Radna temperatura A, koja iznosi na pr. 150°C , mora da se postigne unutar 5 minuta. Od točke A povuče se vodoravni pravac do točke B. Ona leži na liniji, koja prikazuje određenu debljinu metalnoga lima. U konkretnom slučaju radi se o željeznom limu debljine 2,8 mm. Odatle se povuče okomiti pravac do linije, koja pokazuje brzinu strujanja zraka u m/min . U ovom slučaju kod točke C iznosi to strujanje 50 m u minuti. Zatim se povuče vodoravni pravac do točke D, koja je vezana uz liniju boje naliča. U ovom slučaju je to zelena boja. Od točke D spustimo okomiti pravac do točke E, koja označava potrebnu energiju zračenja po cm^2 (u konkretnom slučaju $0,77 \text{ po cm}^2$).

Posmatrano sa stanovišta tehnike osvjetljenja najpovoljnije je, ako je izvor svjetlosti u obliku točke. Ipak se u praksi ne može postići konstrukcija žarulja, koja bi odgovarala tome idealu, već joj se možemo samo približiti.

U slici 2. prikazana je ovisnost gustoće zračenja od udaljenosti žarulje. Kod male se udaljenosti vidi točno, kako maksimum podijeljenosti energije ne leži di-

rektno na osovini žarulje, nego desno i lijevo od nje. Istom kod veće udaljenosti leži maksimum direktno ispod žarulje. Kako se u praksi radi sa kontinuiranim pogonom, ne igra taj faktor gotovo nikakvu ulogu, jer se tvar, koja se suši, polako kreće mimo žarulja. Kod rotacionog pogona može ovo nejednoliko osvjetljavanje ipak dovesti do mjestimičnih pregrijavanja.

Brzina strujanja zraka (26°C)
u m/min



Sl. 3

Podaci o ispravnoj temperaturi postizavaju se pomoću termoelemenata. Termoelement se stavi u doticaj sa dotičnim materijalom i poveže se sa milivoltmetrom. Napetost koja se pokaže, može se zatim preračunati na odgovarajuću temperaturu.

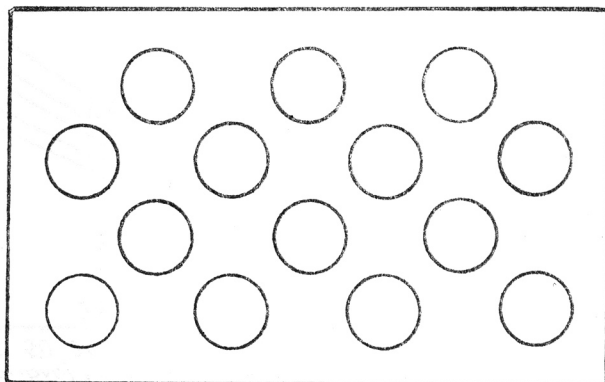
Za svjetlosno-energetska mjerenja upotrebljavaju se fotostanice, koje su vezane sa galvanometrom. On se može tako baždariti, da se očitavanje intenziteta svijetla može odmah izvršiti u cm^2 .

Infra-crvene zrake se ponašaju slično kao i zrake vidljivoga svijetla t. j. one se lome i reflektiraju po istim zakonima. Kako infra-crvene zrake zrače zajedno sa vidljivim dijelom spektra, postoji mogućnost ustanovljivanja stupnja obasjavanja predmeta, koji se suši.

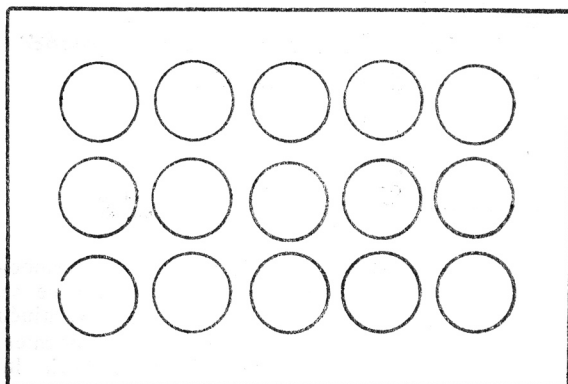
U slučaju, da je jedan dio predmeta pokriven sjenom, ne postizava se jednako-mjerno sušenje. Zato se mora broj i postavljanje žarulja tako udesiti, da se nigdje ne dobiva sjena.

Položaj i red infra-crvenih žarulja može se po volji udesiti. Što su žarulje bliže poredane, to je i veći intenzitet zračenja, ali i neravnomjerniji. Povećanje udaljenosti između žarulja i površine sušenja kao i međusobno smanjenje udaljenosti između samih žarulja dovodi do obrnutih odnosa, dakle do jednolične porazdjeljenosti energije. Između obih ekstremnih odnosa mora se birati povoljna sredina. U svemu variraju udaljenosti između žarulja i površine sušenja cca 15 i 35 cm. Ako se želi postići najveća i najravnomjernija zračenja energije, postave se žarulje u red, kako je navedeno u slici 4. Može se upotrebiti i razmještanje žarulja, kako je prikazano u slici 5.

Kod postavljanja peći za sušenje infra-crvenim zrakama mora biti odmah na početku jasno, želi li se raditi kontinuirano ili stacionarno. Obje ove metode rada imaju svojih prednosti. Radi li se o sušenju velikih količina proizvoda, koji dolaze iz produkcije i trebaju biti osušeni, bolji je kontinuiran način. Često je u takvom slučaju povoljno graditi peć u obliku tunela, na čijim su zidovima i stropu pričvršćene ultracrvene žarulje. Predmeti, koji su određeni za sušenje, dovode se u peć određenom brzinom pomoću nekog transportnog uređaja (na pr. beskonačne vrpce). Dužina takve



Sl. 4: Medjusobni razmještaj lampi



Sl. 5: Pravokutni razmještaj lampi

peći ovisna je o brzini sušenja dotičnog naliča i o brzini transporta materijala za sušenje. Nadalje može se postići promjena radnih uslova i upotrebom žarulja sa različitim brojem Watta. Kod isparivanja hlapivih i zapaljivih organskih otapala preporučuje se ugraditi u peć i uređaj za odsisavanje para. Peći, koje stalno rade, mogu se graditi u obliku komora, jer imaju prednosti u pogledu bolje izolacije toplinske energije, pa se prema tome mogu brže postići više temperature. Preporučuje se osim toga, da se za vrijeme transporta predmeta u peć žarulje zaštite čeličnom mrežom.

Novost kod infra-crvenih peći je automatsko iskapčanje u slučaju, da transportni uređaj iznenada zataji. Time se spriječava pregrijavanje i spaljivanje površine laka.

Kod instalacije peći treba nadalje paziti na to, da se upotrebi samo takav materijal, koji može izdržati te temperature. Prema tome treba odabrati i takve izolacije, legure za lotanje i t. d.

Iznosi se tabela radi upoređivanja vremena sušenja pojedinih vrsta lakova i boja

Nalič	Sastav	Upotreba	Sušenje	
			u peći	sa infra-crvenim zrakama
Mat sivo maslinasti	Gliceril ftalat	Za dijelove automobila	60 min. kod 120°C	4,5 min.
Cinkov kromat	Gliceril ftalat	Za zaštitu aluminija i čelika	90 min. kod 70°C	20—90 sek.
Crni	Bitumen	Za unutarnje naliče za bombe i mine	30 min. kod 82°C	4,5 min.
Za maskiranje	Nitroceluloza	Za maskiranje	15 min. kod 80°C	30—40 sek.
Zaštitni	Glicerilftalat	Za vozila	60 min. kod 82°C	4,5 min.

Dobitak u vremenu uslijed upotrebe infra crvenih zraka je općenito veoma velik. Vrijeme sušenja u infra-crvenim pećima iznosi cca 1/5 do 1/20 od vremena, koje je potrebno za sušenje u peći.

LITERATURA

Farbe, Lacke, Anstrichstoffe, Bd. VI (1950).

Dehidriranje pod tlakom vodika

Dehidriranjem se pod tlakom vodika nafteni i parafini iz benzinskih frakcija aromatiziraju. U Americi se ove reakcije provode u hydroforming — i u platforming — postupku, kod čega se katalitičkim krakovanjem pod tlakom vodika popravljaju oktanski broj destilacionih benzina. Kod hydroforming-postupka se sirovina kod 480—540°C i kod tlaka od 5—15 at (parcijalni tlak vodika: 3—10 at) dehidrira u prisutstvu katalizatora na bazi aktivirane gline sa 6—12% molibdenske kiseline. Na katalizatoru se nakon 8—16 sati rada taloži toliko koksa, da se on mora regenerirati ispaljivanjem kod maksimalno 550°C. U Njemačkoj se za iste svrhe isprva upotrebljavao katalizator, koji je bio poznat iz industrije hidriranja (sulfidi niklja i volframa). S ovim se katalizatorom ne mogu aromatizirati parafini, a uslovi reakcije ne dozvoljavaju većih varijacija (parcijalni tlak vodika 40—50 at, mali postoci konverzije i t. d.). Ako se ovi uslovi mijenjaju, dolazi do gubitaka radi stvaranja plinova i aktivnosti katalizatora brzo se smanjuje. Prelazom na katalizatore, kao što su se upotrebljavali u SAD, uspjele je povećati kapacitet postrojenja, a kratke periode rada američkih postupaka, uspjele su se produljiti upotrebom viših parcijalnih tlakova vodika (10—30 at), tako da se aromati ne mogu razgraditi u koks i vodik. Tako je uspjele trajanje aktivnosti katalizatora produljiti na 40—200 sati.

Ovaj postupak nije samo interesantan radi mogućnosti popravljivanja svojstava loših destilacionih benzina, već i radi mogućnosti dobivanja čistih aromatskih ugljikovodika (benzol, toluol). Nadalje se ovim postupkom benzini mogu gotovo potpuno rafinirati i osloboditi spojeva s kisikom, sumporom i dušikom, te olefina, a da se istodobno vrijedni aromati hidriranjem ne pretvaraju u manje vrijedne naftene. Kod toga je interesantno, da se aktivnost katalizatora kod rafiniranja ne smanjuje tako brzo kao kod dehidriranja benzina. Razlog je očito taj, da se kod rafinacije ne stvaraju naslage koksa na katalizatoru, kao što je to slučaj kod dehidriranja. Rafinacija je u protivnosti prema dehidriranju skopčana s potroškom vodika. Ako se kod toga ne žele hidrirati olefini, treba umjesto s parcijalnim tlakom vodika od 20—25 at (300—450°) raditi s tlakom od 1,5—2 at (450—480°C).

U praksi se najprije provodi rafinacija s vodikom, a zatim se u posebnoj aparaturi vrši dehidriranje pod tlakom vodika. Ovoj vrsti rafinacije mogu se podvrga-

vati i razne druge sirovine (na pr. teže frakcije nafte, katrana i t. d.), koje se poslije mogu prenađivati hidriranjem u lakše frakcije.

Aktivnost katalizatora ovisi o vrsti gline, koja se upotrebljava i o postotku MoO_3 . Kod 60—80 g MoO_3 po litri katalizatora (u formi tableta) postižava se najveća aktivnost. Reakcijskoj komori se zbog endotermnog karaktera sirovine mora dovoditi 150—180 kcal po kg sirovine.

(H. Nonnenmacher, Brennstoff-Chem., 31 (1950) 138.)

P. GUSTAVSON

Poluindustrijsko postrojenje za dehidriranje butena

Nakon početka drugoga svjetskog rata našla se privreda USA pred hitnom potrebom, da prirodni kaučuk, koji više nije mogla dobavljati, zamijeni umjetnim kaučukom. U tu su svrhu bile potrebne velike količine butadiena. Kao ishodna sirovina dolazilo je u obzir samo zemno ulje, a najprikladnijim se činilo katalitičko dehidriranje butena, koji se dobiva iz nafte po Jersey-postupku. U zajednici s nekoliko poznatih koncerna, koji su stavili na raspolaganje potreban školovani personal, podignuto je u Baton Rouge-u postrojenje s kapacitetom od 10 tona dnevno.

Buten se dobivao po postupku krakovanja s »tekućimastim« (fluidiziranim) katalizatorom. Prije toga uspjele su u laboratoriju dobivanje dovoljno aktivnog katalizatora za dehidriranje butena. Taj je katalizator trebao odgovarati posebnim zahtjevima, a prije svega trebao je biti veoma malo osjetljiv prema vodenoj pari. Sastav reakcijskog plina bio je sljedeći: 80% n-butena, 3% izo-butena, 5% butana, 2 $\frac{1}{2}$ % butadiena, 8% propana i propilena, 2% pentana i ugljikovodika s višim vrelištem.

Postupak u glavnom teče ovako: predgrijani ugljikovodici zajedno s plinovima, koji se vraćaju iz kružnog toka, pomiješavaju se s pregrijanom vodenom parom i odvođe kroz jedan od postojećih reaktora. Reakcijski se plinovi s donje strane reaktora brzo ohlađuju vodom, da bi se izbjegli gubici butadiena uslijed termičkog raspadanja. Plinovi se još dalje ohlađuju vodom, i to škropljenjem u tornju za hlađenje. Dok je jedan reaktor za dehidriranje u pogonu, u drugom se katalizator regenerira vodenom parom. Svaki od tih perioda traje jedan sat. Pojedini se ventilima upravlja automatski, a isto tako i cijelim kružnim tokom. Za vrijeme dehidriranja poraste temperatura od 600°C (kod svježeg uložnog katalizatora) na 680°C (kad je katalizator već izgubio od svoje aktivnosti). Regeneriranje se vrši kod približno iste temperature. Posebne su se mjere poduzele, da se spriječe nagle promjene tlaka. Dehidriranje odvija se kod malog podtlaka, dok se kod regeneriranja tlak povišuje na 3 atm. Ohlađeni reakcijski plin komprimira se i frakcionira. C_4 -frakcija, koja sadržava 16—18% butadiena, dolazi u posebni uređaj za ekstrahiranje, gdje se ekstrahira u parnoj fazi s pomoću otopine bakrenog amonijevog acetata. Tu se odvaja butadien, dok se ostali plin vraća zajedno sa svježim plinom u proces.

(Ind. Eng. Chem., 41 (1949) 646.)

M. PINTAR

Reformiranje benzina po »platforming-postupku«

Među glavne zadatke industrije za preradu nafte spada dobivanje što većih iscrpaka benzina sa što višim oktanskim brojem. Prvi se zadatak danas gotovo potpuno ispunjava primjenjivanjem modernih postupaka za krakovanje i hidriranje. U pogledu kvalitete se oduvijek pojavljuju poteškoće s normalnim destilacionim benzinom i gazolnom iz zemnog plina, koji u pogledu oktanskog broja daleko zaostaju za polimerizacionim benzinom ili benzinom, koji se dobiva krakovanjem. Destilacioni benzin i gazolin predstavljaju 40—50% od ukupne proizvodnje benzina, i stoga se već odavna pokušavaju na razne načine poboljšati njihova motorna svojstva, napose oktanski broj, koji im se kreće između 50 i 85 (u ovisnosti o sirovini, iz koje se dobivaju). Treba naglasiti, da prvorazredni benzin danas mora imati oktanski broj od najmanje 85.

Oktanski broj destilacionih benzina i gazolina se može povisiti dodavanjem manjih količina tetraetilnog olova ili reformiranjem. Pod reformiranjem se razumijeva postupak, pomoću kojeg se tehnički manje stabilne molekule normalnoparafinskog benzina pretvaraju djelomično ili potpuno u stabilnije molekule (izoparafine i olefine). Ovo se postizava umjerenim zagrijavanjem i krakovanjem benzina. Pokazalo se međutim, da se ovim postupkom (reformiranjem) svojstva lakih frakcija benzina popravljaju u mnogo većoj mjeri od onih težih frakcija. Stoga se reformiranjem samo 70% utrošene sirovine mogu pretvoriti u benzin s visokim oktanskim brojem (do 90). Ako se reformirani benzin ne fracionira, t. j. ako se u njemu ostavljaju frakcije sa slabijim svojstvima, može se kvaliteta ipak djelomično popraviti primjenom visokooktanskog benzina, na pr. benzina koji se dobiva polimerizacijom plinovitih olefina, koji nastaju kao nusprodukt kod samog reformiranja. Na osnovu toga se razvio postupak, u kojemu se istodobno provodi krakovanje (reformiranje) i polimerizacija plinova, koji nastaju u toku samog procesa. Reakcija se provodi kod 570°C i 85 at, a olefinski plinovi se stalno recirkuliraju kroz reakcionu zonu. Plinoviti parafini, koji se u toku procesa također stvaraju u stanovitoj mjeri, odstranjuju se iz kružnog toka plinova. Ovaj je postupak poznat pod nazivom »polyforming«.

Svojstva destilacionih benzina i gazolina se mogu popraviti i novijim postupkom »hydroforming«. Po ovom se postupku benzin u atmosferi vodika (u odnosu 1:3) katalitički pretvara, i to tako, da se nafteni dehidriraju u aromate. Olefini se polimeriziraju i parafini se aromatiziraju. Zbog prisutstva vodika stvaraju se razmjerno male količine olefina. Veliku važnost je ovaj postupak dobio za vrijeme rata, jer se u reakcionim produktima otkrio znatan izvor toluola. Hidroformiranje se danas ne provodi toliko zbog dobivanja visokooktanskih benzina, koliko zbog dobivanja aromata. Postupak je u pogledu investicionih i proizvodnih troškova razmjerno skup, jer se zbog brzog zasmoljavanja katalizatora (molibdenov oksid) uvijek moraju izgraditi dvije paralelne jedinice, koje se izmjenično regeneriraju. Iscrpak benzina je po ovom postupku iz razumljivih razloga veći nego kod ostalih postupaka za reformiranje.

Najnoviji postupak — »platforming« — se služi katalizatorom na bazi platine za popravljivanje kvalitete benzina. Reakcija se provodi u tri uzastopna reaktora, u kojima se nalazi katalizator. Sirovina, iz koje su odstranjene sastojne, koje vriju ispod 70°C, ulazi u prvi reaktor, u kojemu se dodaje vodik pod tlakom od 50 at. Zatim se smjesa grije na potrebnu temperaturu, te prelazi u drugi reaktor, u kojemu se zadržava veoma kratko. Reakcija u trećem reaktoru je praktički izotermna. Produkti se zatim stabiliziraju i fracioniraju. Otpadni plinovi služe za grijanje reaktora.

U reaktorima se odigravaju slijedeći procesi:

1. Nafteni (cikloparafini), kojih u svim prirodnim benzinima ima u većim ili manjim količinama, pretvaraju se u aromate. Aromatizacija se pospješuje povisivanjem reakcione temperature; ovaj proces je endoterman i on se na platinskom katalizatoru odvija veoma brzo tako, da brzina cirkulacije na njega gotovo nema upliva. Kao nusprodukat nastaju po molu naftena 3 mola vodika. Kod povišenja tlaka se stoga smanjuje aromatizacija.

2. Parafinski se lanci lome (krakovanjem), ali tako, da se olefinski odlomak odmah hidrira u parafine. Među reakcionim produktima se stoga ne nalaze olefini. Zakoni ove vrsti krakovanja drukčiji su od onih kod običnog termičkog krakovanja. »Hidro-krakovanjem« na platinskom katalizatoru osim toga se dobivaju i izomerni produkti. Kod nižeg tlaka i duljeg trajanja reakcije heptan se na pr. pretvara u slijedeće produkte:

46,2% 3-metilheksana
 30,6% 2-metilheksana
 10,9% 3,4-dimetilpentana
 4,7% 2,2-dimetilpentana
 4,5% 3,3-dimetilpentana
 3,1% 2,2,3-trimetilbutana

Ovi produkti imaju vrlo visok oktanski broj, tako da uz aromate predstavljaju najvrednije sastojine dobivenog benzina. »Hidrokrakovanje« se pospješuje povisivanjem tlaka u reaktorima.

3. Sav sumpor se na platinskom katalizatoru pretvara u sumporovodik. Kod toga se doduše troši jedan dio vodika, koji se uvodi u reakciju, no zato dobiveni benzin ima odlična svojstva. Rezumiše se, da time otpadaju uobičajeni postupci za desulfurizaciju benzina s visokim sadržajem sumpora.

4. Jedan dio normalnih parafina se dehidrira i aromatizira, na pr.

heptan → toluol
heksan → benzol

Mijenjanjem reakcionih uslova (tlaka i temperature) možemo dobiti ili teški visokooktanski benzin s mnogo aromata ili laki visokooktanski benzin, koji u glavnom sadrži izoparafine.

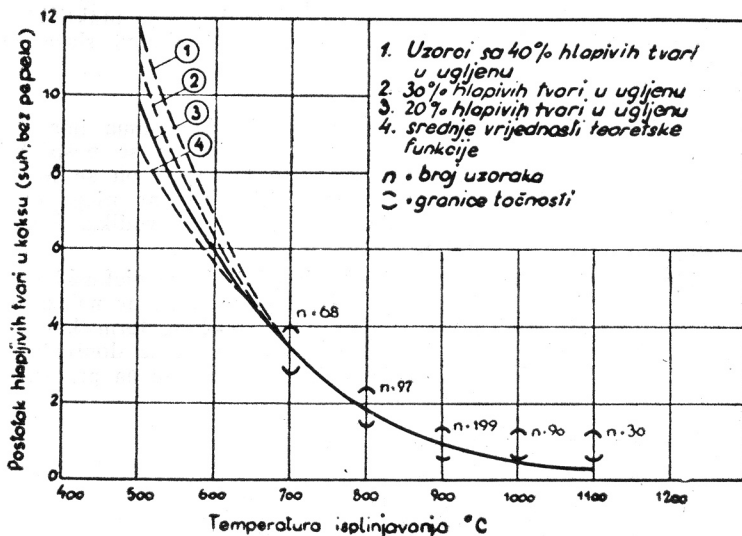
(M. L. Kasteur i R. Sutherland, Ind. Eng. Chem., 42 (1950) 582).

P. GUSTAVSON

Svojstva koksa u ovisnosti o sastavu ugljena i temperaturi isplinjavanja

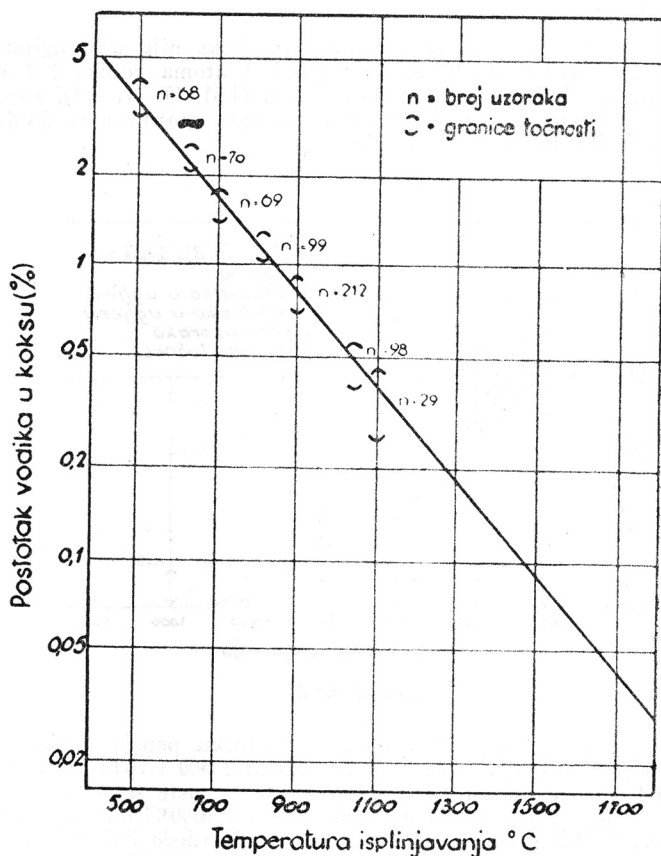
Autor prikazuje mijenjanje svojstava i sastava koksa kod raznih temperatura isplinjavanja. Dijagrami u originalnom članku sastavljeni su na osnovu ispitivanja s više stotina uzoraka ugljena. Rezultati su interesantni za praksu, jer dozvoljavaju približno pretkazivanje svojstava koksa iz neispitanih ugljena ili ugljenih mješavina. Iako se promjene svojstava koksa kod povisivanja temperature isplinjavanja mogu prikazivati razmjerno jednostavnim krivuljama, nije dozvoljeno ekstrapolirati te krivulje na strani niskih temperatura i stvarati zaključke o toku karbonizacije ugljena za vrijeme geoloških razdoblja. Ugljeni, koji su se ispitivali, imali su

- 0,8 — 19,7 % vlage,
- 2,1 — 14,9 % pepela,
- 46,2 — 79,0 % fiksnog ugljena (računato na sirovi ugljen),
- 15,4 — 41,3 % hlapivih tvari (računato na sirovi ugljen),
- 0,43 — 4,44% sumpora.



Slika br. 1

Slika 1. prikazuje ovisnost postotka, hlapivih tvari u suhom koksu (bez pepela) o temperaturi isplinjavanja, a slika 2. ovisnost postotka vodika u koksu. Iz ovih podataka proizlazi, da sadržaj hlapivih tvari i vodika u koksu iznad 600°C nije ovisan o sastavu izvornom ugljena. Pokazalo se, da se i ostali organski materijali prilikom karbonizacije ravnaju po ovim krivuljama (pamuk, šećer, drvo). Trajanje grijanja koksa kod određene temperature nema bitnog upliva na rezultate isplinjavanja. Podvostručenje trajanja grijanja odgovara povišenju temperature od otprilike 40°C. Prema slici 3 ne pokazuju se niti u pogledu sadržaja kisika u koksu principijelne razlike prema funkcijama, koje vrijede za hlapive tvari i za vodik. Do 600°C se još opaža stanovita ovisnost o sadržaju kisika u izvornom ugljenu.



Slika br. 2

Postotak dušika i sumpora u koksu ravna se po drugim zakonima. Ovi su elementi izgleda vezani u mnogo stabilnijim spojevima. Postotak dušika u koksu je na pr. do 700°C veći nego u izvornom ugljenu (N koksa/N ugljen = 1,1). To znači, da izlaskom hlapivih tvari iz ugljena ne izlazi i odgovarajući postotak dušika. Ovaj i kod najviših temperatura ostaje u koksu, (kod 1100°C: N koksa/N ugljen = 0,6). Kod sumpora se opaža činjenica, da ovaj iz ugljena izlazi samo kod temperatura do 500°C. Iznad 500°C do 1100°C (a prema nekim radovima i do 1500°C) je ovaj postotak konstantan i jedino ovisan o sadržaju sumpora u izvornom ugljenu. Na osnovu pokusa sa 628 uzoraka mogla se postaviti jednadžba za postotak sumpora u koksu iznad 900°C:

$$Sk = 0,0064 + 0,759 Su \pm 0,064\%$$

Sk = postotak sumpora u koksu (suh, bez pepela),

Su = postotak sumpora u ugljenu (suh, bez pepela),

Za hlapive tvari, vodik i kisik postavljene su slijedeće jednadžbe (iznad 600°C)

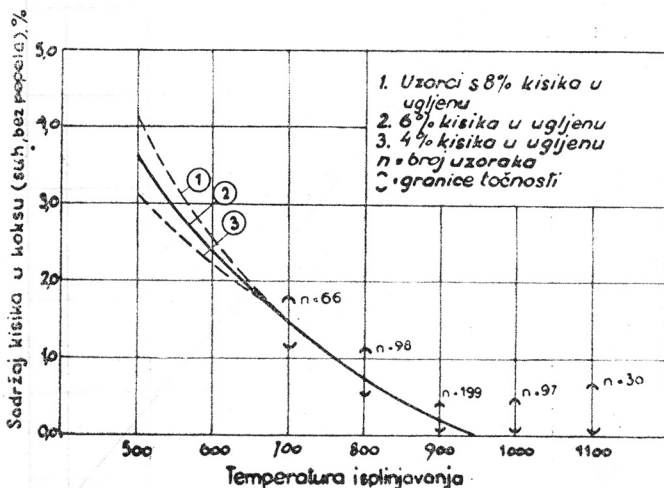
$$\log HT_k = 2,48 - 0,0297 T (^{\circ}C) \pm 0,68 \text{ (kod } 600^{\circ}C)$$

$$\pm 0,58 \text{ (kod } 700^{\circ}C)$$

$$\log V_k = 1,37 - 0,00165 T (^{\circ}C),$$

$$O_k = \frac{3740}{T} - 3,84$$

Iz dobivenih rezultata se može zaključiti, da koks nije čistiji ugljik, već i kod najviših temperatura sadrži na 94 atoma ugljika 4 atoma vodika i 1 atom kisika, dušika i sumpora; (kod 500°C je taj odnos: C 65, H 31, O, N, S 4). Ekstrapolacijom ovih odnosa do temperature od 2700°C (temperatura grafitiranja) dobivamo odnos ugljika prema stranim atomima od 10,000 : 1.



Slika br.3

Stvarna specifična težina koksa ovisi o postotku pepela i vlage u izvornom ugljenu, te o iscrpku koksa. U prosjeku ona između 500 i 700°C raste od 1,5 na 1,7, a između 700 i 900°C od 1,7 na 1,9. Specifična težina raste samo još neznatno iznad 1000°C. Pravidna specifična težina raste između 500 i 1000°C od 0,74 na 0,80, no granice točnosti ove funkcije su veoma široke ($\pm 0,1$). Tvrdoća koksa i otpornost protiv mrvljenja rastu prilično neravnomjerno između 500 i 1100°C.

Iz ovih podataka proizlazi, da su promjene kemijskih svojstava koksa u ovisnosti o temperaturi isplinjavanja mnogo preglednije od promjena fizikalnih svojstava, koja su u znatno većoj mjeri ovisna o svojstvima izvornog ugljena.

(H. H. Lowog, Chem. Ind., 1950, 619).

P. GUSTAVSON

Ekonomski temelji iskorištavanja ugljena za proizvodnju plina

Na savjetovanju stručnjaka za plinove, koje se 17. i 18. siječnja o. g. održalo u Essenu, pročitao je Dr. ing. N. Reerink referat pod gornjim naslovom.

Snabdijevanje energijom u svijetu tokom zadnjih 50 godina karakterizirano je fundamentalnim strukturnim promjenama, koje su u prvom redu počele s osnovnim

promjenama energetske privrede u USA. Ove strukturne promjene očitovale su se u jakom prodiranju tekućih i plinovitih primarnih energija. Ukupna potrošnja energije u svijetu tokom zadnjih 50 godina znatno je porasla, ali višak potrošnje odnosi se jedino na primarne energije: zemno ulje i zemni plin. Svjetska potrošnja ugljena ostala je za to vrijeme gotovo nepromijenjena.

Pregled snabdijevanja energije u svijetu

Procjena prema:	njemačkim objavljenim podacima		podacima Stand. Oila u 1947.
	1913.	1935.	
Ugljen	74,1%	60,3%	57,4%
Zemno ulje	4,5%	16,5%	23,8%
Zemni plin	1,4%	3,8%	6,5%
Drvo	17,6%	12,8%	6,4%
Vodena energija	2,4%	6,6%	5,9%
	100,0%	100,0%	100,0%

Nasuprot USA čija se privreda uglavnom oslanja na zemni plin — god. 1948. pokrio je zemni plin sa cca 79 milijardi m³ više od 4/5 cjelokupne potrošnje plina — u zapadnoj je Evropi ugljen, a naročito kameni ugljen, osnova plinske privrede. Privredni problemi ugljena određuju u zapadnoevropskim zemljama smjer, kojim treba poći tehnički razvitak proizvodnje plina. Tu je u prvom redu važna povezanost između kokerijske i plinske privrede, naročito što se tiče međusobne ovisnosti proizvodnje i potrošnje koksa. U kokerijama ruskog područja prerađuje se već prema privrednim prilikama, 30—36% od ukupno proizvedenog ugljena u koksa. Na toj se činjenici osniva jedinstvena plinska privredna veza između ugljena, željeza i kemije, a s tim u vezi uzajamnost kokerijskog plina iz kokerija, zjalog plina iz visokih peći i drugih plinova iz kemijskih tvornica, koji omogućuju međusobnu izmjenu, tako da se općoj privredi mogu pružiti što moguće veće količine plina. Prema tome je za plinsku privredu od velike važnosti stabilno stanje tržišta koksa.

Ograničenja proizvodnje čelika ili kemijskih proizvoda, temeljite promjene u pogledu potrošnje i drugi ekonomski faktori, kojima pridolazi i neobično veliki izvoz koksnog ugljena, izazivaju nepovoljne posljedice. Za povišenje snabdijevanja plinom od odlučujućeg je značaja pitanje, da li će u buduće uspjeti da se općoj plinskoj privredi pruže sve veće količine kokerijskog plina, a da se pri tom ne povisi produkcija koksa.

Pregled podmirivanja plinom u %

	Njemačka		Engleska		Belgija		Francuska		Sarsko podr.	Nizo-zemska
	1938.	1949 ¹⁾	1938.	1946.	1939.	1946	1938.	1948.	1948.	1938.
Zemni plin	—	0 ²⁾	—	—	—	—	—	7	—	—
Kokerijski plin	83	88	33	35	99	95	62	44	100	50
Plin iz plinara	17	12	62	65	1	5	38	49	—	50
Uvoz	0 ²⁾	0	—	—	0	0	0	0	—	—
Ukupno	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

¹⁾ Udruženo privredno područje, ²⁾ 0 = ispod 1%

(Brennstoff-Chem., 31 (1950) 59).

Upotreba viših i nižih masnih kiselina za proizvodnju konzistentnih masti

Kod oksidacije parafina sa zrakom dobivaju se masne kiseline, od kojih se one, sa 10—20 ugljikova atoma mogu upotrebljavati umjesto masnih kiselina iz prirodnih masnoća. Uz ove t. zv. normalne masne kiseline dobivaju se i niže (C_4 do C_6) i više (preko C_{20}), od kojih su više masne kiseline otpadni produkti, za koje za sada nema prave primjene.

Ovim se radom pokušavalo doći do konzistentnih maziva osapunjavanjem viših masnih kiselina. Pokazalo se, da natrijevi i kalcijevi sapuni tih kiselina nisu postojani. Ovo se važno svojstvo postizava tek dodavanjem sapuna nižih kiselina; ujedno se pokazalo sasvim neočekivano, da se dodatkom tih kiselina kapljište masti znatno povisuje:

viskoznost ulja $^{\circ}E/50^{\circ}C$	2,2	3,5	2,5	3,5	3,5	3,5	3,5
ukupni postotak masnih kiselina	13	7,7	23	23	17	15	12,6
od toga viših %	100	100	100	100	80	60	40
nižih %	—	—	—	—	20	40	60
kapljište $^{\circ}C$	109	110	119	125	148	180	220

Drugim pokusima se pokazalo, da se kapljište običnih konzistentnih maziva može povisiti dodatkom relativno malih količina mravlje ili octene kiseline (do 10%).

Praktički pokusi s mastima, koje su se dobile osapunjavanjem nižih i viših sintetskih masnih kiselina, pokazali su, da su ove masti potpuno ravnopravne mazivima, koja se dobivaju iz prirodnih masnoća.

(H. Kölbl i D. Ullmann, Erdöl u. Kohle, 3 (1950) 16).

P. GUSTAVSON

Pepeo i sumpor u teškim uljima kao izvori erozije i korozije

Oštećenja u ložištima, dieselmotorima i plinskim turbinama, koje se služe teškim uljima i ostacima nafte kao gorivom, mogu biti mehaničkog i kemijskog karaktera. Erozijska se svodi na onaj dio pepela, koji je kao mineral suspendiran u ulju. Kolođalne otopine pepela i metal-organski spojevi imaju erozivno djelovanje tek nakon izgaranja, t. j. onda, kada su se iz tih spojeva izlučili oksidi metalne komponente. Mineralne sastojine se mogu izlučiti centrifugiranjem i praktički su pokusi dali povoljne rezultate. Metal-organski spojevi za sada se ne daju rentabilnim metodama izlučiti iz teških (ložnih) ulja, no njihovo je erozivno djelovanje slabije. U tim se spojevima kriju oko 2/3 od ukupnog pepela.

Erozija može nastupiti, ako se ulje u plameniku nedovoljno raspršuje, tako da se uslijed nepotpunog izgaranja stvaraju tvrdi produkti polimerizacije i koks. Ova se pojava opaža naročito često kod miješanja raznih ulja, koja nakon miješanja izlučuju asfaltnu i druge tvari.

Najjači izvor korozije su sumporni spojevi, koji izgaranjem daju SO_2 i SO_3 . Naročito je opasan sumporni trioksid, koji povisuje rosište plinova te pospješuje taloženje kiselih kondenzata. Ovaj plin osim toga naginje stvaranju metalnih soli s pepelom, koji u obliku taloga povećavaju koroziju. SO_3 se stvara uz pomoć peroksida, koji intermedijarno nastupaju kod izgaranja ugljikovodika, i katalitičkim djelovanjem vanadija, koji se nalazi u pepelu. Poznato je, da vanadij u morskim biljkama i životinjama igra onu ulogu, koju fosfor i bakar igraju kod izmjene tvari kopnenih biljaka i životinja. Nije stoga čudo, da pepeo nafte, koja je izrazito maritimnog podrijetla, sadrži do 70% vanadija, (ukupni postotak pepela u ložnim uljima se kreće od 0,02 do 0,1%). Katalitičko djelovanje vanadija, a prema tome i korozija od SO_3 može se spriječiti uštrcavanjem vodene pare ili ugljene prašine u ložište. Ovi dodaci djeluju kao inhibitori.

(B. Engel, Erdöl u. Kohle, 3 (1950) 321).

P. GUSTAVSON

Aditivi u mazivim uljima

Svojstva mazivih ulja popravljaju se dodavanjem raznih aditiva (kemijskih dodataka).

1. Krutište snizuje se dodatkom — do 0,5% — aluminijevih sapuna, Ba- i Ca-fenolata, diklorpentana, glicerina i raznih kondenzacionih produkata parafina i aromata (parafin).

2. Indeks viskoziteta popravlja se dodatkom izobutilenskih polimerizata, vinilnih polimerizata, alkil-arila, prirodnih masnoća.

3. Mazivost (naročito kod visokih tlakova) povećava se dodatkom spojeva, koji povećavaju adheziju između maziva i kliznih površina. Među ovim se spojevima ističu oni koji sadržavaju sumpor u kiselinskim skupinama (pojam kemijskog podmazivanja).

4. Sredstva, koja sprječavaju oksidaciju mazivog ulja (stvaranje kiselina), jesu: tributilfosfati, trifenilfosfati, alkilfenolsulfidi, sulfonirane masne kiseline, sulfonirani terpeni i t. d.

5. Sredstva za sprječavanje korozije treba da stvaraju tanku zaštitnu prevlaku na površini metala. Takva su sredstva na pr. organski fosfiti i sulfonirani olefini.

6. Taloženje mulja, koksa i ostalih nečistoća u unutrašnjosti eksplozivnih motora sprječava se dodatkom naftenata, kalcija, barija, natrija, niklja, kobalta i cinka. Ovi metali djeluju u obliku oksida, koji se stvaraju nakon izgaranja ulja.

7. Iz komercijalnih razloga mazivima se dodaju bojila (destilat, katrana, ekstrakti iz SO₂-ekstrakcija, antracen, hidrirani produkti i t. d.)

8. Pjenjenje ulja potpuno se sprječava dodatkom nekih silikona (1/1000%).

9. Uljima, koja se upotrebljavaju u prisutstvu vode, dodavaju se sredstva protiv stvaranja rđe (do 2,5%): alkilfenoli s 0,2% cinka, eteri, esteri i ostali polarni spojevi.

(V. A. K a l i c h e w s k y, Petroleum Refiner, 1949, No. 6, 97; No. 7, 112; No. 8, 102; No. 9, 85; No. 10, 125).

P. GUSTAVSON

Primjena polietilena u kontaktu s kaučukom

Poznato je, da se polietilen odlikuje znatnom otpornošću prema polarnim otapalima i plastifikatorima, dok ga naprotiv ugljikovodici, maziva ulja, stearinska kiselina i t. d. razmekšavaju. Sad se postavlja pitanje, da li se polietilen u kontaktu s kaučukom, koji sadržava neke od tih tvari ne izlaže kvarenju. Autori su došli do zaključka, da primjese kaučuka općenito ne utječu ozbiljno na mehanička svojstva polietilena.

Neke specijalne primjese, naprotiv, koje u većoj mjeri sadrže tekuće ili smolaste ugljikovodike i stearinsku kiselinu, imaju stanovito djelovanje, koje dolazi do izražaja kod sintetskih vrsta kaučuka otpornih proti ulju. Oštrina napada ne mora pri tom nužno ovisiti o oštini djelovanja plastifikatora ili drugih dodataka na polietilen.

Među produkte, koji štetno utječu na polietilen, ide na pr. nitrilni kaučuk, koji je poznat po svojoj otpornosti prema uljima, a sadržava mineralno ulje kao plastifikator. Djelovanje GR-S kaučuka, naprotiv, daleko je manje; kako je poznato, ovaj kaučuk nije otporan prema uljima.

(G i l m a n, Axelrod i Powers, India Rubber World, 121 (1950) 674).

M. PINTAR

Svojstva i korišćenje umjetnih poliakrilnih kaučuka

Poliakrilni kaučuki pripadaju skupini proizvoda, koji se na tržištu nalaze pod imenom »Hycar«. Hycar OS-30 i Hycar TT identični su s poznatim umjetnim kaučukom GR-S (interpolimer butadiena i stirola), koji je po sastavu i svojstvima sličan njemačkom proizvodu Buna S. Naprotiv, Hycar OR sličan je po svojim svojstvima njemačkom Perbunanu Extra. Hycar OR-15 i OR-25 izrađeni su na bazi butadiena i akrilonitrila.

Ovi umjetni kaučuki sačinjavaju familiju termoplastičnih elastomera, koji se vulkaniziraju u prisutnosti stanovitih organskih ili anorganskih baza, a mogu se, poput prirodnog kaučuka, obradivati pomoću istih strojeva. Najvažnija svojstva tih umjetnih proizvoda poslije vulkanizacije jesu: velika otpornost proti duljem djelovanju kisika iz zraka i prema povišenoj temperaturi, visoka otpornost proti djelovanju raznih tekućina, u koje su bili uronjeni, nadalje njihova čvrstoća na savijanje, otpornost proti habanju i konačno izvrsna postojanost prema oksidansima pod djelovanjem ultraljubičastih zraka. Treba istaknuti i dobra dielektrična svojstva ovih proizvoda.

Hycar OR-25 sadrži oko 8% dušika i ima specifičnu težinu 0,98, dok Hycar OR-15 sadrži oko 11% dušika i ima specifičnu težinu 1,00.

Poliakrilni vulkanizirani kaučuk najviše se upotrebljava za proizvodnju cijevi, pogonskog remenja, vrpca za transportere, ventila i diafragmi za pumpe i općenito za sve artikule, koji dolaze u dodir s uljima ili su na zraku izloženi višim temperaturama, kao na pr. valjci za tiskarske strojeve, automobilske gume, gumirane tkanine, izolacije za električne kabele i t. d. Osim toga se ove vrste kaučuka daju bojadisati u pastelnim nijansama, a da se boja ne izgubi.

(H. P. Owen, Rubber, Age, 66 (1950) 544).

M. PINTAR

Novi sekundarni alkohol i njegova primjena u proizvodnji boja i lakova

Diciklopentenilni alkohol, koji se dobiva hidriranjem diciklopentadiena, ima ove karakteristike: vrelište (773 mm Hg) 115—116°C, plamište 220°C, jodni broj 169, topljivost u vodi: ne otapa se, miješa se sa skoro svim običnim organskim otapalima u svakom omjeru

Njegovi derivati, kao na pr. linoleat i maleat, zanimljivi su zbog toga, što se na zraku brzo suše i polimeriziraju, pa su iz toga razloga prikladni za izradu umjetnih sušivih ulja. Istovremeno se ispitala mogućnost upotrebe drugih njegovih derivata, kao što su vinil-diciklopentenilni adipat i eter. Diciklopentenilni akrilat i metakrilat također su monomeri, koji kopolimeriziraju s velikim brojem raznih tvari, pa se tako dobivaju produkti, koji su sušivi na zraku i u peći.

Međutim kao sikativ proučavao se u prvom redu diciklopentenilni linoleat. Od ovog su proizvoda izrađeni naliči, koji su u raznim omjerima sadržavali kobaltov, manganov ili olovni sikativ, te se proučavalo njihovo sušenje kako na zraku, tako u peći. Dobiveni filmovi bili su analogni filmovima od lanenog ulja, samo posjeduju mnogo veću čvrstoću. Isti se produkt upotrebljava i kao omekšivač za niz umjetnih smola, naročito za vinilne smole. Od mješavina se dobivaju filmovi, koji dobro prijanjaju o podlogu, a odlikuju se velikom stabilnošću, sjajem i izvrsnom otpornošću proti vodi, lužinama i otapalima.

(Paint Varnish Production M., 30 (1950) 7, 11).

M. PINTAR

Sredstva za uklanjanje starih naliča

U časopisu Seifen, Fette, Oele, Wachse (br. 4/1950) navodi se patent američanskog poduzeća Monsanto Chemical Co. na sredstva za uklanjanje starih naliča. Tu se, umjesto uobičajenih hlapivih produkata, eventualno uz dodatak voska ili parafina, preporučuju vodene otopine gama-butiro ili valerolaktona ili mješavine tih tvari. Koncentracije se mogu kretati između 10—98%.

U svrhu boljeg kvašenja slojeva laka, koji treba skinuti, dodavaju se još druga sredstva za kvašenje. Filmovi razmekšani laktonskim otopinama odstranjuju se mehaničkim putem struganjem, nakon čega se površina opere vodom.

Prednosti pred uobičajenim produktima u prvom su redu u tome, što su eliminirana hlapiva i fiziološki škodljiva sredstva. Nadalje otpadaju sve poteškoće zbog

podataka voska i parafina, koji su svakako potrebni zbog brzog hlapljenja ugljikovodika. Međutim, kombinacijama se eventualno mogu dodati organska otapala tipa alifatskih kloriranih ugljikovodika, acetona i nižih alifatskih alkohola, što je od prednosti onda, kad se radi o skidanju filmova boje sa tekstila.

Djelovanje spomenutih sredstava proteže se na sve celulozne derivate, fenolaldehidne smole, produkte kaučuka, karbamidne smole, vinilne smole, uljene lakove i uljene boje i t. d.

Miješavine, koje su se u praksi pokazale dobrima, sadrže na pr. 50 dijelova gama-valerolaktona i 50 dij. vode ili 80 dij. gama-valerolaktona i 20 dijelova vode, pri čemu u oba slučaja povoljno djeluje dodatak od 1% dodecil-benzol-sulfonske kiseline. U članku se navode još dva prikladna sastava.

a) po 20 dijelova gama-valero i butirolaktona, 20 dijelova izopropilnog alkohola i 40 dijelova vode.

b) 40 dijelova gama-butirolaktona, 20 dijelova alkohola, 39 dijelova vode i 1 dio glikol-monooleata.

M. PINTAR

Insekticidni ličilački proizvodi

Prvi pokusi oko upotrebe DDT-a (diklor-difenil-triklor-etan) u uljenim bojama u cilju insekticidnog djelovanja bili su vršeni prije od prilike 4 godine tako, da su se različite količine DDT-a dodavale cijelome nizu ličilačkih proizvoda. Tako su na pr. proizvedene DDT-lak boje, uljene boje i t. d. Kod toga se je pronašlo, da veće količine DDT-a više smetaju ličilačkim proizvodima, koji imaju visoki sjaj nego onima, koji su manje sjajni ili mat. Objašnjava se to time, što se DDT iskristalizira na površini naliča, a to uvjetuje sniženje sjaja. Dodatak DDT-a zidnim bojama iznosio je cca težinskih 5%. Promatranjem kroz dvije godine ustanovljeno je, da se DDT još i nakon tako dugog vremena stalno kristalizirao, te imao insekticidno djelovanje na muhe i komarce. Pokusi, koji su vršeni u Institutu za poljoprivrednu zaštitu u Durhamu sa DDT-mat bojama, pokazali su otrovnost tih boja za muhe još nakon 3½ godine. DDT-sjajne boje djelovale su smrtonosno na insekte još nakon dvije godine. Naročitu upotrebu imaju takove boje za bojadisanje kuhinja i stambenih prostorija. Opaženo je i to, da sjajni naliči postizavaju svoju najveću otrovnost polaganije od mat naliča.

DDT-boje su relativno jeftina sredstva za borbu protiv insekata. Otrovnost materija se nanosi ravnomjerno po čitavoj površini tamo, gdje je to potrebno. Jedan galon (= 3,785 l) DDT-mat boje sadrži cca dva puta toliko DDT-a kao isti volumen 3%-tnog DDT sredstva za štrcanje. Razlog relativno dugog trajanja insekticidnog djelovanja osušenoga naliča (filma) je, što otrovna materija (DDT) polako i ravnomjerno putuje na površinu i tamo se staloži. Stoga se DDT tako lako ne odstranjuje iz boje utjecajem zračnih strujanja, dodira insekata, lakog četkanja ili brisanja. Pokusne ploče, koje su bile još i nakon 3½ godine otrovne za insekte, bile su kroz cijelo to vrijeme izložene jakom prašenju i nečistoći. Nakon opetovanih čišćenja i brisanja tih površina, pojavljivale su se na površini filma uvijek novi kristali DDT-a. Isto tako su bili filmovi nadalje otrovni i nakon pranja sa vodom i sapunom.

Spomenute boje imaju međutim lošu osobinu, da se više puta kristali DDT-a pojavljuju u većem obujmu na površini filma (pojam sazrijevanja). Kod mat boje se ta pojava manje opaža, dok kod sjajnih boja se to »sazrijevanje« jače primjećuje.

DDT-naliči upotrebljavaju se ponajviše za bojadisanje stropa i zidova u kuhinjama, stambenim prostorijama, skladištima živežnih namirnica, radiomercima i drugdje, gdje se zadržavaju muhe i insekti.

(Farben, Lacke, Anstrichstoffe, 1 (1950)).

A. JOHANIDES

Imunost gamadi

U suzbijanju raznih biljnih štetočina kemijskim sredstvima postigli su se u zadnje vrijeme nesumnjivo golemi uspjesi. U suzbijanju bolesti, koje prenose raznih insekti, igraju takva sredstva također značajnu ulogu. Treba se samo sjetiti na muhe, komarce te raznu gamad, koju prenose štakori, miševi i t. d.

Međutim pokazalo se, da se gamad, često već nakon nekoliko generacija, toliko navikne na te inače smrtonosne kemikalije, da poslije stanovitog vremena postaje proti njima imuna.

Na zasijedanju poljoprivrednog istraživačkog savjeta u Birminghamu istakao je Dr. Wigglesworth, da se s Antrycidom, kao sredstvom za suzbijanje ce-ce-muhe (a time i bolest spavanja), doduše postiglo značajne uspjehe, ali se sada utvrdilo, da je taj insekt već postao imun proti spomenutom sredstvu. Pa i obična kućna muha postaje nakon nekoliko generacija potpuno imuna proti DDT-u. Osim toga se ustanovilo, da se danas voćni štetočine nakon deset štrcanja ili zaprašivanja tokom ljeta ne mogu više s uspjehom suzbijati, dok su još prije nekoliko godina dostajala tri ili četiri štrcanja.

S tim u vezi ukazao je Dr. Wigglesworth nato, da se u suzbijanju štetočina ne smije težiti postaviti samo na kemijsko suzbijanje, nego bi usporedo s kemijskim trebalo vršiti i biološko suzbijanje. Tako se ustanovilo, da se bolest spavanja može uspješno suzbijati tako, da se na obalama nekih afrikanških rijeka, koje su poznate kao legla ce-ce-muhe, iskrče stanovite vrste paoma, u kojima te muhe žive za sušnih godišnjih doba.

Međutim izgleda, da će se ovdje s ultrazvukom moći postići vrlo uspješni rezultati. Nedavno je javljeno, da su uspjeli pokusi s uništavanjem krumpirove zlatice i skakavaca s pomoću ultrazvuka. To svakako znači korak naprijed na području suzbijanja biljnih štetočina, samo će trebati da se ispita djelovanje ultrazvuka na korisne insekte, na pr. pčele, kod kojih se, kako je poznato, negativno odrazila primjena DDT-a.

(Chem. Ztg., 74 (1950) 607).

M. PINTAR

Novi insekticid allethrin

Prije godinu dana je Ured za entomologiju i čuvanje bilja u SAD objavio, da je alil homolog cinerina I praktično isto tako dobar u pogledu svoga insekticidnog djelovanja kao piretrin, koji se dobiva iz pyrethruma. (Pyrethrum je kako je poznato, prirodni proizvod, koji se upotrebljava kao vrlo uspješan insekticid). Ovaj se homolog dobiva sintetičkim putem, a jako je srodan onoj konstituenti pyrethruma, koja ubija insekte. Ovo je otkriće izazvalo veliku pažnju. Poduzeće Union Carbide and Carbon Corp. je proučavalo ovu sintezu i uspješno proizvelo insekticid Allethrin. Njegova je proizvodnja vrlo komplicirana, te se sastoji iz 12 faza proizvodnje, dok se ne dođe do konačnog proizvoda Allethrina. Da bi se proizveo 1 kg Allethrina potrebno je cca 200 kg raznih kemikalija (ukupno 25 vrsti). Utvrđeno je, da se iz 200 t krutih i tekućih kemikalija, uključujući ovamo i vodu, dobiva 1 t Allethrina. Iskorištenje je dakle 0,5%. Allethrin je d-1-2-alil-4-hidroksi-3-metil-2-ciklopenten-1-on esterificiran sa smjesom d-1-hrizantemum monokarbonskom kiselinom. Po vanjskom izgledu on je svijetlo smeđa tekućina prijatna mirisa. Primjenjuje se naročito protiv muha i komaraca, a djeluje i na čitav niz drugih insekata.

(Chem. Eng., June 1950).

A. JOHANIDES

Ugljen za izradu elektroda

U zadnje se vrijeme na tržištu osjeća prilična nestašica petrolkoksa za proizvodnju elektroda, koje se upotrebljavaju u elektrokemijskoj industriji. Stoga se pristupilo preradi takvih ugljena, koji bi, zbog svoga niskog sadržaja mineralnih primjesa, bili prikladni za proizvodnju koksa za izradu elektroda.

Postupci, koji se ovdje navode, s uspjehom su se primjenjivali u Njemačkoj, a podaci su dobiveni od anketne komisije. Od tih su postupaka najznačajniji:

1. Odvajanje ugljena od mineralnih primjesa pomoću neke guste tekućine (na pr. suspenzije magnetita), nakon čega slijedi flotacija.
2. Odvajanje pomoću guste tekućine može se zamijeniti elektrostatičkim odvajanjem. Ugljen prolazi kroz električno polje s napetošću od 30.000 — 50.000 V, pri čemu pozitivna elektroda privlači čestice bogate mineralnim primjesama.
3. Ugljen se najprije podvrgava flotaciji, a onda ekstrakciji pomoću mješavine solne i fluorovodične kiseline.
4. Odvajanje centrifugiranjem.
5. Priredi se pasta: ugljen-ulje-voda; dekantiranjem ostaju mineralne primjese suspendirane u vodi.

INFORMACIJE

Brtvila iz teflona

Brtvila iz teflona (politetrafluoretilena) isplaćuju se usprkos visokoj cijeni teflona. To se vidi iz ove kalkulacije: a) Cijevni vodovi za octenu kiselinu i ugljični tetraklorid trebaju inače mjesečno jedno brtvilo po 50 centi, dok brtvilo od teflona po 2 dolara traje preko godinu dana. b) Pumpa za dimljivu sumpornu kiselinu trebala je do sada svaka dva dana brtvilo po 1.10 dolara, dakle prosječno mjesečno 14.30 dolara. Brtvilo od teflona po 11,47 dolara traje 2 godine.

M. PINTAR

Nova metoda kemijskog čišćenja glicerina

Glicerin se tretira koncentrovanom vrelom sumpornom kiselinom kod 140°C u svrhu razaranja organskih nečistoća, kao na pr. glukoze, saharina, guma, dekstrina, masti i t. d. Nakon toga se neutralizira s barijom, ponovno zagrije na 110°C i filtrira kroz specijalne sintetske smole — izmjenjače jona. Na koncu se tako dobivena tamnosmeđa tekućina odboji aktivnim ugljenom. Postupak zaslužuje — zbog jednostavnosti i niske cijene — proučavanje u upoređenju s uobičajenim metodama čišćenja putem destilacije sirovog glicerina.

M. PINTAR

Za i protiv zračenja mlijeka

Zračenje mlijeka ultraljubičastim zrakama (na pr. pol sekunde zrakama od 2500—3000 Å) izaziva znatno povećanje vitamina D, koje može doseći 30 γ po litri, čime mlijeko zadobiva antirahitična svojstva. S druge se strane ukazivalo na to, da ovo tretiranje izaziva razaranje korisnih tvari, naročito vitamina C, pa se prema tome ne preporučuje takvo zračenje mlijeka. Međutim izgleda, da je to razaranje, ako do njega i dolazi, tako neznatnih razmjera, da ne utječe na kvalitetu mlijeka, odnosno na njegov sadržaj masnoća.

M. PINTAR

Brza metoda određivanja aciditeta u mastima i uljima

Brza metoda određivanja aldehidne ranketljivosti u uljima osniva se na činjenici, da aldehidi ranketljivih ulja, nakon otapanja u petroleteru ili u ugljičnom tetrakloridu, reagiraju s fuksinom u sumporastoj kiselini tvoreći obojeni spoj. Ispitivanjem nekih biljnih ulja ustanovilo se, da se ulje kod aldehidnih vrijednosti od preko 40 mg% ne može više smatrati besprijekornim, a kod preko 50 n.g% smatra se ranketljivim.

M. PINTAR

Brza metoda sušenja industrijskog drva

U jednom američkom patentu opisuje se metoda brzog sušenja industrijskog drva, koje se upotrebljava za željezničke pragove i u druge svrhe. Drvo se tretira s parom ksilola, koji sobom odnosi vodu, te je u razdjeljivaču opet izlučuje. Ksilol, koji se pri tom kondenzira, ponovno se isparuje i u kružnom toku vraća u proces. Drveni nosači se za 6—14 sati toliko osuše, da se mogu odmah upotrebiti.

M. PINTAR

Nove metode proizvodnje sapuna

Od novijih metoda proizvodnje sapuna, koje su zadnjih godina objavljene, treba istaći slijedeće:

1. Postupak po Eisenlohru, gdje se masti cijepaju vodom bez katalizatora. Masne kiseline i glicerol odvajaju se isparivanjem i kondenzacijom.

2. Postupak po Dupontu. Kod ovog se postupka masti esterificiraju metilnim alkoholom, a metilni se esteri osapunjuju natrijevom lužinom.

3. Postupak po Claytonu. Tu se masti kontinuirano osapunjuju natrijevim hidroksidom kod 99°C.

4. Kontinuirani postupak po Sharplessu. Karakteristika ovog postupka je u odvajanju sapuna od podlužnice pomoću centrifuge.

5. Postupak Colgate-Emery. Kod ovog se postupka radi s visokim tlakom, slično kao kod Victor-Mill metode. Pri tom se 98% materijala preradi za dva sata, dok se glicerol ekstrahira postupkom suprotnog strujanja.

M. PINTAR

Kaučuk, koji je otporan proti ulju

Kaučuk, i to u prvom redu prirodni kaučuk, koji je otporan proti ulju, dobiva se dodatkom tiooctenih kiselina, na pr. monoklor-tiooctene kiseline, diklor-tiooctene kiseline, triklor-tiooctene kiseline, tiosalicilne kiseline. Reakcija kaučuka s tio-kiselinama može se pospješiti dodatkom peroksida ili djelovanjem ultraljubičastog svjetla.

M. PINTAR

Očvršćivanje hlapivih tekućina

Još od prije rata poznati »Carburoolith«-postupak razvio se u USA u velikotehnički postupak. Emulzija od 72% benzina i 28% 1,25—2%-tne otopine alginata protiskuje se kroz sito u koncentriranu otopinu kalcijevog klorida. Na taj se način dobiva produkt u obliku kuglica ili sačme, koji je na površini prevučeni gustim i čvrstim slojem kalcijevog alginata, te se poslije pere i suši. Prešanjem ili centrifugiranjem regenerira se 99% goriva.

Za očvršćivanje drugih tekućina dolaze u obzir razne mješavine alginatnih umjetnih tvari, tako na pr. za insekticide, parfeme i t. d. »Carburoolith«-postupak prikladan je i za očvršćivanje tekućih farmaceutskih preparata, jer je alginatna kiselina — kao polisaharid — probavljiva.

M. PINTAR

Staklo, koje propušta infracrvene zrake

U jednom laboratoriju nekog američkog univerziteta fizičari su izradili nov tip stakla, koje se lako lijeva, a posjeduje sposobnost propuštanja infracrvenih zraka veoma velike valne dužine. Crvenkasto obojeno staklo sadržava arsena u kombinaciji sa sumporom.

Prije su se u tu svrhu upotrebljavale razne vrste prirodnih i umjetnih kristala, kao što je na pr. kremen ili kamena sol. Međutim, veličina optičkih dijelova izrađenih od ovih kristala ograničena je, jer su se leće ili prizme mogle rezati i brusiti već prema raspoloživom materijalu.

Novo se staklo daje lako lijevati, jer mu je talište ispod 300°C. Ono se može proizvesti i tako, da propušta samo neka područja infracrvenog spektra. Tako se na pr. promjenom njegova sastava može dobiti potpuno neprozirno staklo, koje blokira sve vidljive zrake, a propušta samo infracrvene.

M. PINTAR

Polietilen kao opremni materijal za boce

Nova i razmjerno skupa umjetna masa polietilen ipak je uspjela, da dobrim dijelom potisne s područja opremanja staklo — najjeftiniji materijal, koji je ikada izradila čovječja ruka. Tokom 1948. i 1949. godine izradilo se u USA više od 23 milijuna elastičnih boca iz polietilena, koje su se upotrebile za opremu više od 100 raznih proizvoda, na pr. lijekova, kemikalija, kozmetičkih preparata, otapača, lakova, živežnih namirnica i t. d.

Razlozi tolikoj primjeni razumljivi su. Boca je praktički nesalomljiva, nema mirisa ni okusa, otporna je proti djelovanju kemikalija, lako se prima u ruke, lijepa je izgleda i trajna. Neka poduzeća izrađuju boce duhanjem, a druga ih lijevaju metodom štrcanja.

M. PINTAR

Kopiranje pomoću folija iz polivinilne smole

U industriji aviona često je potrebno veće crteže prenijeti najvećom točnošću na lim. Sad je izrađen nov postupak, gdje se kao šablone za kopiranje upotrebljavaju providne tvrde folije od polivinilne smole.

Folije se štrcanjem prevuku slojem aluminijske bronz; taj sloj ne utječe na providnost i dopušta lagano crtanje olovkom ili tušom na foliji. Lim, koji je obojen crnim lakom, prevuče se 3—4 puta tankim slojem na svijetlo osjetljivog materijala (Transfax, Eastman Kodak). Šablona se stavi na lim, oteža staklenom pločom i eksponira pomoću umjetnog ili sunčanog svijetla. Pokazalo se, da 45 sekunda sunčanog svijetla potpuno dostaje.

Lim se nakon toga opere pod mlazom tople vode, pri čemu osvijetljena mjesta, koja se ne otapaju, ostanu na limu, dok crteže voda ispere. Na isti se način mogu diapozitivi ili dianegativi sa originalne folije kopirati na drugu foliju.

M. PINTAR

Uzgoj pčela i suzbijanje biljnih štetočina

Upotreba otrovnih sredstava za zaštitu bilja oduvijek je izazivala zabrinutost pčelara. Primjena kontaktnih insekticida uničevala je ponovno uznemirenje, ali se vjerovalo, da primjena DDT neće ugroziti uzgoj pčela. Međutim praksa je donijela teška razočaranja, kad se kod suzbijanja kukca-repičara pokazalo, da zaprašivanje repičinog cvijeta DDT prašinom isto tako škodi pčelama, kao i kukcima.

Istraživanjima se utvrdilo, da prekomjerna upotreba kontaktnih insekticida na bazi DDT-a u velikoj mjeri ugrožava uzgoj pčela. Već u koncentraciji od 0,05% djeluju ovi insekticidi kao želučani otrov, a u 1%-tnoj koncentraciji kao kontaktni otrov ubitačno na pčele. I ako se nazori učenjaka o primjeni DDT-a u mnogočemu razilaze, u jednom su svi složni, naime, da upotrebi svih kontaktnih insekticida treba pristupiti najvećim oprezom, a u prvom redu izbjegavati svako štrcanje ili zaprašivanje biljaka za vrijeme cvjetanja.

M. PINTAR

Dobivanje germanija i galija iz ugljena

Sjeveroengleski ugljen sadržava germanija i galija u tolikim množinama, da se u finoj ugljenoj prašini u plinarama nalazi do 3/4% germanija, a isto toliko i galija. Ostaci kod dobivanja cinka, iz kojih se u USA dobiva germanij, sadrže taj metal u manjim koncentracijama. Ugljena se prašina obrađuje sa solnom kiselinom, a dobiveni se germanijev klorid, koji hlapi kod 85°C, oddestilira. Ostatak sadrži galijev klorid, koji se ekstrahira eterom.

M. PINTAR

Zaštita metala difuzionim postupkom

Bureau national d'études et de recherches aéronautiques u Francuskoj usavršilo je na jednostavan način kromiranje kovina putem plinovite cementacije. Predmeti se zagrijavaju u kontaktu s cementom, koji se uglavnom sastoji od kroma ili ferokroma u prahu, aluminijska ili kaolina i amonijevog halogenida. Amonijev halogenid se rastavlja, pri čemu se stvara halogenska kiselina, koja djeluje na krom stvarajući kromov halogenid. Taj kromov halogenid katalitički disocira s kovinom dotičnog predmeta, a tako oslobođeni nascentni krom difundira za vrijeme postupka kontinuirano u unutrašnjost kovine.

Kod običnih čelika (0,1% ugljika) dobili su se difuzioni slojevi sa preko 50% kroma na površini. Ako se postupak vrši u plinovitoj fazi na pr. uz upotrebu amonijevog fluorida, dobiva se sjajan sloj, koji savršeno prijanja uz odnorni predmet. Efektivna debljina takvog sloja (zona sa sadržajem kroma preko 13%) može doseći 0,1 mm nakon 3 sata kod 1000°C, a 0,25 mm nakon 6 sat: kod 1100°C. Sloj je otporan proti dušičnoj kiselini, suhoj oksidaciji, koroziji uslijed gorivih plinova i termalnom udarcu sve do 900°C.

M. PINTAR

Odvajanje grafita flotacijom

U poljskom časopisu »Przemysl Chemiczny« opisuje se postupak dobivanja grafita iz produkata sinteze cijanamida posebnom metodom flotiranja. Cijanamid se proizvodi uobičajenim postupkom iz vapna, koksa i dušika, nakon čega se podvrgava djelovanju pregrijane pare, tako da u konačnom rezultatu preostaje vapno i grafit.

Iz jedne tone ovog materijala dobilo se 75 kg grafita u prahu. 10 kg kristaliničnog grafita sa 75—90% ugljika, dok je ostatak iznosio 7 kg grafita sa oko 60% ugljika. Iskoristilo se 99% materijala.

Za flotaciju potrebno je 0,105 kg flotacionih agensa, a osim toga 10 kg sode i 20 kg koncentrirane klorovodične kiseline. Kao flotacioni agensi služe: borovo ulje, ulje iz drvnog katrana, petrolej ili benzin.

M. PINTAR

Nov postupak za dobivanje vodikovog peroksida

Na nedavnom sastanku američkog kemijskog društva objavljena je nova metoda dobivanja vodikovog peroksida. Postupak se sastoji u miješanju cca 20 dijelova vodikova s jednim dijelom kisika, zagrijavanju smjese na odgovarajuću temperaturu i provadanju izmjenične struje od 5000—15000 volta kroz smjesu.

M. PINTAR

Nov insekticid za suzbijanje krumpirove zlatice

Firma Farbenfabriken Bayer u Zapadnoj Njemačkoj donijela je na tržište nov insekticid pod imenom E-838. Po svom kemijskom sastavu spoj je ester dietoksitiofosforne kiseline sa 7-hidroksi-4-metil-kumarinom. Tvar je kristalinična s talištem kod 38°C, te se odlikuje vrlo malenom hlapivošću. Može se upotrebljavati kao vodena emulzija, prašivo ili kao sredstvo za zamagljivanje. Insekticid je naročito efektivan proti krumpirovoj zlatici. Kod pokusa na štakorima utvrđena je letalna doza s 28—30 mg na kg.

I. JERMAN

Kemikalije iz morske trave

Prerada morskih trava u svrhu proizvodnje alginata i drugih kemikalija mnogo se povećala u zadnjih šest godina. U Engleskoj se naročito mnogo pažnje polaže toj novoj grani kemijske industrije i tamo postoji već pet poduzeća, koja proizvode 20% od sveukupne svjetske proizvodnje alginata u vrijednosti od cca 100,000,000 dinara.

Scottish Seaweed Research Association, koje je osnovano prije šest godina, bavilo se istraživanjem o raspoloživim količinama morske trave i mogućnostima njenog sakupljanja. Prema podacima, koji temelje na dvogodišnjem radu, godišnji bi prinos iznosio 1,000,000 tona osušene morske trave.

I. JERMAN

Nalič, koji je otporan proti vodi, kiselinama i lužinama

U pogonskim prostorijama, gdje se mnogo radi s vodom, kiselinama ili lužinama, važan je problem zaštite zidova, kao i ličenje uređaja. Mnoga ličilačka sredstva nisu otporna proti djelovanju vode ili kemikalija, tako da time prouzrokovane štete i kvarovi zahtijevaju svake godine goleme izdatke.

Razmjerno jeftino, a vrlo efikasno zaštitno sredstvo predstavlja klor-kaučuk-lak. Nalič s tim lakom potpuno je nepropustan za vodu i otporan proti kiselinama, kao na pr. sumpornoj kiselini, razrijeđenoj solnoj, dušičnoj i octenoj kiselini, klornoj vodi, alkoholu, benzenu, razrijeđenoj natrijevoj lužini i t. d. Naliči su bez mirisa i u higijeskom pogledu besprijekorni. Oni se mogu nanijeti na svaku čvrstu podlogu, pa i na svježju cementnu žbuku, a osim toga su izvrsna zaštita za željezo i druge metale od korozije.

M. PINTAR

Dobivanje sumpora putem bakterija

U Engleskoj se vrše ispitivanja u pogledu industrijske proizvodnje sumpora pomoću bakterija, koje imaju svojstvo da reduciraju sulfata. U prirodi se takva proizvodnja odvija u nekim jezerima Tripolisa i Cirenaike u Sjevernoj Africi.

Iz jednoga od tih jezera, dno kojega je bilo pokriveno preko 16 cm debelim slojem fino razdijeljenog sumpora, uzeli su se uzorci vode. Voda se u laboratoriju ispitala i u njoj su nađene stanice ružičaste boje vjerojatno jedna vrst mikroorganizama, koji su u stanju proizvoditi sumpor iz sumporovodika, kojeg ima u vodi spomenutih jezera.

U laboratoriju je uspjele reproducirati takvo stvaranje sumpora cijepljenjem vode, koja je priređena na temelju analize prirodne jezerske vode, kulturom bakterija s reduktivnim djelovanjem sulfata. Rezultat je bio taloženje razmjerno velike količine sumpora.

Osim toga ispitala se mogućnost povećanja stvaranja sumpora, na pr. na desetstrukom količinu. Do sada se iz uzoraka izoliralo nekoliko različitih tipova organizama, a ako se budu mogle dobiti čiste kulture tih bakterija, ispitat će se mogućnost dobivanja sumpora pod različitim uvjetima i u raznim medijima.

M. PINTAR

Sintetski benzol

U rafineriji Pan American Refining Corp. Texas City, proizvodi se sintetski benzol dehidriranjem cikloheksana odnosno izomeriziranjem i dehidriranjem metilciklopentana iz nafte. Produkat je veoma čist, te ne sadrži tiofena. Kapacitet tvornice iznosi 12—21,000 m³ benzola godišnje. Proces se provodi u postrojenju, koje je za vrijeme rata služilo za reformiranje benzina po »hydroforming«-postupku u cilju dobivanja toluola za industriju eksploziva. Cijena sintetskog benzola je zasada još veća od cijene benzola, koji se dobiva iz kokerijskog katrana, no potražnja za benzolom daleko nadmašuje ponudu. U SAD se troši od ukupne proizvodnje benzola (oko 700.000 m³/god.)

za sintezu stirola	— 27%
za sintezu fenola	— 19%
za proizvodnju nylona	— 6%
za proizvodnju anilina	— 3%

P. GUSTAVSON

Eksplodija prigodom adaptacije reparacionog kotla

Prilikom adaptacije jednog reparacionog kotla u tvornici »Pliva« dogodila se je eksplozija, koja je po svojoj prirodi toliko interesantna, da smatramo važnim upozoriti širu stručnu javnost na nju.

Jedan reparacioni reakcioni kotao sa dvostrukim stijenama (sadržine cca 500 litara) sa propeler miješalicom, trebalo je adaptirati za naš pogon, pa je u tu svrhu bilo potrebno kotao rastaviti, očistiti i ispitati na hladni tlak. Potrebno je bilo skinuti propeler sa osovine, na koju je bio pričvršćen pomoću navoja. Propeler monteru nisu mogli skinuti sa osovine, pa su ga zagrijali. Kod toga nastala je veoma žestoka eksplozija. Propeler težak oko 5 kg otkinuo se je od osovine i odletio približno 60 metara daleko. Kolčak sa navojem bio je uslijed eksplozije raznešen.

Do eksplozije je vjerojatno došlo uslijed toga, što je kotao ranije služio kod proizvodnje nekog eksploziva, čiji su ostaci bili nakupljeni između navoja, a vjerojatno i u kolčaku. Vanjskih znakova o tim ostacima eksploziva nije bilo. Daljnjih šteta kod te eksplozije, kao ni žrtava nije bilo.

Iz ovog slučaja vidljivo je, da treba sa reparacionim materijalom vrlo pažljivo postupati, jer često nema podataka o prijašnjoj upotrebi aparature.

DAMAŠKA

Neobične eksplozije

Lipnja g. 1950. desila se u jednoj engleskoj tvornici neočekivana eksplozija, prilikom koje su dva radnika izgubila živote. Eksplozirala je smjesa aluminijevog praha i ugljikovog tetraklorida. Dok ugljikov tetraklorid ne napada kompakte metale, reakcija s aluminijskim praškom, koji ima veliku površinu, moguća je. Nema podataka o uzroku, koji je izazvao eksploziju. Usporedba s raznim eksplozivima pokazuje, koje se energije oslobađaju. Tako razvija 1 cm³

praskave želatine	2500 kcal
nitroglicerim	2350 „
oksilikvit	2300 „
praskavi pamuk	2250 „
Al + CCl ₄	1800 „
pikrinska kiselina	1650 „
trinitrotolužol	1520 „
crni barut	1200 „

Druga neobična eksplozija desila se u Njemačkoj. Prema propisima mora aparat za razvijanje acetilena biti barem 3 m udaljen od bilo kakvog plamena. Međutim u konkretnom je slučaju došlo do eksplozije usprkos točnog pridržavanja tih propisa. U jednoj tvornici su naime mislili, da se propis odnosi samo na plamen koji se nalazi u istoj razini s aparatom, ali u ovom se slučaju mali plamen nalazio na oko 3 m iznad aparata. Acetilen, koji je i inače lakši od zraka, dizao se na više i izmiješao sa strujom zraka, koju je stvarao taj plamen. Naravno, moralo je doći do zapaljenja i eksplozije.

Ovaj slučaj pokazuje, da nije samo dovoljno slijepo pridržavanje propisa, nego je bezuvjetno potrebno i razborito razmišljanje.

M. PINTAR