

nekih 15 spojeva uzeo je sam u ispitivanje i odredio im prostorne grupe nanovo. Ranija određivanja bila su pogrešna. Istinske prostorne grupe pripadaju kompaktnim grupama Kitajgorodskog.

U zakonima organske kristalokemije, kako ih je formulirao Kitajgorodskij dobila je rentgenska strukturna analiza novu pomoć. Određivanje prostornih grupa ima još jedan moćni kriterij: kompaktnost pakovanja molekula. Kitajgorodskij je pokazao, da se na tom kriteriju može izraditi »geometrijska metoda«, kojom on s uspjehom zamjenjuje dugotrajni »trial and error«. To je veliki prilog metodici rentgenske strukturne analize učinjen za posljednje vrijeme. Zato radovi Kitajgorodskog zaslužuju poseban referat.

#### LITERATURA

- 1) Osnovi metodike rentgenske strukturne analize opisane su u kratko u knjizi: Bijvoet, Kolkmeijer i Mac Gillavry, Röntgenanalyse von Krystallen. Berlin 1940. Knjiga je pisana za kemičare, pa je u njoj navedena opsežna literatura. Vidi također i lijep prikaz A. I. Kitajgorodskog u Успехи химии 17, 287 (1948).
- 2) Annual Reports Progr. Chem., 30, 411 (1933); 44, 275 (1947).
- 3) Nature, 131, 911 (1933).
- 4) E. A. Poraž-Košić, Успехи химии, 16, 313 (1947) sa prevodom predavanja W. Nowackog u Schweiz. Chem. Zeit., 29, 235, 237 (1946).
- 5) Advances in Protein Chemistry. Vol. 2. New York 1945.
- 6) Успехи химии, 15, 214 (1946) ili Chem. Rev., 28, 215 (1941).
- 7) Proc. Roy. Soc., A 191, 83 (1947), sa literaturom ranijih radova.
- 8) Nature, 162, 139 (1948).
- 9) The Past and Future of X-Ray Crystallography. J. Chem. Soc., 1946, 646.
- 10) L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond. 2nd ed. Ithaca, N. Y. 1944.
- 11) J. K. Syrkini i M. E. Djatkina, Химическая связь и строение молекул. Москва-Ленинград 1946.
- 12) Nature, 162, 608 (1948).
- 13) Nature, 129, 277 (1932).
- 14) Vitamins and Hormones. Advances in Researches and Applications. Vol. 2.
- 15) A. I. Kitajgorodskij i D. R. Grdenić, Известия АН, отделение химических наук, 1948, 262.
- 16) J. Chem. Physics, 15, 414 (1947) i Nature, 161, 165 (1948).
- 17) H. Günthard, P. A. Plattner i E. Brandenberger, Experientia, 4, 425 (1948).
- 18) L. Misch i A. J. A. van der Wyk, cit. po Chem. Zentr., 1939, I, 388.
- 19) Z. Kryst. Min., 62, 13 (1925) i Z. physikal. Chem., A 139, 529 (1928).
- 20) J. Chem. Soc., 1947, 358.
- 21) Helv. Chim. Acta, 28, 1233 (1945), 29, 1798 (1946).
- 22) A. I. Kitajgorodskij, Успехи физических наук, 34, 122 (1948).
- 23) Helv. Chim. Acta, 26, 549 (1943).
- 24) A. I. Kitajgorodskij, Известия АН, отделение химических наук, 1948, 278 sa citatima ranijih radova.

## KRVOTVORNI FAKTORI VITAMIN B-KOMPLEKSA

M. Tkalčić

U posljednjih nekoliko godina opisano je više tvari, koje bi po svojim kemijskim i fiziološkim svojstvima spadale u jednu grupu. Među njima se mogu spomenut: vitamin M, vitamin Bc, *Lactobacillus casei* faktor, *Streptococcus lactis* R. faktor, faktor U, folna kiselina, i norit eluat faktor. Njihovo je zajedničko svojstvo sposobnost, da pospješuju rast bakterija i da stimulatивно djeluju na hematopoezu kod sisavaca. Radi toga su ove tvari važne kod liječenja makrocitnih anemija. Danas se pouzdano znade, da mnoge od ovih tvari imaju sličnu strukturu, ali njihov međusobni odnos još točno utvrđeni. U pogledu nomen-

klature vlada konfuzija, koja je nastala zbog pokušaja, da se dovedu u vezu faktori, koji djeluju na mikroorganizme, s onima, koji djeluju na životinje, bez obzira na njihov izvor. Međutim je proučavanjem njihove kemijske strukture snalaženje postalo mnogo lakše.

Ime »folna kiselina« prvobitno potječe od Williams-a<sup>1)</sup>, koji je tako nazvao jednu tvar, dobivenu iz lišća špinata i drugog zelenja, u veoma čistom stanju, a koja je pospješivala rast bakterija *Lactobacillus casei*, i *Streptococcus lactis R.* Uzevši djelovanje na ove mikroorganizme kao bazu za određivanje njihove aktivnosti, dokazao je, da postoji još nekoliko faktora sličnih folnoj kiselini. Jedan takav faktor izoliran je iz jetre, drugi iz kvasca,<sup>2)</sup> s jednakim djelovanjem na *L. casei*, ali prema *S. lactis R.* ima faktor iz jetre dvostruko jače djelovanje, nego onaj iz kvasca. Treći faktor dobiven je iz jednog fermentacionog ostatka<sup>3, 4)</sup>. U poredbi sa jetrenim, djeluje 85—90% na *L. casei*, a tek 6% na *S. Lactis R.* Sva su ova tri faktora dobivena u kristaliničnoj formi.

Angier je sa petnaesticom saradnika<sup>4, 5)</sup> odredio konstituciju jetrenog *L. casei* faktora i potvrdio je sintezom: Cijepanjem fermentacionog *L. casei* faktora anaerobnom alkalnom hidrolizom dobiven je jetreni *L. casei* faktor i dva mola jedne  $\alpha$ -amino kiseline. Djelovanjem sumporaste kiseline na fermentacioni *L. casei* faktor, dobivena jeaminska frakcija (koja kiselim hidrolizom daje p-amino-benzojevu kiselinu i tri mola glutaminske kiseline), i 2-amino-6-oksi-pteridin-8-aldehid (II; R = CHO), koji je uobičajenim načinom preveden u 2-amino-6-oksi-8-metil-pteridin (II; R = CH<sub>3</sub>). Energičnom hidrolizom ovog posljednjeg spoja dobiven je poznati 2-amino-5-metil-pirazin (III). S druge strane, opet, prevođenjem 2-amino-6-oksi-pteridin-8-aldehida u pripadnu 2-amino-6-oksi-pteridin-8-karbonsku kiselinu (II; R = COOH), i njezinim dekarboksiliranjem dobiven je poznati 8-dezoksi-leukopterin (II; R = H), pristupačan sintezom iz 2, 4, 5-triamino-6-oksipirimidina (IV)<sup>6)</sup> i glioksala.

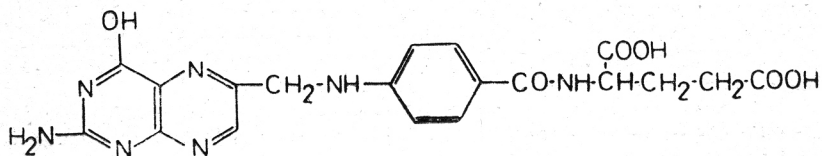
Kada je tako bila utvrđena konstitucija aldehida dobivenog cijepanjem fermentacionog *L. casei* faktora, pokušano je sintezom riješiti najprije pitanje konstitucije jetrenog *L. casei* faktora, za koju je bila najvjerovatnija pretpostavka, da je identična sa formulom (I). Pretpostavka je potvrđena sintezom jetrenog *L. casei* faktora iz 2, 4, 5-triamino-6-oksipirimidina, dibromakroleina i p-aminobenzoil(+)-glutaminske kiseline (shema V), reagiranjem komponenata u acetatnom puferu. Iskorištenje je bilo oko 15%. Opaža se, da po shemi V nastaje najprije dihidroderivat, koji se in situ dehidrira dalje u pterinski derivat.

Zanimiva je u molekuli jetrenog *L. casei* faktora prisutnost p-amino-benzoilne grupe, radi antagonističkog djelovanja na sulfonamide, a pteridinske grupe radi mogućnosti, da bi pterini sudjelovali kod stvaranja krvi. Za sve faktore ove grupe predlaže Angier nomenklaturu, koja bi polazila od t. zv. pterne kiseline (VI). Prema tome bi se jetreni *L. casei* faktor zvao pteroil-glutaminska kiselina. Fermentacioni *L. casei* faktor ima u molekuli 3 mola glutaminske kiseline i mogao bi se prema tome nazvati pteroil-diglutamil-glutaminska kiselina. Sintetski je priređena i sama pterna kiselina za koju se misli da je identična sa *S. lactis R.* faktorom.

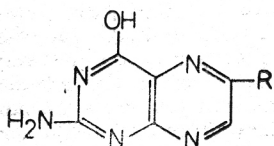
Pfiffner i njegovi saradnici<sup>7)</sup> izolirali su dva kristalinična produkta: jednu kiselinu narančaste boje, nazvanu vitamin Bc, i jednu drugu tvar sa molekularnom težinom 2—3 puta većom od vitamina Bc, nazvanu »vitamin Bc konjugat«. Obje tvari posjeduju antianemična svojstva i imaju sličan apsorpcioni spektar. Vitamin Bc konjugat nije, za razliku od samog vitamina Bc, mikro-biološki aktivan. Mikrobiološki aktivan on postaje tek pod utjecajem jednog fermenta nazvanog »vitamin Bc konjugaza«. Pfiffner je pokazao, da hidrolizom vitamin Bc konjugata nastaju uz

7 molova glutaminske kiseline, produkti slični kao kod hidrolize jetrenog *L. casei* faktora. Stoga Pfiffner nazivlje vitamin Bc konjugat pteroil-heksaglutamil-glutaminskom kiselinom.

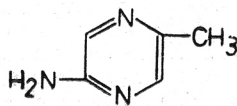
Ta povećana biološka aktivnost vitamin Bc konjugata nakon djelovanja enzima konjugaze tumači se tako, da enzim pretvara konjugat u formu pristupačnu mikroorganizmima. Sličnu enzimatsku aktivnost pokazuju mnoga životinjska i biljna tkiva. Kao dobar izvor za dobivanje konjugaze mogu poslužiti bubrezi svinja. Proučavanjem kinetike i određivanjem optimalnih P<sup>H</sup> vrijednosti dobiveni su takovi rezultati, koji ukazuju na to, da aktivnost tkiva potječe od nekoliko konjugaza, koje ne-



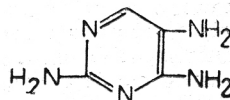
I



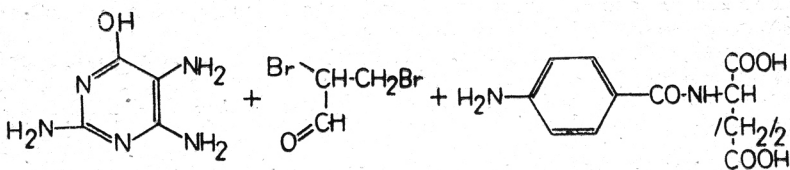
II



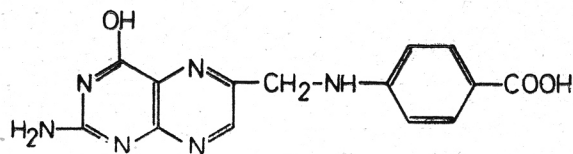
III



IV



V



VI

maju sasvim isto djelovanje. Ispitivanje djelovanja ovih enzima je od vrlo velike važnosti radi moguće veze sa makrocitnom anemijom kod čovjeka. Kod te anemije je nepravilna apsorpcija u crijevima jedna od bitnih karakteristika, a postoji vjerojatnost da prisutnost, odnosno odsutnost ovih enzima utječe na tu apsorpciju.

Mnogo je ispitivan utjecaj faktora ove grupe i na anemiju kod pilića, pa je pokazano, da povoljno djeluje više faktora; *L. casei* faktor (iz jetre i sintetska pteroil-glutaminska kiselina), fermentacioni *L. casei* faktor, vitamin Bc i vitamin Bc konjugat. Budući da mikrobiološki vitamin Bc, pteroil-glutaminska kiselina i folna kiselina imaju jednako djelovanje, misli se, da bi oni mogli biti jedna te ista tvar. Aktivna forma bila bi pteroil-glutaminska kiselina, u koju se konjugirane forme pretvaraju u crijevima pomoću konjugaza.

U pogledu ishrane pilića vršena su mnoga istraživanja. Dokazano je, da kod rasta perja sudjeluje t. zv. vitamin B<sub>10</sub>, a kod rasta uopće vitamin B<sub>11</sub>. Opazilo se međutim, da i vitamin Bc i pteroil-glutaminska kiselina također povoljno djeluju na rast perja, pa je po tome zaključeno, da je vitamin B<sub>10</sub> vjerojatno slične građe kao i pteroil-glutaminska kiselina. Ovo je važno radi toga, što se analogno kod ljudi sa makrocitnom anemijom opažaju poremetnje u rastu kose i noktata.

Vrlo se mnogo radi na proučavanju djelovanja anti-anemičnih faktora na zdravije štakora. Štakori su uzgajani pod različitim uvjetima, koji su uzrokovali izvjesne promjene u razvoju pokusne životinje. Tako je davanjem nekih sulfonamida (sulfaguamidina i N-sukcinoil-sulfatiazola) dnevnoj hrani, nastala izvjesna poremetnja u rastu i sastavu krvi pokusne životinje. Ekstrakti bogati folnom kiselinom, kao i kristalinična folna kiselina, povoljno su djelovali na ova stanja. Kod nekih štakora hranjenih vrlo pročišćenom hranom, došlo je do sličnih promjena i bez davanja sulfonamida. Normalno stanje uspostavljalo se dodatkom folne kiseline, a djelovalo je povoljno i dodavanje i *L. casei* faktora pročišćenoj hrani. Opaženo je nadalje, da je težina oboljenja pokusne životinje mnogo ovisila o sadržaju pantotenske kiseline u pokusnoj hrani, dalje, da pantotenska kiselina, premda djeluje profilaktički, ne može liječiti već postojeće oboljenje. Tek dodatkom *L. casei* faktora (fermentacionog ili iz jetre) pantotenskoj kiselini, dobivaju se poboljšanja, dok se ona ne javljaju, ako se ti faktori upotrebljavaju pojedinačno.

Tumačenje ovih pojava nije lako. Može biti da pomanjkanje pantotenske kiseline uvjetuje pomanjkanje folne kiseline. Neki autori su mišljenja da je upotreba pantotenske kiseline u organizmu moguća samo uz prisutnost biotina i folne kiseline.

Djelovanje neadekvatne ishrane proučavalo se i kod majmuna, te je utvrđeno, da često nastaju poremetnje u sastavu krvi, koje dovode do smrti, ako se ne intervenira. Nastaje anemija i leukopenija, bolesna životinja ima ulcerirano zubno meso, proljeve, i podložna je spontanoj infekciji. Povoljno djeluje kod takvih stanja kvasac i kvaščevj ekstrakti. Budući da nije opaženo povoljno djelovanje nijednog poznatog vitamina, smatralo se, da ove promjene nastaju uslijed nedostatka jednog faktora nazvanog »vitamin M«. Pokazalo se međutim poslije, da kod anemije majmuna vanredno povoljno djeluje *L. casei* faktor, što ukazuje na to da i vitamin M pripada grupi pteroil-glutaminskih kiselina.

Općenito se može reći, da nakon sinteze jetrenog *L. casei* faktora postaju odnosi u ovoj grupi vitamin B-kompleksa mnogo jasniji, pa izgleda da nije daleko vrijeme, kada će biti utvrđena i konstitucija polipeptidskog dijela molekule ovih faktora, koji je, vidi se po dosadanim podacima, specifičan za svakoga od njih.

Pomalo se skupljaju podaci o aktivnosti *L. casei* faktora kod stvaranja krvi. Odmah nakon sinteze, upotrebljen je jetreni *L. casei* faktor za liječenje anemija različite etiologije. U svim slučajevima nisu postignuti jednako povoljni rezultati. Opisani su slučajevi ozdravljenja i kod

perniciozne anemije i anemije uzrokovane trudnoćom, kod kojih je davano 20—100 mg sintetskog *L. casei* faktora dnevno kroz 10—15 dana. Pokazalo se da su kod različitih slučajeva anemije potrebne različite doze sintetskog *L. Casei* faktora, ali svakako nema sumnje o njegovoj krvotvornoj aktivnosti<sup>3)</sup>.

#### LITERATURA

- 1) H. K. Mitchell, E. E. Snell, R. J. Williams, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 2284 (1941).
- 2) E. L. R. Stokstad, J. Biol. Chem., **149**, 573 (1943).
- 3) B. L. Hutchings, E. L. R. Stokstad, N. Bohonos, N. H. Slobodkin, Science, **99**, 371 (1944).
- 4) R. B. Angier, J. H. Boothe, B. L. Hutchings, J. H. Mowat, J. Semb, E. L. Stokstad, Y. Subbarow, S. W. Waller, D. B. Cosulich, M. J. Fahrenbach, M. L. Hultquist, E. Kuh, E. H. Northey, D. R. Seeger, J. P. Sickels, J. M. Smith jun., Science, **102**, 227 (1945).
- 5) R. B. Angier et al. (za imena suradnika vidi ref. 4)) Science, **103**, 667 (1946).
- 6) Traube, Ber., **33**, 1387 (1900)
- 7) J. J. Piffner, S. B. Binkley, E. S. Bloom, R. A. Brown, O. D. Bird, A. D. Emmett, A. G. Hogan, B. L. O'Dell, Science, **97**, 465 (1943).
- 8) Za medicinsku stranu problema vidi na pr. I. Ivančević: Farmakologija i Patofiziologija, str 532—4.

#### O HIDROLIZI DRVETA

P. Mildner

Istraživači na polju kemije bave se već dugo vremena oko iskorišćavanja drvenih otpadaka i pilovine kao sirovine za dobivanje raznih kemikalija. Radovi o hidrolizi ili saharifikaciji drveta sežu sve do g. 1819, kad je Bracconotti prvi puta dobio šećer iz drveta. Od tada su radovi na hidrolizi drveta nastavljeni po raznim istraživačima tako, da danas već drveni otpaci i pilovina služe kao vrlo važna sirovina za dobivanje alkohola.

Ima više smjerova kojima su se odvijali radovi na hidrolizi drveta, te ćemo najkarakterističnije ovdje iznijeti, budući bi hidroliza drveta mogla biti od velike važnosti za našu kemijsku i farmaceutsku industriju.

Kao sirovina uzima se pretežno crnogorično drvo, koje imade veći postotak heksozana od bjelogoričnog drveta, te zbog toga dobivamo iz crnogoričnog drveta veći postotak alkohola, jer pentoze ne možemo prevretiti pomoću običnog kvasca u alkohol. U prosjeku dobivamo iz crnogoričnog drveta 40% šećera (računajući na suhu drvenu tvar), koji može da prevrije i 10% pentozu, dok iz bjelogoričnog drveta dobivamo 35% šećera (heksoze) i 20% pentozu. Imade pokušaja, da se i pentoze prevriju u alkohol; A. I. Virtanen i T. Kirkomaki<sup>2)</sup> dobili su etilni alkohol iz ksilozu pomoću *B. coli* u 23%-tnom iskorištenju, računajući na fermentiranu ksilozu.

Uz alkoholno vrenje postoje postupci da se hidrolizirani produkt prevrije u masne kiseline, iz kojih katalitički po metodi Sabatier-Senderens ili prema postupku Lefranc<sup>3)</sup> iz kalcijevih soli ovih kiselina dolazimo do ketona. Osim toga možemo vrenjem dobiti butanol i aceton (postupak Weizmann), odnosno 2,3-butilenglikol.

#### Schollerov postupak. 4. 5)

Nakon prvih neuspjeha, koje su imali kemičari poslije Bracconotta sa koncentriranim kiselinama, prvi su Lindsey i Tollens<sup>6)</sup>, pa Mathaus g. 1893. studirali djelovanje razrijeđene sumporne kiseline na drvo. Simonsen<sup>7)</sup> je g. 1894 patentirao postupak za dobivanje šećera iz drveta. On je kuhao drvene strugotine ili pilovinu kratko vrijeme pod tlakom od 9 atmosfera sa 0,5%-nom sumpornom kiselinom, te je dobio 26,5% šećera, koji je nakon fermentacije dao 7,6 litara apsolutnog alkohola na 100 kg suhe drvene tvari.

Amerikanci su prvi s uspjehom primijenili Simonsenov postupak, te su u tvornici u Georgetownu, pod vodstvom Evana i Tomlinsona. dobivali 22% šećera, od čega je 75% sposobno da prevrije u alkohol tj. dobivali su 100 litara 95%-nog alkohola na 1 tonu drveta. Detaljni opis ove tvornice dao je Demuth<sup>8)</sup>, a dnevna produkcija iznosila je 5000 galona 95%-nog alkohola.

Sherrard i Davidson (g. 1927.) povisili su iskorištenje od 26,5% na 31,6% reduktivnog šećera, tj. dobivali su 132 litre alkohola na 1 tonu drveta time, što su 6 puta djelovali sa svježom otopinom razrijeđene sumporne kiseline na drvene strugotine.

Na ovom principu izradio je svoju metodu Scholler. Prva Scholler-ova tvornica sagrađena je u Torneschu u Njemačkoj g. 1931. Princip je rada u tome, da se u perkolatorima, kapaciteta do 50 m<sup>3</sup> podvrgava drvo hidrolizi sa razrijeđenom sumpornom kiselinom (0,5%) kod temperature od 170—180°C i tlaka od 10 atmosfera. Kada se perkolator napuni sa drvenim otpacima, zagrije se pomoću pare na 120°C, što traje pola, do jedan i pol sati. Tada se pod tlakom pušta zagrijana razrijeđena sumporna kiselina u perkolator i cijelu količinu kiseline absorbira drvo. 45 minuta nakon što je dodana prva količina kiseline, pusti se ponovo svježa razrijeđena sumporna kiselina u perkolator, a istovremeno se ispusti napolje šećerna otopina dobivena pod utjecajem prve dodane količine kiseline. Daljnje količine 0,5%-ne sumporne kiseline puštaju se u perkolatore u intervalima od 45 minuta, a u međuvremenu grije se cijeli sadržaj autoklava parom, tako da se temperatura polagano digne od 120°C na 170—180°C. Tokom hidrolize pušta se 19—20 puta svježa 0,5%-na sumporna kiselina u perkolatore tj. hidroliza traje ukupno 15 sati. Na kraju postupka zaostane u perkolatoru samo lignin, dok je sva celuloza hidrolizirana. Iz 9—10 tona drveta dobiva se 120 m<sup>3</sup> šećerne otopine, koja sadrži 4—5% reduktivnog šećera i oko 0,5% sumporne kiseline. Iz ove otopine 60—75% šećera može provreti u alkohol. Iz 100 kg suhog crnogoričnog drveta dobiva se prosječno 20—24 litre apsolutnog alkohola i 30 kg suhog lignina.

Schollerove tvornice obično su građene za godišnju produkciju od 50.000—150.000 hektolitara alkohola. Svaka tvornica imade 6—12 ili 18 perkolatora, visokih 4 m i 2,5 m u promjeru. Perkolatori su izrađeni iz čelika, iznutra obloženi olovom, na koje dolazi trostruki sloj opeka stalnih prema kiselinama povezanih specijalnim cementom. Dobivanje nusprodukata (furfurol, octena kiselina) otežano je kod ovog postupka.

U Francuskoj je Meunier<sup>4)</sup> primijenio taj isti princip, samo što radi kod niže temperature i odgovarajućeg manjeg tlaka (6—8 atm.).

#### Bergiusov postupak. 4. 9)

U dosada spomenutim postupcima hidroliza se vršila sa razrijeđenom kiselinom, dok je Bergius upotrijebio koncentriranu i to solnu kiselinu za dobivanje šećera iz drveta. Solna kiselina u koncentraciji od 40% otapa

vrlo lagano celulozu i hemicelulozu već kod sobne temperature dajući glukozu. U ovoj otopini prelazi celuloza sukcesivno u šećere. Brzina reakcije između solne kiseline i celuloze već je kod sobne temperature dovoljno velika za praktičnu upotrebu.

Sušene drvene strugotine naslažu se u bateriju difuzera, gdje protustrujno na njih djeluje 41% -na HCl. Kapacitet jednog difuzera iznosi 20 m<sup>3</sup>. Svježa kiselina ulazi na vrh difuzera, u kojem se nalazi već skoro potpuno izluženo drvo, izlazi na dnu i ulazi na vrh slijedećeg difuzera, pa tako redom prolazi kroz sve difuzere. Iz zadnjeg difuzera, u kojemu se nalaze svježe sušene drvene strugotine, izlazi koncentrirana šećerna otopina. Preostali lignin pere se na isti način protustrujno sa vodom. Regeneracija solne kiseline iz šećernih otopina vrlo je dobro provedena; gubitak iznosi 100 do 120 kg na tonu šećera.

Šećerna otopina, koja sadrži 30—33% šećera koncentrira se do 40% u vakuumu (300 mm Hg), te daje odijeljeno šećerni sirup, solnu i octenu kiselinu. Ovim postupkom moguće je dobiti vrlo lijepu i čistu glukozu time, da se sirup saturira, ispari i rafinira kao u šećerani. Iz 100 kg drveta dobivamo po Bergiusovom postupku 35 litara 100% -nog alkohola.

Prva Bergiusova tvornica sagrađena je g. 1925. u Mannheim-Rheinau, ali je tek 1936. ovaj postupak usavršen. U Njemačkoj rade samo dvije tvornice po ovom načinu, a dnevni im kapacitet iznosi 100 tona suhog drveta.

Iako su prednosti Bergiusovog postupka nesumnjivo u tome, da se hidroliza provada kod sobne temperature i običnog tlaka, te je iskorištenje na šećeru skoro maksimalno; a šećerna otopina je tako koncentrirana, da direktno može prevreti u alkohol, ipak se zbog njegovih loših strana nije ovaj postupak mogao raširiti.

Negativne strane Bergiusovog postupka leže u tome, da se zbog visoko koncentrirane solne kiseline mora upotrebiti specijalni materijal otporan prema koroziji. Drvo se prije punjenja u difuzere mora sušiti, tako da sadrži vrlo malo vlage (6—7%), što poskupljuje proces, a ujedno je potrebno u specijalnim aparatima regenerirati upotrebijenu kiselinu.

Nasuprot tome, kod Schollerovog postupka nije potreban niti uređaj za regeneraciju kiseline, niti je potreban specijalni antikorozivni materijal, a može se upotrebiti drvo sa bilo kojim sadržajem na vlazi. Negativne strane Schollerovog postupka su u tome da proces ne teče kontinuirano, a šećerne otopine su jako razrijeđene.

#### Madison postupak<sup>10, 11)</sup>

Produkcija alkohola u USA bazirala je najvećim dijelom na melasi. Iako cijena alkohola, dobivenom po Schollerovom postupku nije mogla konkurirati cijeni alkohola iz melase, ipak su Amerikanci kupili taj patent, koji su počeli primjenjivati, sa izvjesnim izmjenama, za vrijeme drugog svjetskog rata, kad je uvoz melase bio ograničen.

U Marquette, Mich. i u Madison, Visc. podignute su dvije eksperimentalne tvornice, a na osnovu radova ovih tvornica, izrađen je plan za podizanje tvornice u Springfieldu, Oreg. sa kapacitetom od 2,270.000 hektolitara alkohola godišnje.

Proces pod imenom Madison wood sugar process, bio je izrađen za hidrolizu drvenih strugotina, a upotrebljava se 0,5—0,6% -na H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kod 150—180°C. Za razliku od Schollerovog postupka, kontinuirano se dovodi zagrijana razrijeđena sumporna kiselina u autoklav, a istovremeno stalno izlazi stvorena šećerna otopina. Kod ovog procesa, osim uštede na pari imademo i manje gubitke na šećeru, jer je šećer u

kraćem kontaktu sa kiselinom, pa je zbog toga i iskorištenje veće. Iz jedne tone suhih otpadaka crnogoričnog drveta bez kore dobiva se u pokusnoj tvornici u Madison 245 litara 95%-nog alkohola za 2,8 sati.

Veličina drvenih strugotina od velike je važnosti za sam tok procesa. Čestice treba da su dovoljno velike, da kiselina može jednakomjerno prelaziti preko njih i dovoljno male, da može doći do difuzije kiseline u strugotinama. Najbolja je veličina 0,7—2,5 cm. Bolje je raditi sa svježim drvetom, koje imade 30—50% vlage, jer je tada brži prolaz kiseline kroz čestice drveta.

Rad u Madison tvornici je uglavnom slijedeći: Digestor se napuni sa strugotinama do vrha, pa se pomoću pare zagrije na cca 130°C. Tada se naglo ulije topla razrijeđena sumporna kiselina (1,5—2%-na) tako, da koncentracija kiseline u digestoru, uračunavši i vlagu u drvetu, iznosi 0,5—0,6%. Zatim se dodaje 0,5%-na sumporna kiselina u količinama od 45 lit/min, kako bi se postigao odnos razrijeđene kiseline prema drvetu 3 : 1. Duvanjem pare kroz dno digestora održava se temperatura od 150° u vremenu od 30 minuta, a nakon ovog vremena dovodi se 0,5—0,6%-na sumporna kiselina u količinama od 9 kg/minutu tako, da se temperatura ulazne kiseline svaku minutu podigne za 0,5°C, dok se ne postigne temperatura od 185°C. Kod te se temperature nastavlja sa dovodenjem kiseline istom brzinom do kraja procesa. Šećerna otopina odvodi se jednakom brzinom i u istoj količini, kako se dovodi kiselina. Hidroliza se prekida, kada je koncentracija reduktivnog šećera u cijelom hidrolizatu 5%. Tada se neutralizira vapnom pod tlakom, ohladi na 30°, udesi p<sup>H</sup>, koji je potreban za fermentaciju i prevrije. Neutralizacijom pod tlakom postizavamo bolje odjeljivanje CaSO<sub>4</sub> na zagrijanom filtru. Sadržaj na CaSO<sub>4</sub>, koji bi iznašao 2100 dijelova na 1,000.000 kod 100° i atmosferskog tlaka, reducira se na 650 dijelova na 1,000.000 kod neutralizacije i filtracije pod tlakom od 2 atmosfere. Na taj se način sprečava stvaranje kamena u kolo-nama za destilaciju alkohola.

Tvorničko postrojenje u Springfield-u sagrađeno na osnovu radova u pokusnoj tvornici u Madison-u, imade 5 digestora od kojih svaki imade kapacitet od 54 m<sup>3</sup>. U digestor stave 11,8 tona suhog drveta bez kore. Može se računati da na svaki m<sup>3</sup> dolazi 240—290 kg suhog drveta bez kore. Iz jednog digestora dobiva se 2880 litara alkohola ili 57600 litara u 24 sata. Osim toga dobiva se u tvornici od nusprodukata dnevno 100 tona lignina (računano na suhu tvar), 33 tona CaSO<sub>4</sub>, 2720 kg furfurola, 2260 kg metanola i oko 11,8 tona šećera otopljenog u 1800 tona vode, koji može prevreti samo pomoću bakterija. To je uglavnom ksiloz; vrše se eksperimenti da se i ona prevrije pomoću kvasca.

Od svih postupaka za hidrolizu drveta, koji su do sada izrađeni Madison postupak se pokazao najekonomičniji.

Od početnih radova dobivanja alkohola hidrolizom drveta pa sve do najnovijeg doba, bio je princip u tome, da se na drvene strugotine odnosno pilovinu djelovalo sa kiselinom u perkolatoru odnosno u autoklavu. Međutim Katzen i Othmer<sup>12)</sup> hidrolizirali su drvo na taj način, da su drvene strugotine, već pomiješane sa razrijeđenom sumpornom kiselinom, kontinuirano provodile pod tlakom kroz zagrijan sistem cijevi. Iako su iskorištenja bila dobra, ovi radovi ostali su još za sada u poluindustrijskom mjerilu.

#### Nusprodukti kod saharifikacije drveta

Ekonomičnost procesa hidrolize drveta u velikoj mjeri ovisi o upotrebi nusprodukata, koji nastaju prilikom procesa. U koliko se svi nus-



produkti racionalno upotrebe, proces saharifikacije drveta može konkuri-  
rati ostalim postupcima za dobivanje alkohola.

Najveća se pažnja posvetila ligninu i njegovoj preradi. Najčešće se  
on spaljivao pod kotlovima u samoj tvornici. Nakon hidrolize drveta  
ostaje prosječno 30% lignina, čija je ogrjevna vrijednost 4500 Cal. Radi  
te niske kalorične vrijednosti nije ekonomično loženje kotlova s ligninom.  
Bilo je predloga, da se lignin karbonizira kod 4000, ali vrijednost produ-  
kata (polu-koks, metilni alkohol, keton i katran) nije mogla da plati  
cijenu prerade. U Njemačkoj i u USA pokušali su upotrebiti lignin za  
poboljšanje zemljišta, budući imade veliki adsorbivni kapacitet za ne-  
utralne soli, a ujedno zadržava vlagu i rahli zemlju. U USA izrađuju iz  
lignina plastične mase. Lignin reagira sa raznim aldehidima i s anilinom,  
te daje kondenzacione produkte sa termoreaktivnim svojstvima. Vjero-  
vatno je najbolja upotreba ligninskih kondenzacionih produkata u pro-  
izvodnji panel ploča. Hidriranjem lignina dobivamo metanol i derivate  
propilcikloheksanola<sup>13</sup>). Upotreba spomenutih produkata iz lignina ne  
smanjuje znatno cijenu koštanja procesa saharifikacije. Lignin imade vrlo  
interesantnu kemijsku strukturu i neobična fizička svojstva, tako da se  
istraživačima pružaju široke mogućnosti rada. U koliko se nađe koji  
zgodan postupak za preradu lignina, to će proces hidrolize drveta postati  
vrlo jeftin.

Daljnji nusprodukti, koji dolaze u razmjerno velikoj količini je otopina  
ksiloze. Fermentacijom ove otopine, slobodne od furfurola i neutralizirane  
sa vapnom, dobiva se u dobrom iskorištenju butanol i aceton. Pomoću  
*Aerobacter aerogenes* može se otopina ksiloze prevretu u 2,3-butilen glikol.  
Osim toga može se iz nje dobiti furfurolo u 69%-nom iskorištenju<sup>14</sup>). Kako  
je cijena furfurolo razmjerno visoka, to se preradom ksiloze u furfurolo  
znatno pojeftinjuje proces hidrolize drveta.

#### Ekonomski uvjeti

Da bi se dobio uvid u cijenu koštanja jedne litre alkohola iz drvnog  
šećera, treba razmotriti četiri glavne stavke: cijenu sirovina, troškove po-  
gona, investicije i troškove kod prodaje.

Sirovina. Glavne sirovine su drvo, sumporna kiselina, vapno i  
razne kemikalije potrebne za fermentaciju. Prosječno se može računati, da  
je za 1 litru alkohola potrebno:

Drveta . . . . .	45,5 kg
Sumporne kiseline (76%) . . . . .	2,7 kg
Vapna . . . . .	2,6 kg
Vode . . . . .	120,0 lit.

Vrsta drveta, koje se upotrebljava za hidrolizu, imade presudnu važnost  
za rentabilnost cijelog pogona, pa se kod smještaja tvornice mora o tom  
faktoru voditi računa. Količina drveta, koja se nalazi oko tvornice  
mora biti dovoljno velika, da tvornica može nesmetano raditi za cijelo  
vrijeme svoga postojanja, jer troškovi dopreme znatno poskupljuju ci-  
jenu. Toj cijeni moramo pripisati i cijenu prerade drveta u drvene stru-  
gotine. Imade još jedan faktor, koji poskupljuje cijenu drveta, a to je  
njegova upotreba kao gorivo u samoj tvornici. U Springfieldu upotre-  
bljavaju lignin kao gorivo uz dodatak od 10% drvenih otpadaka od ko-  
ličine, koja se upotrebljava kao sirovina. U koliko bi se lignin upotrijebio  
za nešto drugo, tada bi količina drveta za gorivo porasla na 6,5 kg/lit.  
proizvedenog alkohola.

Cijena ostalim sirovinama kao sumpornoj kiselini i vapnu je u  
glavnom konstantna, a mijenja se jedino prema visini troškova dopreme.

Troškovi pogona. Faktori koji utiču na troškove pogona su utrošak materijala, radna snaga, nadzor i troškovi uzdržavanja.

U 24-satnom radnom danu potrebno je za 1 litru aps. alkohola prosječno:

Vode . . . . .	42,3 litre
Pare . . . . .	114,0 kg
Električne snage . . . . .	0,02 KS
Komprimiranog zraka . . . . .	1,5 m <sup>3</sup>

Glavna stavka je para, a ovisi velikim dijelom o cijeni koštanja goriva, tako da se njena vrijednost može procijeniti samo na licu mjesta.

Količina radne snage ovisi o kapacitetu tvornice i o mehanizaciji pogona. Računa se da je u tvornici u Springfieldu potrebno 1184 čovjeka/sat za 24-satni radni dan.

Investicije. Prema iskustvu, tvornica za saharifikaciju drveta je najskuplja od svih drugih tipova tvornica za proizvodnju alkohola, izuzev tvornice alkohola iz etilena, koji se dobiva kod krakovanja benzina. Prema tome mora tvornica imati veliki kapacitet, kako bi joj fiksne stavke bile minimalne. Cijena tvornice za hidrolizu drveta, kapaciteta 50.000 litara alkohola na dan, iznosi oko 150.000.000 Din.

Efekat nusprodukata. Koliko je važno, da se lignin upotrijebi za neku drugu svrhu, a ne za gorivo, vidi se iz proračuna, koji su izvršili u USA<sup>15)</sup>, gdje svaki cent više od cijene lignina, ako ga se računa kao gorivo, snižava cijenu alkohola za 10 centi po litri. Daljnji važan faktor je alternativna upotreba šećerne otopine za proizvodnju butanola i acetona, kvasca<sup>16)</sup>, butilenglikola i drugih produkata vrenja, koji mogu znatno promijeniti ekonomsku situaciju.

#### Dobivanje alkohola iz sulfidne lužine<sup>17)</sup>

Da se upotpuni ovaj prikaz potrebno je spomenuti dobivanje alkohola iz sulfidne lužine. Sulfidna lužina sadrži osim lignina i otopljene šećere. Pod utjecajem kalcijskog bisulfita ili sumporaste kiseline otope se uz lignin i ugljikohidrati: pentozani, heksozani, gumozne tvari i sluzi. Jedna litra sulfidne lužine sadrži oko 80 g lignina, oko 70 g ugljikohidrata i 31 g vezanog SO<sub>2</sub>. Iz jedne tone prerađene celuloze dobiva se prosječno 8 m<sup>3</sup> sulfidne lužine.

Prve eksperimentalne tvornice podignute su u Skandinaviji, a radile su prema Wallin-ovom ili prema Ekström-ovom procesu<sup>18)</sup>. Amerikanci su preuzeli Ekström postupak i podigli tvornicu sa kapacitetom od 385.000 lit. lužine na dan. Prerada se sastojala u tome da se lužina filtrirala, neutralizirala vapnenim mlijekom i puštala da se taloži. Bistra istaložena tekućina pumpala se u posude za fermentaciju, gdje se malazio kvasac donjeg vrenja sa potrebnim dodacima. Fermentacija provela se za 48—72 sata. Količina alkohola varirala je između 1,94—2,8%.

Postupak za dobivanje alkohola iz sulfidne lužine prema Marchand-ovom postupku, razlikuje se od predašnjeg u tome, što se SO<sub>2</sub> oslobađa u lužini pod utjecajem sumporne kiseline<sup>19)</sup>. Lužina se zatim ispari, a zadnji tragovi sumporaste kiseline prevedu se u sumpornu kiselinu dodatkom nekog oksidansa, kao na pr. KMnO<sub>4</sub>. Marchand-ov postupak primijenjen je i praktički.

U koliko se pronade koja efikasna metoda za brže i jeftinije dobivanje etanola iz sulfidne lužine, to će taj postupak pobuditi mnogo veći interes. O ekonomskim uvjetima ovisi, koja će se od sirovina: sulfidna lužina ili drveni otpaci, u budućnosti da upotrebi.

## LITERATURA

- 1) Braconnot, Ann. Physik, **63**, 348 (1819).
- 2) Virtanen A. I., Kirkomaki T., Suomen kemistilehti, **9B** 19 (1936).
- 3) Lefranc, Les cétones, carburant a grand pouvoir indétonant, Paris 1943.
- 4) Berthelot Ch., L'hydrolyse des matières cellulosiques, Paris 1943.
- 5) Final report No. 176, Item No 22. Scholler wood sugar plant at Holzmiaden
- 6) Lindsey, Tollens. Ann., **267**, 314, 372 (1892).
- 7) Simonsen, DRP 92.079 (1894); Z. angew. Chem., **1**, 195, 962, 1007 (1898).
- 8) Demuth R., Z. angew. Chem., **26**, 786-92, (1913).
- 9) Final report No 202, Item No 22. Bergius wood sugar plants at Mannheim-Rheinau and Regensburg.
- 10) Harris E. E., Beglinger E., Hajny G. J., Sherrard E. E., Ind. Eng. Chem., **37**, 12 (1945).
- 11) Harris E. E., Beglinger E., Ind. Eng. Chem., **38**, 890 (1946).
- 12) Katzen R., Othmer D. F., Ind. Eng. Chem., **34**, 314 (1942).
- 13) Harris E. E., D'Ianni J., Adkins H., J. Amer. Chem. Soc., **60**, 1467 (1938).
- 14) Foster L.F., Iowa State Coll. J. Sci., **8**, 191 (1933); Fulmer E. I., Christensen L. M., Mixon R. M., Foster R. L. J. Physical Chem., **40**, 1933 (1936).
- 15) Faith W. L., Ind. Eng. Chem., **37**, 9 (1945).
- 16) Peterson W. H., Snell J. F., Frazier W. C., Ind. Eng. Chem., **37**, 30 (1945).
- 17) Sherrard E. E., Kressman F. W., Ind. Eng. Chem., **37**, 6, (1945).
- 18) Sherrard E. E., Blanco, Paper **20**., July 2 (1919).
- 19) Tartar H. B. Paper **17**., March 14 (1916).

## SVOJSTVA I METODE ISPITIVANJA FOTOGRAFSKE ŽELATINE\*

Egon Matijević

### 1. Općenito o želatini

Svakome, tko se je barem malo intenzivnije bavio znanstvenom ili praktičnom fotografijom, poznato je, kakvu presudnu ulogu igra želatina kao nosilac fotoosjetljivog sloja. Želatinske emulzije za film, ploče i papir potisnule su skoro potpuno sve ostale fotografske slojeve tako, da se danas samo u iznimnim slučajevima ne služimo emulzijom pripremljenom sa želatinom. Pa unatoč tome možemo ustvrditi, da je fotografska želatina još uvijek neriješen problem, i da smo još daleko od njegova rješenja. To dolazi iz razloga, što želatina nije potpuno jednoznačni kemijski spoj, nego se njen kemijski sastav mijenja u stanovitim granicama, koje ovise o sirovinama, zatim o postupku kod proizvodnje, pa o dodatcima. Osim toga nije još niti potpuno rasvijetljena uloga, koju ona igra u fotoosjetljivom sloju, ali je ustanovljeno, da je ta uloga od primarnog značenja za kvalitetu fotografskog materijala. Želatinu veoma je teško dobiti u čistome stanju, a kad je imamo čistu, još uvijek se po sastavu može razlikovati od druge isto tako čiste želatine. Važno je naglasiti, da neke nečistoće i u najmanjim količinama djeluju veoma nepovoljno na svojstva fotoželatine (uzrokuju stvaranje mreže, utječu na osjetljivost, gradaciju, veličinu zrna i t. d.).

Rješavanje problema fotografske želatine otežano je i činjenicom, da se većina tehnoloških postupaka nalazi pod patentima. Međutim izgleda, da je do danas veoma rijetkim tvornicama uspjelo riješiti tehnološki problem fotografske želatine u tom smislu, da mogu uvijek dobiti potpuno jednolike proizvode. Prema W. Horstu<sup>1)</sup> je jednoj jedinjoj tvornici i to u Engleskoj uspjelo proizvoditi želatinu uvijek jednakih fotografskih svojstava. Sve ostale tvornice želatine ispituju gotove uzorke

\* Kratki osvrt na problem fotografske želatine dao sam u časopisu Filmska Tehnika, **5/6**, 18-23 (1948).

<sup>1)</sup> W. F. Horst, Gelatine, Leim, Klebstoffe, **7**, 147-157 (1939).