

REFERATI

O BRZINI KOROZIJE

Smiljko Ašperger

Na problemu korozije rađeno je do danas veoma mnogo. Svi ti radovi mogu se svrstati principijelno u dvije grupe. U prvu grupu spadaju radovi, koji su vršeni u praktičnom cilju, odnosno s praktičnog gledišta. Proces korozije studiran je pod različitim okolnostima i u različitom mediju, pa se je zatim nastojalo iz velikog broja pojedinačnih eksperimenata stvarati općenite zaključke. U drugu grupu idu radovi više teoretske prirode, u kojima se proučavaju uzroci korozije. Ovaj put ne vodi neposredno do praktičnih rezultata, no ostavlja nadu, da će teoretska saznanja olakšati i ubrzati što uspješnije praktično rješavanje problema korozije.

Velika većina teoretskih radova prihvaća kao svoju idejnu bazu teoriju lokalnih elemenata, koju je pred više od sto godina postavio fizičar de la Rive, i tvrde da su svi procesi korozije, bez obzira, da li se odigravaju u tekućem mediju ili u atmosferi, elektrokemijske prirode. Na metalnim površinama javljaju se, uslijed raznovrsnih uzroka kemijske i fizikalne prirode, mjesta različitih elektrokemijskih potencijala, pa se na mjestima negativnijeg potencijala kovina otapa, a na plemenitijim mjestima izlučuje vodik.

Kod studija korozije potrebno je prema tome poznavanje djelovanja različitih faktora, od kojih se oni električne prirode, kao što su jakost struje, napon i dr. mogu proučavati tek na galvanским ćelijama, gdje su ulaz i izlaz struje odvojeni. Kao rezultat ovakovih i sličnih studija došlo se do zaključka, da kod korozije neke kovine uz red napetosti igraju važnu ulogu i neke druge pojave, kao što su prenapetost vodika na dotičnoj kovini, sklonost kovine pasiviranju, polarizacija i depolarizacija elektroda, svojstva oksidnih i drugih prevlaka, količina kisika i t. d.

Od svih faktora korozije, koje ćemo ukratko spomenuti, najvažniji je bez sumnje kiselost otopine i njena kemijska priroda. Različite kovine pokazat će različitu ovisnost brzine korozije od pH, pri čemu su principijelno moguća tri oblika funkcija, kako je to prikazano na diagramu 1. U slučaju II. diagrama 1. krivulja pokazuje minimum brzine korozije, jer je zaštitni oksidni sloj topiv i u lužnatom i u kiselom mediju.

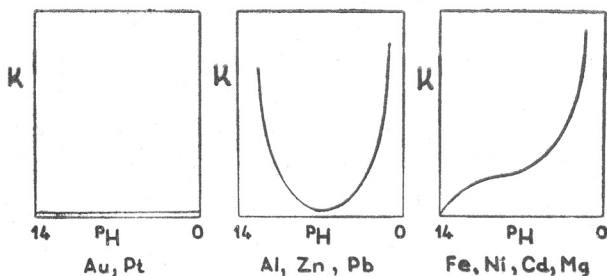


Diagram 1. Osnovni tipovi diagrama brzina korozije — pH

Ako je neka kovina u svrhu zaštite od korozije prekrivena drugom, i to potpunoma, t. j. bez pora, a prevlaka čvrsto prileži, tada se temeljna

Kovina ponaša kao i pokrovni sloj. No W. J. Müller i W. Machu (loc. cit.) uspjeli su dokazati da ne postoje tanke prevlake bez pora. Svaki tanki sloj sadrži pore, čije veličine ovise o naravi zaštitne prevlake. Prodrli neka tekućina kroz takovu poru do temeljne kovine nastaje kratkospojeni lokalni elemenat. Koja će se kovina otapati, da li temeljna ili pokrovni sloj, određuje red napetosti. Zaštitni pokrovni sloj ne mora biti baš kovina, već to mogu biti i različite oksidne, fosfatne i dr. prevlake, koje također, pod analognim uslovima, pokazuju stanovite pojedinačne potencijale kao i kovine. Ustanovljeno je nadalje da veličina pora igra u procesu korozije presudnu ulogu. Ako je veličina površine pora 10^{-5} cm^2/cm^2 kovinske površine, tada su pore tako sitne, da nisu uzrok korozionom procesu. Stvaranjem lokalnih elemenata razvija se na lokalnoj anodi kisik, koji je u stanju pasivirati ovako malu aktivnu površinu. Ako pak pore zauzmu 10^{-4} cm^2/cm^2 kovinske površine ili još više, doći će do korozije. Što su joni tekućine u kojoj kovina korodira manji, bit će brzina korozije veća. Redosljed djelovanja aniona je pri tom slijedeći:



Željezni oksid i hidroksid imaju pore veličine $3 \cdot 10^{-3}$ cm^2/cm kovinske površine. Slojevi oksida i hidroksido imaju pozitivniji potencijal od željeza i fungiraju kao katode. Stvaranjem lokalnih galvanskih elemenata željezo se na lokalnoj anodi otapa, a oslobođeni kisik nije u stanju pasivirati cijelu aktivnu površinu. Željezo se pri tom otapa u obliku ferijona (W. Palmer, loc. cit.), koji s hidroksilnim jonima vode stvaraju fero-hidrat. U prisutstvu kisika fero-hidrat prelazi ubrzo u feri-hidrat.

Kod aluminijsa, kroma i niklja su naprotiv pore oksidnih prevlaka veoma sitne i zauzimaju svega $1 \cdot 10^{-5}$ cm^2/cm^2 kovinske površine, pa je kisik, koji se oslobađa na lokalnoj anodi, u stanju pasivirati relativno malu aktivnu površinu.

Proces korozije može se odvijati samo onda, ako se vodik, koji se oslobađa na lokalnoj katodi, može slobodno razvijati. Nagomilavanjem vodika na katodi onemogućeno je vodikovim jonima da predaju katodi svoje naboje. Oko katode stvara se oblak vodikovih jona. Slično se oko anode, uslijed nagomilavanja kisika, stvara oblak negativnih jona. Posljedica tog grupiranja naboja je struja polarizacije, koja slabi tok glavne struje i sprečava proces korozije.

Kisik ubrzava proces korozije, jer djeluje kao depolarizator. No kisik povećava s druge strane i stabilnost zaštitnog sloja na kovinama i uništava »slaba mjesta«, t. j. zatvara pore u zaštitnom sloju, jer tvori oksidne prevlake. Djelovanje kisika na brzinu korozije je dakle dvostruko. Kisik s jedne strane djeluje kao stimulans, jer vrši depolarizaciju katode, a s druge strane djeluje inhibitorno, jer stvara kompletniji i stabilniji zaštitni oksidni sloj.

Ako se kod stanovitih uslova stvore na pr. četiri točke na kojima primjećujemo početak korozije, a kod nekih drugih uslova na istom takovom primjerku željeza uspostavi se dvadeset korozionih centara, tada se kaže da je u prvom slučaju vjerojatnost korozije pet puta manja nego u drugom. Međutim sve to još ne znači, da je brzina korozije drugog primjerka pet puta veća od korozije prvog primjerka. Istraživanja posljednjih godina pokazala su, da je brzina korozije to veća, čim je manja vjerojatnost korozije, t. j. proces korozije ide to većom brzinom, čim je manji broj korozionih centara. Prema tome u našem primjeru mi moramo očekivati, da je brzina razaranja u svakom pojedinom korozionom centru prvog primjerka veća nego drugog, iako je vjerojatnost za koroziju u drugom primjerku značajno veća.

Kisik umanjuje vjerojatnost korozije, jer umanjuje broj korozivnih centara, na kojima se može stvoriti korozivni proces, no kisik ujedno uvećava brzinu korozije u već početom procesu, jer depolarizira katodu. Zato možemo očekivati, da će kod male i srednje koncentracije kisika u otopini kisik uvećavati brzinu korozije, iako će u stanovitoj mjeri sniziti njenu vjerojatnost. Pritom smanjivanje vjerojatnosti korozije predstavlja njegov nedostatak s praktičnog gledišta, jer iako se korozija skoncetrira na manjem broju korozivnih centara na tim centrima razaranje ide brže, nego kad bi korozija zahvatila veliki broj područja.

Samo kod dovoljno velike koncentracije kisika, korozivni centri sasvim će nestati i vjerojatnost korozije bit će ravna nuli, t. j. metal je pasivan.

U lužnatim otopinama kod mnogih se kovina, na pr. kod željeza i niklja, inhibitora sposobnost kisika ističe do maksimuma i često su već malene količine kisika dovoljne da prekinu korozivni proces. To je i razumljivo, jer je u lužnatom mediju zaštitni sloj veoma otporan.

Različiti kemijski spojevi, koji su bogati na kisiku i mogu služiti kao prenosioci kisika, djeluju kao stimulatori korozije.

Temperatura djeluje na proces korozije veoma složeno. Povišenjem temperature ubrzava se kemijska reakcija na anodi, a također i difuzija vodika na katodi, no s druge strane smanjuje se koncentracija kisika. Možemo dakle očekivati, da će u početku povišenje temperature ubrzati proces korozije, dok kod viših temperatura, uslijed preniske koncentracije kisika, može doći do smanjenja brzine korozije.

Diagram 2. prikazuje ovisnost brzine korozije željeza od temperature u vodi kod zatvorenog i otvorenog sistema. U otvorenom sistemu krivulja pokazuje maksimum. U zatvorenom sistemu, kada kisik ne može izlaziti, brzina korozije linearna je funkcija temperature.

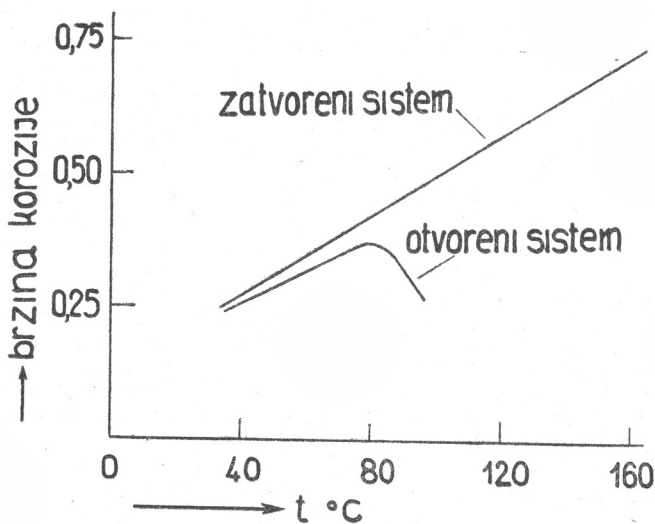
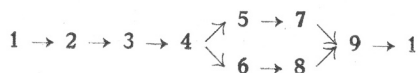


Diagram 2. Ovisnost brzine korozije željeza od temperature u vodi u zatvorenom i otvorenom sistemu

Iz svega toga vidimo, da je brzina korozionog procesa rezultat djelovanja mnogih faktora. Većina elementarnih procesa proizlazi jedan iz drugog, no jedan dio tih procesa može teći paralelno. Smatra se, da pri određenim uslovima za svaki elementarni proces postoji neki određeni otpor R , koji smeta tok procesa. Ako imamo na pr. cijeli niz povezanih procesa



sa otporima

$$R_1 + R_2 + R_3 + R_4 \quad \begin{matrix} + R_5 + R_7 \\ + R_6 + R_8 \end{matrix} + R_9$$

onda na putu 1—4 i 9—1 moramo zbrajati otpore, dok na putu 4—9 moramo zbrajati veličine obratno proporcionalne otporu (provodljivosti). Otpor čitavog procesa bit će prema tome

$$\Sigma R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + \frac{(R_5 + R_7)(R_6 + R_8)}{R_5 + R_6 + R_7 + R_8} + R_9.$$

Zajednička brzina procesa ovisi uopće od svih elementarnih procesa. No ukoliko jedan od elementarnih procesa (proces n), koji nema neke paralelne veze s drugim procesima, posjeduje znatno veći otpor negoli svi ostali, t. j.

$$R_n \gg R_1, R_2, R_3, \dots,$$

možemo računati da će zajednička brzina procesa biti praktički dirigrana isključivo veličinom otpora R_n , t. j. korozija se odvija pod kontrolom procesa n . Međutim ako svi elementarni procesi budu više ili manje srazmjerni, onda svi procesi djeluju na zajedničku brzinu procesa i nekog »kontrolirajućeg faktora« nema.

Ako se uslovi u toku korozionog procesa ne mijenjaju i ako procesi, koji su u vezi sa stvaranjem zaštitnog sloja praktički ne igraju nikakvu ulogu, onda će brzina korozije biti konstantna, kao što je to prikazano krivuljom I na dijagramu 3. Pravac ćemo dobiti i onda, ako su faktori koji ubrzavaju koroziju i oni koji usporuju koroziju u ravnoteži. Odnose ovakove vrste možemo često primijetiti kod magnezijevih legura, ako je volumen otopine dovoljno velik i ako se otopina mijesha.

Ako se brzina korozije smanjuje tokom vremena uzrok smanjivanju brzine jest najčešće stvaranje zaštitnih slojeva ili učvršćivanje onih slojeva, koji već postoje, zatim pomanjkanje reagensa, t. j. smanjenje koncentracije tekućine, koja uzrokuje koroziju, ili smetnje u difuziji vodika. Ovamo možemo ubrojiti mnogobrojne korozione procese željeza, cinka, aluminijevih legura, bakra u neutralnim otopinama, kao i mnoge slučajeve atmosfere korozije. Brzina korozije prikazana je u tom slučaju analognim krivuljama kao što je krivulja II na dijagramu 3.

Krivulje tipa III na dijagramu 3, odnose se na procese, koji teku sa ubrzanjem. Ako na pr. proces korozije teče sa značajnom brzinom i toplina se reakcije ne može tako brzo odvojiti sa površine kovine, nastat će krivulje tipa III. Ovamo ubrajamo slučajeve korozije mnogih metala u kiselinama, korodiranje aluminija u lužnatom mediju, korozije magnezijevih legura u otopinama soli i dr.

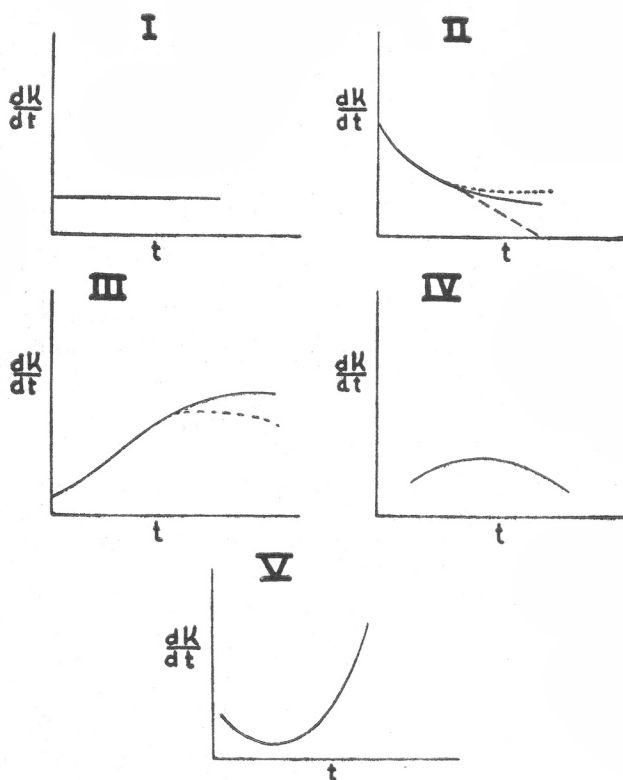


Diagram 3. Ovisnost brzine korozije o vremenu

Krivulje tipa IV s maksimumom eksperimentalno su ustanovljene kod čitavog niza metala sa zaštitnim slojevima stvorenim na uzduhu prije početka korozije, ili sa umjetno napravljenim zaštitnim slojevima.

Pod stanovitim okolnostima eksperimentalno su ustanovljene i krivulje tipa V s minimumom brzine korozije, što je posljedica djelovanja različitih faktora.

Spomenuli smo da korozija željeza odgovara tipu II diagrama 3. To potvrđuju nedavno izvedena ispitivanja W. Machu-a (loc. cit.) na koroziji željeza zaštićenog prirodnim oksidnim i umjetnim fosfatnim prevlakama.

Machu je ustanovio, da se kod korozije željeza stalno povećava površina lokalnih anoda, i to u tolikoj mjeri, u koliko se smanjuje površina lokalnih katoda. U početku korozije je naime suma svih lokalnih katodnih površina F_K daleko veća od sume svih lokalnih anodnih površina F_A . Tokom procesa korozije F_K stalno opada, a F_A se neprestano povećava. F_{K_0} veličina je svih lokalnih katodnih površina kada je reakciono vrijeme $t = 0$. Prema tome

$$F_{K_0} = F_A + F_K \quad (1)$$

W. J. Müller (loc. cit.) našao je način za određivanje anodne površine F_A našavši matematsku ovisnost njene veličine od vremena pasiviranja t_p i gustoće početne struje i_0 kod »anodne obradbe« kovine u svrhu njena pasiviranja. Iz njegova zakona pasiviranja

$$t_p = B \left(\frac{i_0}{F_A} \right)^{-n} \quad (2)$$

može se na temelju eksperimentalnog određivanja veličine t_p i i_0 odrediti veličina F_A (B i n su konstante), a uz pomoć jednadžbe (1) i F_K .

Ispravnost Müller-ovog zakona pasiviranja dokazana je na različite načine čak i planimetrijskim određivanjem F_A i F_K pod mikroskopom.

W. Machu je uspio pokazati, da je bitni faktor, koji određuje brzinu korozije kod željeza, veličina i postojanost katodne površine F_K . Za vremensku promjenu katodne površine kod procesa korozije izveo je Machu zakonitost,

$$k = \frac{2,3}{t} \log \frac{F_{K0}}{F_{K0} - F_K}, \quad (3)$$

koja formalno odgovara izrazu za konstantu brzine monomolekularne reakcije. Ispravnost ove jednadžbe autor je dokazao na mnogo primjera kod korozije željeza, koje je zaštićeno oksidnim i fosfatnim prevlakama. Konstanta brzine korozije k predstavlja egzaktnu mjeru za brzinu korozionog procesa.

Jednadžba (3) pokazuje, da brzina korozije uopće ne ovisi o prilika na lokalnoj anodi, kako bi se to inače moglo očekivati, budući da na anodi dolazi do otapanja metala. To je novo zapažanje od znatne važnosti za poglede na mehanizam korozionog procesa.

Proces difuzije vodika na katodi daleko je najsporiji proces, pa je prema tome razumljivo da će procesi depolarizacije vodika na katodi biti odlučni za sumarnu brzinu korozije. Brzina kemijske reakcije kod otapanja metala na anodi daleko je veća od brzine difuzije. Difuzija vodika odvija se na katodi, pa je razumljivo, da veličina katodne površine može igrati presudnu ulogu kod brzine korozije.

Do sada se je najveća pozornost obraćala na prilike na lokalnoj anodi, jer na njoj dolazi do otapanja metala. Proces na katodi su se zapostavljali. Malo se na pr. znade o pojavama pasiviteta na katodi, koje pojave čini se da bitno utječu na polarizaciju, odnosno na depolarizaciju katode, a s time i na brzinu korozije. Nije isključeno da će ovi radovi W. Machu-a dati pravac daljnjem studiju korozije.

LITERATURA

- 1) W. Machu, Österr. Chem. Ztg., **7**, 148 (1949).
- 2) W. Jänicke u. K. F. Bonhöffer, Z. Physikal. Chem., **193**, 301 (1944).
- 3) W. Machu, Korros. u. Metallschutz, **20**, 1 u. 12 (1944); **19**, 274 (1943).
- 4) F. Tödt, u. K. Damaschke, Korros. u. Metallschutz, **16**, 109 (1940).
- 5) W. J. Müller u. M. Machu, Monatsh., **60**, 359 (1932).
- 6) W. Palmaer, Korros. u. Metallschutz, **12**, 139 (1936).
- 7) W. Machu, Metalische Überzüge, Leipzig 1943.
- 8) G. V. Akimov, Teorija i metodi issledovanija korrozii metallov, Moskva, Leningrad 1945.
- 9) O. Bauer, O. Kröhnke u. G. Masing, Die Korrosion metalischer Werkstoffe, B. I., Leipzig 1936.
- 10) Bericht über die Korrosionstagung 1935, B. IV, V, u. VI, Berlin 1936.

ABSTRACT

The Velocity of Corrosion

by

Smiljko Ašperger

The influence of different factors on the corrosion of metals has been shown. As a result of recent investigations on the velocity of corrosion of iron protected with natural oxide- or artificial phosphate coatings, it has been established that the main factor influencing the velocity of corrosion in the case of iron is the size and stability of the surface of the cathode F_K , this being the total of all local cathodes. The velocity of corrosion does not depend at all on the conditions prevailing on the anode, although the solution of the metal takes place on the anode. The slow process of hydrogen diffusion and in connection with it the process of depolarisation of the hydrogen on the cathode determine the velocity of the corrosion of the iron.

RENTGENSKA STRUKTURNA ANALIZA ORGANSKIH SPOJEVA

II. Određivanje strukture molekula

Drago Grdenić

U prvom dijelu referata¹⁾ izneseni su neki markantniji i noviji primjeri primjene rentgenskih metoda u određivanju veličine i simetrije molekula. Tom smo prilikom pokazali, kako se ta faza, t. zv. prva faza rentgenske strukturne analize, može uspješno primijeniti u kemiji tako, da se određivanje potpune strukture rentgenskim putem ne mora ni provesti.

Najvažnija pitanja organske kemije vezana su međutim upravo sa pitanjem strukture molekula. Određivanje strukture kemijskim putem prate često velike poteškoće, koje se mogu umanjiti ili ukloniti upravo fizikalnim metodama. Zato je određivanje strukture rentgenskim putem od naročitog interesa za kemičare. No nažalost, kako smo već prošli put u samom početku istakli, rentgenska analiza molekula nepoznate strukturne formule imala je do sada vrlo skromne uspjehe. Razlog tome leži u okolnosti, što nismo u stanju direktno izmjeriti faze, u kojima interferiraju rentgenske zrake rasijane svakim pojedinim atomom elementarne stanice ili, kako smo to već rekli, prisiljeni smo probom odrediti predznake strukturnim amplitudama $F(hkl)$. To jasno dovodi do ogromnog računskog posla kod molekula sa iole većim brojem atoma. U posljednje vrijeme vrše se znatni naponi, da se ta zaprijetka svlada i rezultati, kako ćemo poslije vidjeti, nisu izostali. Kako bilo da bilo, određivanje strukture nepoznatih kemičarima rentgenska strukturna analiza još ne može preuzeti.

No, ta okolnost ni u koliko ne umanjuje značaj i ulogu rentgenskih metoda u kemiji. Studij strukture molekule ne iscrpljuje se njenom strukturnom formulom. Organskoj kemiji potrebno je točno poznavanje geometrije molekula. Moderno učenje o svojstvima i strukturi molekula počiva na principima valne mehanike. To učenje traži znanje međuatomskih razmaka, atomskih radija, valentnih kuteva, međusobnog položaja atoma i rasporeda elektrona. Gotovo svi podaci te vrste dobiveni su kao rezultat potpune rentgenske strukturne analize. S tom namjerom podvrgavaju se rentgenskoj strukturnoj analizi sasvim obične molekule, molekule čiju strukturu ili bolje reći strukturnu formulu kemija već odavno pozna. Takva istraživanja obogaćuju naše znanje o molekularnoj arhitekturi i donose sveudilj nešto novo. Sa stanovišta tih i takvih priloga organskoj kemiji treba promatrati napore i uspjehe rentgenskih istraživanja.

Kako je ranije rečeno, prostorna grupa kristala i veličina elementarne stanice određuje se na osnovu geometrije rentgenograma i sistematizacije »pogašenih«²⁾ refleksa na plohama neke zone. Određivanje strukture zahtjeva mnogo više, ono zahtjeva: mjerenje intenziteta svakog refleksa, svake pjege na rentgenogramu. Daljna etapa sastoji se u izboru predznaka strukturnim amplitudama izračunatih iz izmjerenih intenziteta, a treća i konačna etapa je Fourierova sinteza funkcije elektronske gustoće u kristalu. Tek ova posljednja etapa daje sve ono što pomoću rentgenskih metoda možemo o strukturi molekule doznati, a to su u prvom redu međuatomski razmaci i raspored elektrona.

1) Intenzitet rentgenskih interferencionih maksimuma. Prvu teoriju interferencije rentgenskih zraka na kristalu dao je već Laue odmah nakon otkrića same pojave. Po toj teoriji tretira se kristal kao trodimenzionalna optička rešetka³⁾, a interferencija se zbiva pod ovim uslovima: a) svi atomi u kristalnoj rešetki potpuno su nepomični, tj. ne uzima se u

obzir temperatura, b) apsorpcija unutar kristala ne postoji, zanemaruje se dakle faktor apsorpcije, c) sposobnost rasijavanja svih atoma je ista ili, drugim riječima, t. zv. atomski faktor jednak je za sve atome, d) rešetka pripada primitivnoj triklinskoj i konačno e) smatra se da atome pobuđuje na rasijavanje samo primarni val zraka, a djelovanje se rasijanih valova na susjedne atome zanemaruje (zanemaruje se tako zvana primarna ekstinkcija). Po ovom posljednjem uvjetu prozvana je *Laueova* teorija kinematičkom za razliku od dinamičke koju je razvio *C. G. Darwin* kasnije, a koja uzima u obzir i valove, koje su pobudile već rasijane zrake na atomima i koji također međusobno interferiraju i slabe konačni efekt. *C. G. Darwin* uzeo je dalje u razmatranje teksturu kristala, Nisu naime svi kristali po svojoj mikroskopskoj građi jednaki. Obično su kristali sastavljeni od blokova. Razlike u orijentaciji takvih blokova iznose do nekoliko minuta. Ako je veličina blokova manja od 10^{-4} cm, tada je to idealno mozaični kristal. Većina kristala organskih spojeva dobivena na običan način iz otopina ili sublimacijom i jesu takvi kristali i oni su najpovoljniji za rentgensku strukturnu analizu. Za svaku sigurnost uobičajeno je »kalenje« kristala u tekućem uzduhu. Čini se to zato, jer u prirodi i onako ne postoje potpuno idealni kristali, već kristali sastavljeni od većih ili manjih blokova. Upotreba takvih kristala omogućuje nam primjenu formule interferencije za idealno mozaične kristale.

Zanimivo je, da je to formula, koju je izveo *Laue* za idealni kristal ne uzimajući u obzir primarnu ekstinkciju. To se mora interpretirati ovako. Svaki pojedini blok mozaičnoga kristala doprinosi interferenciji kao idealni kristal. Za njega dakle vrijedi *Laueovo* razmatranje. Primarna se ekstinkcija pak može zanemariti zato, jer su blokovi vrlo mali i pomaknuti međusobno. Doprinos svakog bloka u interferenciji sumira se prosto u konačni efekt, a do interferencije valova rasijanih susjednim blokovima ne dolazi, jer je dezorijentacijom blokova uklonjena koherencija potrebna za interferenciju. Kod točnijih mjerenja treba ipak uzeti u obzir međusobno zastiranje susjednih blokova, tj. sekundarnu ekstinkciju, koja se uostalom najviše očituje kod jakih maksimuma nižeg reda interferencije (malih *hkl*).

Od važnosti je pitanje oblika i jačine interferencionog maksimuma. Pod oblikom interferencionog maksimuma razumijevamo krivulju rasporeda intenziteta kao funkciju *Braggova* kuta u blizini maksimuma. Kod mozaičnih kristala ima ta krivulja zvonoliki oblik. Od osobitog je značenja njena širina. Jednostavnom primjenom teorije interferencije na optičkoj rešetki izlazi, da bi maksimum morao biti savršeno uzak. Činjenica pokazuje, kako upravo rekosmo, da je ukupna energija rasijanih zraka u jednom interferencionom maksimumu raspoređena od nule do maksimalne vrijednosti. *Lorentz* je pokazao da integraciju interferencione funkcije treba provesti i po valnoj dužini i po prostornom kutu u okolici smjera primarnog snopa, drugim riječima, treba uzeti u obzir da zrake nisu potpuno monokromatske i da primarni snop nije potpuno paralelan. U istom smjeru djeluje i mozaičnost kristala na širinu maksimuma. Tako dobivena korektura u formuli za ukupnu energiju zraka u interferencionom maksimumu zove se *Lorentzov* faktor. Za različite slučajeve snimanja izračunao ga je *Laue*. Za rotirajući kristal i »monokromatske« zrake faktor *Lorentza* za proporcionalan je razlomku $1/\sin 2\theta$, gdje je θ *Braggov* kut.

Širina linija kod snimaka učinjenih po *Debye-Scherreru* može imati sasvim drugi karakter. *Laue* je pokazao da uz redovito proširenje linija uz proširenje podvrgnuto *Lorentzovom* faktoru, postoji i proširenje, koje se pojavljuje, kad veličina kristalita u prašku padne ispod 10^{-5} cm. Mjerenjem ovog proširenja može se odrediti veličina kristalita.

Temeljna formula rentgenske strukturne analize je formula, koja vezuje ukupnu energiju rentgenskih zraka sadržanu u interferencionom maksimumu sa strukturnom amplitudom. Za mozaični kristal intenzitet rasijanih rentgenskih zraka proporcionalan je kvadratu strukturne amplitude: $I \sim F(hkl)^2$. U jednadžbu ulaze preostali faktori, koji ovise o Braggovom kutu i o valnoj dužini. Jedan od tih faktora je već gore spomenuti Lorentzov faktor.

Drugi faktor ovisan o Braggovom kutu je polarizacioni ili Thomsonov faktor. Taj faktor uzima u obzir polarizaciju rentgenskih zraka pri rasijavanju na kristalu. On je uzet iz klasične elektromagnetske teorije optičkih pojava i praksa je pokazala da vjerno prati promjenu intenziteta rasijanih rentgenskih zraka u ovisnosti od kuta (20) sa smjerom primarnog snopa. Zrake naime koje puštamo na kristal nisu polarizirane i električna komponenta elektromagnetskog vala titra u svim smjerovima okomitom na zraku. Takva će biti i svjetlost rasijana u smjeru primarnog snopa zraka. U smjeru pak okomitom na primarni snop biti će rasijane zrake polarizirane, električni vektor titra u njima poprijeko na smjer primarnoga snopa. Zbog toga će i rasijane zrake u smjeru primarnog snopa biti najjače, a u smjeru okomitom najslabije. Intenzitet posljednjih bit će polovica intenziteta zraka rasijanih u smjeru primarnog snopa. Thomsonov faktor prema tome iznosi: $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$.

Kod točnog mjerenja intenziteta refleksa, a takvo je mjerenje nužno provesti kod određivanja strukture, uzima se u račun apsorpcioni faktor. Taj faktor uzima u obzir apsorpciju rentgenskih zraka u kristalu. Kako su kristali, koje upotrebljavamo za mjerenja maleni i tanki, to je za veličinu apsorpcionog faktora u prvom redu odgovorna priroda tvari, a ovu opet karakterizira njen koeficijent apsorpcije μ . Faktor apsorpcije A definira se formulom: $A = \int e^{-\mu(s_1 + s_2)} dV$, gdje su s_1 i s_2 putevi primarne, odnosno rasijane zrake kroz kristal, a integracija se provodi preko cijelog volumena kristala V koji se nalazi kod danog refleksa u snopu rentgenskih zraka. Iz toga slijedi da treba uzeti u obzir i formu kristala. Najpraktičnije je raditi sa tankim kristalima forme iglica. Tada se kristal »kupa« u zrakama i presjek snopa određen je dimenzijama kristala. Idealno bi bilo, kad bi kristal imao cilindričnu formu. Tada bi svi refleksi nastali pod sličnim uvjetima prolaza zraka kroz kristal i nebi bilo teško uvesti faktor apsorpcije. Cilindrična forma kristala može se u izvjesnim slučajevima postići brušenjem ili rastom kristala iz taline u uskoj kapilari. Općenito treba faktor apsorpcije izračunati za svaki refleks. Ako je kristal pločica znatno šira od snopa zraka, može se faktor apsorpcije izraziti dovoljno jednostavnom formulom. U drugim se slučajevima izračuna A približnom grafičkom integracijom. Drugim riječima, korektura mjerenih intenziteta na apsorpciju neugodan je posao, no kod tvari većih koeficijenata apsorpcije uvijek ga se isplati provesti. Valja istaknuti jednu utješnu okolnost kod istraživanja čisto organskih tvari. Spojevi, koji sadrže samo ugljik, vodik, kisik i dušik, imaju malen koeficijent apsorpcije, pa ako je kristal tanak, može se faktor apsorpcije zanemariti, a da time ne nastaje naročita pogreška. Teškoće zbog apsorpcije nastaju onda, kad je potrebno snimiti zonu igličastog kristala okomitu na smjer duljine kristala. Često je to dovoljan razlog, da se dotični spoj zbog takvog rasta kristala ne može uzeti u ispitivanje.

Kod snimanja praška po metodi Debye-Scherrera ili kod rotirajućeg kristala u jednadžbu za intenzitet linija odnosno pjega ulazi još faktor multipliciteta. Tim se faktorom uzima u obzir broj ploha istog međusobnog razmaka, dokle takvih ploha, koje daju refleks pod istim

Braggovim kutem. To su plohe iste kristalografske forme $\{hkl\}$. Jasno je, da faktor multipliciteta ovisi o sustavu, kojem kristal pripada i različit je za svaku formu. Što je sustav bogatiji elementima simetrije, to se faktor multipliciteta više ispoljuje. Tako na pr. kristal triklinskog sustava ima faktor multipliciteta za metodu praška vrijednost 2, jer na isto mjesto na filmu gdje pada linija koja pripada refleksu hkl , pada i linija refleksa hkl . Za kubični sustav, za refleks hkl je faktor multipliciteta 48, a za refleks $00l$ (plohe kocke) je razumljivo 6. Faktori multipliciteta za metodu praška i metodu rotirajućeg kristala međusobno se razlikuju. Kod snimanja kristala malim intervalom rotacije i kod mjerenja spektrografom jasno otpada faktor multipliciteta.

Iz ovoga, što smo rekli slijedi da se može napisati ovakova jednadžba za intenzitet interferencionog maksimuma:

$$I \sim \frac{1}{\sin 2\theta} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot A \cdot e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \cdot F(hkl)^2$$

Faktor $e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$ zove se temperaturni faktor i o njemu ćemo govoriti niže.

Prema tome, kad se za svaki refleks hkl (interferencioni maksimum) odrede svi ti faktori onda se po gornjoj formuli izračunaju kvadrati strukturnih amplituda: $F(hkl)^2$. Kvadrat strukturne amplitude zove se još strukturni faktor. Formulu za strukturnu amplitudu dalj smo u prvom dijelu referata. Da ponovimo, ona sadrži koordinate svih atoma u elementarnoj stanici, cijele brojeve hkl i atomne amplitude. Brojevi hkl (redovi interferencije) poznati su nam već iz prve faze strukturne analize. Njih dobijemo indiciranjem rentgenograma. Koordinate atoma u elementarnoj stanici tražimo, jer odrediti koordinate atoma znači ustanoviti potpunu strukturu. Iz toga slijedi da nam moraju biti poznate atomne amplitude. Što su to atomne amplitude?

Rentgenske zrake rasijavaju se na elektronima. Po klasičnoj predodžbi rentgenske zrake pobuđuju elektrone na emisiju. Kod toga jezgre atoma gotovo i ne sudjeluju zbog svoje velike mase u poredbi sa masom elektrona. Iz toga slijedi, da će sposobnost rasijavanja atoma biti proporcionalna broju njegovih elektrona. U rentgenskoj metodici prihvaćena je kao jedinica rasijavanja ona energija koju rasijava jedan slobodni elektron po klasičnoj elektromagnetskoj teoriji. Maksimalna vrijednost atomne amplitude može dakle biti jednaka ukupnom broju elektrona jednog atoma, t. j. jednaka njegovom rednom broju. Valovi rasijani jednim elektronom interferiraju međutim sa valovima rasijanim svim ostalim elektronima u atomu. Učinak interferencije bit će neznatan, ako su fazne razlike među valovima rasijanih elektronima vrlo male. To će biti u slučaju interferencionih maksimuma hkl pod malim Braggovim kutem. U tom je slučaju atomska amplituda prosto jednaka sumi elektronskih amplituda, to jest skoro je jednaka rednom broju atoma. Kod većih Braggovih kuteva fazne razlike među valovima rasijanih elektronima postaju veće, učinak interferencije je veći i atomna amplituda postaje sve manja i manja.

Ovisnost atomne amplitude f o kutu θ daje se u formi $f \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ jer po

Braggovoj formuli je fazna razlika ovisna o kvocijentu $\frac{\sin \theta}{\lambda}$. Interferencija valova rasijanih elektronima u atomu ovisi o rasporedu elektrona u atomu. Iz toga slijedi, da se atomne amplitude kao funkcije od $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ mogu izračunati za svaku vrstu atoma ili jona samo, ako je poznata

funkcija rasporeda elektrona u atomu, t. zv. radijalna elektronska gustoća $D(r)$. Funkcije $D(r)$ za pojedine atome izračunate su pomoću metoda valne mehanike. Za lake atome najbolje su se pokazale vrijednosti f iz $D(r)$ koju je dobio D. R. Hartree. Za atome, čiji je redni broj veći od 23, najbolje slaganje sa eksperimentom daju atomne amplitude proračunate na osnovu radijalnog rasporeda elektrona dobivenog statistikom Thomas-Fermi. Od interesa je spomenuti, da su prve funkcije radijalnog rasporeda elektrona u atomu dobili eksperimentalno Bragg, James i Bosanquet još g. 1922. Oni su te funkcije dobili iz točnog mjerenja intenziteta refleksa na natrijevom kloridu, budući su mogli pretpostaviti, da im je položaj atoma u rešetki točno poznat. Njihove krivulje prethodile su dakle kasnije dobivenim funkcijama rasporeda elektrona, koje je našla valna mehanika.

Pokazalo se međutim da ni tako dobivene atomne amplitude ne zadovoljavaju uvijek. Tako na primjer atomna amplituda ugljika proračunata gore spomenutom metodom odgovara bolje formuli za intenzitet, ako se radi o dijamantu ili zasićenim ugljikovodicima, nego ako se radi o grafitu ili o aromatskim ugljikovodicima. Stvar je u tome, što su vrijednosti atomnih amplituda dobivene uz pretpostavku potpuno slobodnog, nepobudjenog, »vodiku sličnog« atoma. Kod mnogih spojeva to neće vrijediti. Valentni elektroni, koji ostvaruju kovalentnu vezu između atoma deformiraju sferni raspored elektronske gustoće. Valentno stanje atoma unosi izvjestan smjer u distribuciju elektrona i atomna amplituda gubi svoju izotropnost. To treba uzimati u obzir kod komparacije izračunatih i mjerenih strukturnih faktora.

Međutim i onda, kad su sa mnogo pažnje uzeti u račun svi faktori, o kojima smo govorili, izračunati intenziteti ne slažu se dobro sa izmjerinama. Odstupanje je to veće, što je veći poredak interferencije, što je veći Braggov kut. To je razumljivo, jer nije uzeto u obzir temperaturno gibanje atoma. Strukturni faktor izračunat na osnovu pretpostavke, da su atomi u rešetki nepomični, ne može biti vjerni odraz stvarnih prilika, pod kojima se odvija rasijavanje rentgenskih zraka u kristalu.

Uzeti u obzir titranje atoma u kristalnoj rešetki i kvantitativni upliv toga titranja na intenzitet rentgenskih interferencijinih maksimuma teoretski je vrlo teško. Do sada je dat račun za kubične i heksagonalne kristale sastavljene iz istovrsnih atoma. Učinio je to prvi Debye još g. 1914 pa se zato temperaturni faktor zove često Debye-evim faktorom. Bez sumnje mora titranje atoma u rešetki biti od značenja za interferenciju valova rasijanih elektronima, jer unosi nove fazne razlike. Ustanovljeno je, da kod obične temperature srednji otklon atoma iz ravnotežnih položaja iznosi oko 0,25 Å. To je već red veličina među koje spadaju i valne dužine rentgenskih zraka. Tako na pr. $K\alpha$ volframa iznosi 0,21 Å, a $K\alpha$ molibdena 0,71 Å. I tu dakle vrijedi kao kod atomnog faktora, da fazne razlike to više rastu, što je valna dužina manja. Za nas je ovdje važna ovisnost temperaturnog faktora o Braggovom kutu, to jest, gdje temperaturno titranje atoma u većoj mjeri slabi interferenciju, dali na bližim ili daljim interferencionim maksimumima. I tu je opet slično kao kod atomnog faktora. Na bližim maksimumima na onim pod malim Braggovim kutem, toplinsko titranje atoma vrlo se malo očituje, što je Braggov kut veći, što je poredak interferencije veći, to su maksimumi više oslabljeni zbog toplinskog titranja, a u mnogim slučajevima se i ne pojavljuju. Da je upliv toplinskog titranja atoma najjači baš kod dalekih refleksa, može se najjednostavnije objasniti pomoću Braggove formule. »Daleki refleksi« nastaju na plohamu malenog međusobnog razmaka. Ako zamislimo da su baš toplinski titraji atoma okomiti na plohe refleksa,

onda će oni, jasno, doći do izražaja najviše tamo, gdje su plohe najbliže jedna drugoj, t. j. kod refleksa pod velikim Braggovim kutem.

Uticaj temperaturnoga faktora jasno se očituje na formi interferencijskih maksimuma. Oni misu više oštri, intenzitet ne pada brzo s jedne i druge strane od mjesta određenog Braggovim kutem, već u intervalu od $1-2^\circ$. Toplinsko titranje atoma često je smetnja rentgenskoj strukturalnoj analizi jer umanjuje broj refleksa, a time i točnost određivanja atomskih parametara. Korektura na toplinsko titranje putem temperaturnog faktora uglavnom je kvalitativna i svodi se na odabiranje najpovoljnije vrijednosti eksponenta B.

2) **Mjerenje intenziteta.** Iz toga slijedi, da je mjerenje intenziteta interferencijskih maksimuma *hkl* najodgovorniji posao kod rentgenske strukturalne analize. Razumljivo je stoga, da postoji čitav niz različitih metoda izrađenih u tu svrhu. Kod svih se metoda nastoji olakšati i pojednostavniti tehnika mjerenja, jer se obično radi o 100 do 200 refleksa jedne zone, koje treba izmjeriti.

Bragg je prvi mjerio intenzitet rentgenskih interferencija na kristalu. U tu je svrhu konstruirao poseban spektrograf sa jonizacionom komorom. Oko zajedničke osi može se okretati i kristal i jonizaciona komora tako, da svi refleksi zone, čija je os ujedno i os rotacije kristala, mogu biti »uhvaćeni« jonizacionom komorom. Jonizaciona komora radi pri struji zasićenja, što se postizava napetošću od 200—1000 volta već prema tome, kakvim je plinom komora punjena. Struja jonizacije kod takvih uslova proporcionalna je ukupnoj energiji rentgenskih zraka, koje su ušle u jonizacionu komoru.

Jonizaciona metoda mjerenja intenziteta ostaje do danas najsigurnija i najtočnija metoda. Braggov spektrograf u mnogome je usavršen. Struja jonizacije pojačava se elektronskim cijevima (obično 2 triode), a kristal i komora pokreću se automatski. Otkloni galvanometra registriraju se automatski. Ipak, i danas nije još izveden veliki broj radova na osnovu intenziteta izmjerenih jonizacionim spektrografom.

Već kod prvih početaka rentgenske strukturalne analize uvedene su fotografske metode po uzoru na metode određivanja intenziteta, spektralnih linija. Kao što je poznato, te se metode sastoje u fotometrijskom mjerenju zacrnljenja fotografske ploče ili filma. Zacrnljenje je to veće, što je intenzitet zraka veći. Kod rentgenskih zraka vrijedi tu linearni odnos za zacrnljenja manja od 0,8. To ovisi jasno o emulziji. Za običnu svjetlost kao što je poznato to nije slučaj. Osim toga, za navedene vrijednosti zacrnljenja za rentgenske zrake je eksponent po Schwarzschildovom zakonu $p = 1$. To je utvrđeno i eksperimentalno. Kako kod rentgenskih mjerenja ulaze u obzir i veća zacrnljenja, to treba poznavati točnu karakteristiku rentgenskog filma. Ako smo prisiljeni upotrebiti metodu rotirajućeg kristala u intervalima, tada je mjerenje intenziteta neizbježno vezano sa snimanjem tridesetak rentgenograma uz isto vrijeme ekspozicije i uz jednaku jačinu rentgenskih zraka, te istodobno razvijanje u istom razvijaju. Širokom primjenom Weissenbergovog rentgenskog gonijometra udomaćile su se fotografske metode mjerenja intenziteta. Tim se aparatom mogu snimiti na jednom filmu formata na pr. 18×20 cm svi refleksi jedne zone. Tako se pogreške snimanja i razvijanja u mnogome smanjuju. Zato je i većina strukturalnih radova izvedena na taj način. Postoje i specijalni fotometri osobito prilagođeni za mjerenje zacrnljenja pjege na rentgenogramu.

U rentgenskoj strukturalnoj analizi mjere se relativni intenziteti interferencija i točnost ne mora biti osobito velika. Rezultati mnogih ranijih radova pokazuju, da je često dovoljno ocijeniti intenzitete od oka po zacrnljenju. Takvo vizuelno ocjenjivanje intenziteta točnije je kod sla-

bijih refleksa. Olakšano je upotrebom nefiltriranih K-zraka, jer na taj način uz pjege, koje pripadaju $K\alpha$ -zrakama imamo na istom filmu i pjege, koje su nastale od $K\beta$ -zraka. Odnos intenziteta prvih i posljednjih dobro je poznat i u tom odnosu moraju stajati i zacrtnjenja obih pjege istog refleksa (uz pretpostavku dakako da se nalaze na linearnom dijelu krivulje zacrtnjenja).

Danas se osjeća živo nastojanje, da se istraživači kristalnih struktura oslobode teškoća fotografskih metoda. Američke firme stavljaju već na raspolaganje spektrografe, u kojima je jonizaciona komora zamjenjena Geiger-Müllerovim brojačem. To su spektrografi, koji automatski registrišu broj pražnjenja u formi krivulje. Takvi su se aparati pokazali međutim nepodesni za rentgensku strukturu analizu. Kritičan osvrt na rad takvih spektrografa sa brojačem dala je nedavno K. Lonsdale³⁾. Njeni su zaključci slijedeći. Geiger-Müllerovi brojači mogu se upotrijebiti za mjerenje intenziteta rentgenskih refleksa na kristalu, i to daleko bolje za slabe reflekske, nego za jake. Ako se kod mjerenja jaki refleksi oslabe baždarenim metalnim folijama, mogu se lijepo mjeriti refleksi čiji se intenziteti odnose kao 1:100000. To je mnogo bolje nego što se može postići jonizacijom komorom. Međutim tako visoka osjetljivost neda se postići navedenim komercijalnim aparatima. Automatski registrator snizuje taj odnos na 1:300. Osim toga automatski registrator unosi netočnosti, jer radi linearno samo do 100—150 pražnjenja u sekundi. Zato je Lonsdale radila sa mehaničkim brojačem, koji prestaje biti upotrebljiv kod 2000 pražnjenja u sekundi, što je još uvijek malo za jake reflekske. Mjeriti sa sigurnošću moglo se još 10 pražnjenja u minuti po vrh 20 pražnjenja u minuti uzrokovanih difuznim zrakama. No kod tako slabih refleksa treba mjeriti kroz vrijeme od 10 minuta, sa stalnom kontrolom difuznih zraka. Uza sve to može se postići točnost od 7% kod 20 pražnjenja u sekundi i 1% kod 1000 pražnjenja u sekundi, ako se broji za vrijeme od pola minute. Iz toga slijedi, kako kaže A. I. Kitajgorodski⁴⁾, da će biti najzgodniji spektrograf, u kojem će se moći upotrijebiti i jonizaciona komora i brojač, to jest, prva za jake reflekske, a drugi za slabe. U citiranoj radnji pokazala je dalje Lonsdale, kako se može upotrijebiti brojač za ispitivanje nebraggovskog rasijavanja.

Još jedan novi prijedlog za mjerenje intenziteta refleksa donesen je nedavno opet u SAD. Autor nastoji iskoristiti⁵⁾ u tu svrhu radioaktivni izotop kobalta Co^{60} . Normalni rentgenogram na fotografskom filmu izbljedi on kalijevim ferocijanidom, a u nastalom srebrnom ferocijanidu zamjeni srebro navedenim radioaktivnim izotopom kobalta. Kako je količina izlučenog srebra u fotografskoj emulziji proporcionalna energiji rentgenskih zraka, a kako je sve srebro zamjenjeno radioaktivnim kobaltom, to je nakon dovršenog postupka radioaktivnost pjege na filmu mjera za cjelokupnu energiju jednog rentgenskog refleksa. Radioaktivnost pjege mjeri autor brojačem. Autor navodi podatke, po kojima se vidi, da se njegovi rezultati dobro slažu sa ranijima, izvedenim pomoću jonizacione komore ili fotografski.

3) **Metoda »probe i pogreške«.** Danas se mnogo radi na tome, da se rentgenska strukturalna analiza mehanizira. Iz intenziteta refleksa dobivene strukturalne amplitude trebale bi ući u mašine za računanje, koje bi izbacile gotov rezultat: raspored elektrona u molekuli. To je sve moguće, no zapreka je, kako već znamo, u tome što nam iz mjerenja intenziteta za sada još ostaju nepoznati predznaci strukturalnih amplituda. Na koji se onda način određuju predznaci strukturalnim amplitudama?

U jednostavnim slučajevima nije teško odlučiti se za jedan ili najviše za nekoliko modela strukture i prema tim modelima izračunati strukturalne

amplitude. U složenim slučajevima, kako to biva kod ispitivanja organskih molekula, to je već daleko teže. Koji će se put odabrati, kakvo će opažanje biti polaznom točkom u traženju modela strukture, ovisi o svakom spoju, o svakoj molekuli i o svakom kristalu posebno. Tu se ogleda spretnost istraživača, tu se vidi, u koliko je uspio, da se uživi u kristalnu rešetku, čiju strukturu treba da dokaže. U toj fazi rentgenske strukturne analize počiva sav njen čar, ali i sva njena teškoća. Tu se odvija onaj istraživački rad, koji se neda mehanizirati. Prema tome teško je dati neki opći pregled metode ili generalizirati neki primjer. Navesti ćemo metodu, koja se u ispitivanju organskih molekula često upotrebljava. To je »metoda teških atoma«.

Ta metoda pretpostavlja, da se rešetka sastoji od različitih atoma, t. j. da je bar jedan atom teži od ostalih. To toliko olakšava odabiranje koordinata atoma, da se gotovo kod svih složenijih organskih molekula, koje sadrže samo ugljik i druge lake atome, provodi ispitivanje na derivatima. Tako se kod određivanja strukture kiseline, ne istražuje sama kiselina, nego njena sol sa teškim metalom. Osobito često uzimlju se bromni ili jodni derivati. Samo da podsjetimo, da je struktura penicilina određena na njegovoj rubidijevoj soli. Rubidij je ovdje teški atom, koji je igrao ulogu polazne točke za proračunavanje položaja ostalih atoma.

U čemu se sastoji primjena teških atoma, biti će nam odmah jasno, ako se sjetimo formule za strukturnu amplitudu. Strukturna amplituda je suma atomnih amplituda umnoženih sa faktorom, u kojem je sadržana razlika faze, u kojoj interferiraju zrake rasijane atomima. Uzmimo na pr. da se radi o jednom derivatu nekog ugljikovodika. Maksimalne atomske amplitude joda i ugljika odnose se kao 53 : 6 ili okruglo, jod ima 9 puta veću sposobnost rasijavanja rentgenskih zraka nego ugljik. Pretpostavimo dalje, da je moguć takav položaj ugljikovih atoma, da se prilikom stanovitog refleksa *hkl* valovi rasijani ugljikovim atomima svi pojačavaju u maksimalnom iznosu atomnog faktora. Neka je ugljikovih atoma 6 na jedan jodov atom. Tada će samo ugljikovi atomi doprinjeti strukturnoj amplitudi toga refleksa 36 jedinica. Zrake pak, rasijane samim jodovim atomom neka su u istoj fazi ili u protivnoj. U prvom slučaju strukturna će amplituda imati svoju maksimalnu, a u drugom svoju minimalnu vrijednost. Međutim i u jednom i u drugom slučaju predznak sume, dakle predznak strukturne amplitude biti će određen predznakom, koji ima komponenta, koju unosi jodov atom ili što je isto: predznaci svih strukturnih amplituda bit će određeni položajem jodovog atoma. Drugim riječima, u prvoj aproksimaciji treba odabirati kordinate samo jodovom atomu. Slaganje tako dobivenih strukturnih amplituda sa vrijednostima strukturnih amplituda nađenih mjerenjem intenziteta bit će dovoljno, da se može odrediti približan položaj jodovog atoma u rešetki. Položaj ostalih atoma odabire se korištenjem poznavanja kemijske formule, približnog poznavanja duljine veze i oblika molekule, fizikalnih svojstava kristala i dr. Na taj se način postizava još bolje slaganje. Od osnovne je važnosti, da se postigne potpuna uvjerenost o tome, da su predznaci strukturnim amplitudama nedvojbeno točno određeni.

Gornji primjer je bez sumnje vrlo jednostavan slučaj. Ne mogu se uvijek dobiti derivati sa teškim atomom, a da se kod toga ne dira u stereokemijski odnošaj drugih atoma. Osim toga mnogi razlozi različite prirode zahtijevaju često, da se odredi struktura bez teškog atoma. Tada se postepeno, pomak za pomak, stupanj po stupanj zaokreta, odabiru modeli strukture i izračunavaju strukturne amplitude. Kad se dobije slaganje između apsolutnih vrijednosti odabranih i nađenih amplituda, koje zadovoljava onda je velika vjerojatnost, da su određeni predznaci ispravni.

Od velike je pomoći kod određivanja predznaka strukturnim amplitudama Pattersonova analiza, o kojoj će biti kasnije riječ. Ona uzima u račun intenzitete refleksa a ne strukturne amplitude i znanje faza prema tome nije potrebno.

Najnovijeg je datuma metoda, koju su predložili D. Harker i J. S. Kasper⁶⁾ kao »metodu za određivanje faza Fourierovim koeficijentima neposredno iz podataka difrakcije na kristalu«. Metoda je vrlo duhovita i jednostavna tako, da začuđuje, kako se tome još prije nije nitko dosjetio. Metoda sastoji se u primjeni Schwarzove odnosno Cauchy-eve nejednadžbe koja se kod rešetaka sa centrom simetrije prosto svodi na relaciju između strukturnih amplituda u ovoj formi: $F(2h2k2l) \geq 2F(hkl)^2 - 1$. Ta nejednadžba u svojoj biti je dobro poznata formula: $\cos 2\alpha = 2\cos^2\alpha - 1$. Tako dobijemo iz apsolutne vrijednosti neke strukturne amplitude $F(hkl)$ predznak strukturnoj amplitudi $F(2h2k2l)$ čiji su indeksi interferencije dvostruko veći. Jasno je, da znanje predznaka izvjesnom broju amplituda omogućuje približno određivanje koordinata mnogim atomima u rešetki, a time i utvrđivanje predznaka ostalim amplitudama. Elementi simetrije rešetke od značenja su u Harker i Kasperovim nejednadžbama. Ako se i oni uzmu u obzir dobiju se nejednadžbe, koje vezuju više amplituda. Metodu je do sada s uspjehom primjenio J. Gillis⁷⁾ i ujedno ju dalje razvio. On je mogao odrediti predznake strukturnim amplitudama iz podataka difrakcije na kristalu $(COOH)_2H_2O$, čiju su strukturu već ranije odredili Robertson i Woodward. Od nedostataka metode treba istaknuti okolnost, da je utvrđivanje predznaka to sigurnije, što je $F(hkl)$ po apsolutnoj vrijednosti veći. Međutim neće baš biti čest slučaj, da se nađe jaki refleks hkl , kojem odgovara neki $2h2k2l$. Uza sve to, metoda Harkera i Kaspera uvedena je već kao jedna od najvažnijih metoda za određivanje faza. Harker i Kasperove nejednadžbe su najveća novost i iznenađenje u oblasti rentgenske strukturne analize u posljednje vrijeme.

A. I. Kitajgorodskij, u nastojanju da ukloni mukotrpan i dugotrajan posao »trial and error-a«, pošao je sasvim drugim i originalnim putem. Svoju je metodu nazvao geometrijskom analizom. U toj svojoj geometrijskoj analizi upotrebljava Kitajgorodskij modele molekula. Jasno je, da je za model molekule potrebno točno poznavanje Van der Waalsovih radijusa. Na osnovu ranijih vrijednosti ustanovio je on međumolekularne radijuse svim atomima, koji ulaze u obzir kod ispitivanja organskih molekula. Takvi modeli ulaze u »strukturoidskatelj« aparat, kojeg je on sam konstruirao. Pomoću »strukturoidskatelja« može se vrlo brzo odrediti najvjerojatnija struktura rešetke ili isključiti sve osim nekoliko. Ova metoda Kitajgorodskog osniva se na njegovoj teoriji kompaktnog pakovanja organskih molekula, a kako uzima u obzir međuatomske i međumolekularne radijuse, to se zbog toga ne može izložiti ukratko, a kako je od osobitog interesa za kemičare, opisat ćemo je drugom prilikom. Uostalom vidi literaturu pod⁸⁾.

4) **Funkcionalna analiza kristalne strukture.** Primjena Fourierovih redova. Treba razlikovati tako zvanu Fourierovu u analizu neke funkcije od Fourierove sinteze. Fourierova analiza je dobro poznata u fizici i u tehnici, a sastoji se u tome, da se neka funkcija prikaže kao algebarska suma trigonometrijskih funkcija \cos i \sin , t. j. da se razvije u

red:
$$\sum_{n=1}^{\infty} (A_n \cos 2\pi n x + B_n \sin 2\pi n x).$$
 Praktički se prema tome problem svodi

na određivanje koeficijenata A_n i B_n . Za to postoje poznate i uvedene ra-

čunske metode. Kod određivanja strukture kristalne rešetke imamo obrnut slučaj. Funkcija elektronskog rasporeda u kristalu nije nam poznata, već je mi tražimo. Iz podataka rentgenske difrakcije poznati su nam koeficijenti A_n i B_n , kojima smo na netom opisan način odredili predznake i sad treba sastaviti funkciju. To je Fourierova sinteza. U rentgenografiji govori se zato o Fourierovoj sintezi funkcije elektronske gustoće u kristalu.

Prvi je W. H. Bragg upozorio na mogućnost Fourierove sinteze elektronskog rasporeda u kristalu još g. 1915. No začudo ta je Braggova misao ostala nezapažena i tek nakon 10 godina javljaju se prve primjene Fourierovih redova u rentgenskoj strukturalnoj analizi. Sva genijalnost Bragge zamisli sastoji se u spoznaji, da su strukturne amplitude u stvari Fourierovi koeficijenti; tražene funkcije rasporeda elektrona. Treba dakle zamisliti kristalnu rešetku kao oblak elektrona različite gustoće. Taj je elektronski oblak prostorno periodičan sa elementarnom stanicom kao periodom. Dovoljno je dakle riješiti raspored elektrona u jednoj elementarnoj stanici. Taj raspored prikazan je nekom funkcijom $\rho(x, y, z)$. Ako tu funkciju u mislima rastavimo na njene harmoničke komponente $A_{hkl}\cos 2\pi(hx + ky + lz)$ i $B_{hkl}\sin 2\pi(hx + ky + lz)$, onda se po Braggu svaki refleks sa indeksima hkl mora shvatiti kao da je nastao rasipanjem na elektronima, čiji je raspored dan gornjim izrazima. To jest, za svaki refleks odgovoran je jedan član Fourier-ovog reda, kojim je prikazana funkcija elektronskog rasporeda. Prilog svih ostalih harmoničkih komponenta jednom refleksu jednak je nuli. Kako se pak energija rentgenskih zraka u jednom refleksu mjeri »klasično rasijavajućim elektronima« jedne elementarne stanice a to znači isto što i strukturalnim amplitudama toga refleksa $F(hkl)$, to i gornji koeficijenti A_{hkl} i B_{hkl} nisu prema tome ništa drugo nego strukturne amplitude, za koje već znamo kako se izračunavaju iz rezultata mjerenja. To je ukratko temelj primjene Fourierovih redova u rentgenskoj strukturalnoj analizi.

Glavna formula Fourierove sinteze funkcije elektronske gustoće daje se ovom trostrukom sumom:

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) e^{-2\pi i(hx + ky + lz)}$$

gdje su x, y, z koordinate neke točke u elementarnoj stanici izražene u dijelovima elementarnih translacija rešetke, V volumen elementarne sta-

nice a $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ strukturalna amplituda refleksa sa indeksima hkl . Kako je $\rho(x, y, z)$ posvuda realna, mora i $F(hkl)$ u gornjoj formuli biti kompleksna. U slučaju da je $F(hkl) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$, t. j. u slučaju da rešetka ima centar simetrije, iščezavaju svi članovi sa sinusima i ostaju samo realni članovi sa cosinusima:

$$\rho(x, y, z) = \frac{2}{V} \sum_h \sum_k \sum_l A(hkl) \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

Iz toga slijedi, da je nemoguća trodimenzionalna Fourierova sinteza onih rešetaka, koje nemaju centra simetrije. Posljednja formula je polazna formula svih sinteza funkcije elektronske gustoće, koje dolaze u praksi.

U prvi mah izgleda Fourierova sinteza jednostavnija i lakša od analize. Međutim to ni izdaleka nije baš tako. Gornja formula sadrži indekse refleksa hkl kojih kod složenih struktura ima nekoliko stotina. Prostorne koordinate (koje variraju od 0 do 1) uzimaju se obično u

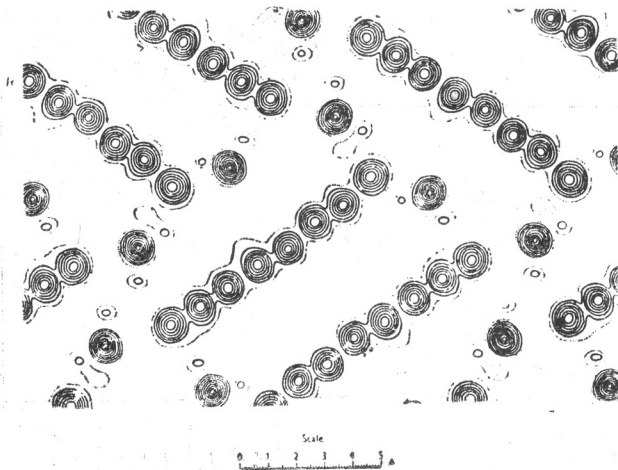
intervalima od $1/60$ a često i u manjim razmacima. Sumiranje treba dakle provoditi u 60 slojeva, a u svakom sloju odrediti 60×60 vrijednosti funkcije $\sigma(x, y, z)$ prikazane gornjom sumom. To je ogroman računski posao. Zato sve do najnovijeg vremena trodimenzionalne sinteze nitko nije ni izvodio. Mašine za računanje služe danas za takvu trodimenzionalnu sintezu. Na široku primjenu naišle su t. zv. Fourierove projekcije elektronske gustoće na neku osnovnu plohu rešetke, projekcije koje je prvi uveo W. H. Bragg pred 20 godina. Ta je projekcija u stvari dvodimenzionalna Fourierova sinteza izvedena pomoću strukturnih amplituda tipa $F(hk0)$. Uzmemo li se naime u račun samo refleksi $hk0$, dakle refleksi dobiveni vrtnjom kristala oko osi $[001]$, onda suma:

$$\sigma(x, y) = \frac{2}{P} \sum_h \sum_k A(hk0) \cos 2\pi(hx + ky)$$

daje raspored elektronske gustoće čitave elementarne stanice projektiran na plohu (001) . P je površina plohe projekcije. Koordinate maksimuma te funkcije su koordinate centra projektiranog atoma. Iz te projekcije dobiju se dakle neposredno razmaci atoma, koji leže u plohi (001) . U tome su i granice primjene dvodimenzionalne sinteze. U slučaju naime da je nepoznat kut priklona molekule prema plohi (001) , mogu se međuatomski razmaci nedvojbeno odrediti tek nakon što se odrede projekcije i na plohe (010) i (100) . Zato i jesu uspjele one dvodimenzionalne Fourierove sinteze kad molekula ili barem traženi međuatomski razmak, leži u plohi projekcije. Daljnja je prednost dvodimenzionalne sinteze još u tome, što rešetka ne mora imati centar simetrije, jer je dovoljno da ga ima projekcija.

U literaturi ima mnogo primjera vrlo uspješnih dvodimenzionalnih sinteza, kojima su riješena sva strukturna i stereokemijska pitanja date molekule. Tako se vrlo često daje kao primjer Fourierova projekcija molekule ftalocijanina¹⁰), zatim heksaklorbenzola¹¹), durola¹²), koronena¹³) i dr. J. M. Robertson sa svojim saradnicima uspijeva da odabere strukture gdje dvodimenzionalna Fourierova sinteza dolazi do punog izražaja. Kao primjer donosimo jednu od najnovijih njegovih radnji¹⁴): strukturnu analizu kristala heksametilen-diamin-dihidroklorida. Slika 1. pokazuje projekciju funkcije elektronske gustoće na plohu (100) . Kristali su monoklinski. Prije svega, što znače ove linije?

Funkcija $\sigma(y, z)$, (koja je na slici prikazana), sastoji se od samih maksimuma, »bregova«. Mjesta maksimuma su mjesta velike gustoće elektrona, dakle mjesta gdje leže atomi. Te maksimume prikazujemo na isti način kao i bregove na geografskim kartama: čitav »relijef« presiječe se ekvidistantnim plohama paralelnim plohi projekcije i dobivene konture se projiciraju. Linije, koje vidimo na slici spajaju mjesta jednake elektronske gustoće izražene brojem elektrona na Å^2 . Razmak između linija odgovara razlici u gustoći za 1 elektron na Å^2 , osim za klorov atom, gdje su linije povučene na razmaku od 3 elektrona na Å^2 . To je razumljivo. Tamo gdje su linije bliže jedna drugoj, tamo ima i više elektrona, tamo su i maksimumi strmiji i viši. Ukupan broj elektrona klora i ugljika odnosi se kao 17:6, pa je za volju jasnoće slike razmak linija elektronske gustoće klorovog atoma uzet veći. No uza sve to jasno se na slici razlikuju klorovi atomi (joni) od ostalih atoma. Gotovo i nema razlike između dušikovog i ugljikovog atoma na projekciji. To se objašnjava time, što $-\text{NH}_3^+$ grupa ima isti broj elektrona kao i $-\text{CH}_3$ i rasijavaju prema tome rentgenske zrake u istom iznosu. Vodikovi atomi ne vide se nigdje na projekciji. Vodikov atom ne može se rentgenskim putem lokalizirati u

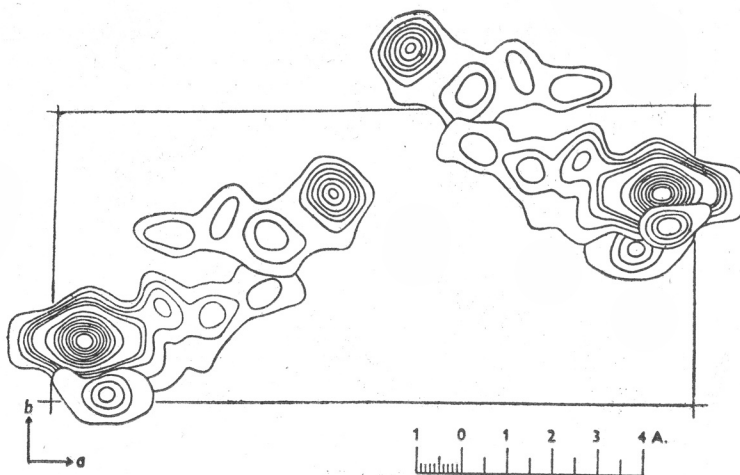


Sl. 1. Heksameten-diamin-diklorhidrat. Projekcija elektronske gustoće na plohu (100) prema W. P. Binnie i J. M. Robertson¹⁴⁾

kristalnoj rešetki, no prilog tog jednog vodikovog elektrona difrakciji može se u izvjesnim slučajevima ustanoviti¹⁵⁾. Mali »brežuljci« u blizini klorovih jona nemaju nikakvog realnog značenja. Oni obično dokazuju prerani prekid Fourierovog reda, t. j. uzet je premalen broj članova. Inače su svi ugljikovi atomi jasno vidljivi i njihov se razmak u projekciji može odrediti. Vidimo da ravnina projekcije nije ravnina cikcaka heksametilenskog lanca, no nije ni sasvim okomita na nju. Autor upozoruje na to, da je dobio za C—C razmak naizmjenice veće i manje vrijednosti (od 1,49 do 1,52 Å), no inače radnja nije dala nekih novih podataka.

Kao primjer trodimenzionalne Fourierove sinteze neka bude radnja, kojom je utvrđena struktura para-klor-jodoksi-benzola¹⁶⁾. Prvo pitanje u vezi sa strukturom ove molekule ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{JO}_2$) pitanje je, da li se svi atomi nalaze u istoj ravnini. Strukturu nije bilo lako odrediti. Ustanovljeni su parametri svih atoma u elementarnoj stanici sa zadovoljavajućom točnošću i određeni međuatomski razmaci. U račun je uzeto oko 800 refleksa i autor smatra, da je od svega toga najviše 15 amplituda moglo imati pogrešno određen predznak. Takva pogreška međutim ne može uticati na konačni rezultat. Pokazalo se, da oba kisikova atoma leže izvan ravnine benzolovog šesterokuta i to u ravnini, koja je skoro okomita na ravninu benzola. Valentni kut O—J—O iznosi 103° . Klorov atom je za 14° pomaknut iz ravnine benzolovog prstena. Oba O—J razmaka su jednaka i znose 1,60 Å i najkraća su od svih razmaka O—J u ostalim oksispojevima joda. Razmak J—C je 1,93 Å i prema tome je također nešto kraći nego kod jod-benzola (2,0 Å), a razmak C—Cl 1,8⁰ Å za cijelu je desetinku Å dulji nego kod drugih klornih derivata benzola. Autor ne objašnjava te razlike, jedino vezi J—O pripisuje u izvjesnoj mjeri dvostruk karakter. Na slici 2. pokazana je projekcija na (001) sa nekoliko slojeva u raznoj visini, da se vidi uolikoj su mjeri lokalizirani kisikovi atomi. Benzolov prsten nije tako jasno vidljiv jer ne leži paralelno plohi projekcije.

Određivanje strukture 2-amino-4,6-diklorpirimidina¹⁷⁾ uzet ćemo kao primjer primjene Pattersonove analize. Pattersonova analiza



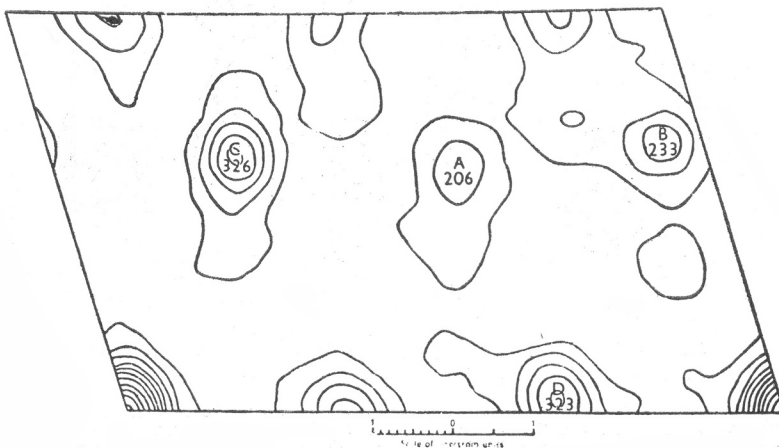
Sl. 2. Para-klor-jodoksi-benzol. Nekoliko presjeka trodimenzionalne Fourierove sinteze elektronske gustoće kroz dvije molekule od četiri, koliko ih ukupno ima u elementarnoj stanici. Ravnine presjeka su paralelne plohi (001). Prema Elizabeth M. Archer¹⁶⁾

od neprocjenive je koristi u onoj fazi strukturne analize, u kojoj se određuju predznaci strukturnim amplitudama. Pattersonova analiza od osobite je koristi tamo, gdje u organskoj molekuli ima ma i jedan teži atom. Pattersonova analiza uvodi u račun izmjerene intenzitete ili, što je isto, kvadrate strukturnih amplituda $F(hkl)^2$. Osnovna formula za trodimenzionalnu Pattersonovu analizu je:

$$P(u,v,w) = \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl)^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw)$$

To je suma takozvanog » F^2 -reda«¹⁸⁾. Funkcija P je naročita funkcija. Ona je u vezi sa funkcijom rasporeda elektronske gustoće u kristalnoj rešetki $\rho(x, y, z)$ na ovaj način. Svaki razmak od bilo kojeg maksimuma funkcije P do ishodišta koordinatnog sustava (a to je centar simetrije) jednak je po veličini i po smjeru nekom razmaku između neka dva maksimuma funkcije ρ . Veličina pak P -maksimuma proporcionalna je produktu rednih brojeva atoma. Prema tome, svaki vektor od ishodišta do nekog maksimuma u F^2 -prostoru, odgovara nekom međuatomskom razmaku u kristalnoj rešetki po veličini i po smjeru. Zato se još funkcija P zove i funkcija rasporeda vektora. Osobito je zgodna dvodimenzionalna Pattersonova analiza ili F^2 -projekcija. Na takvoj projekciji pravci koji spajaju ishodište sa nekim maksimumom su po smjeru i veličini jednaki razmacima maksimuma u projekciji elektronske gustoće. Kako je veličina maksimuma u P -projekciji ovisna o rednom broju atoma, to kad rešetka sadrži makar i jedan teški atom, lako se prepoznaju svi međuatomski razmaci sa teškim atomom. U ishodištu koordinatnog sustava je najveći maksimum koji teoretski odgovara udaljenosti svakog atoma sa samim sobom, praktički dakle nema značenja. Jasno da će kod iole složenijih struktura biti odgonetavanje Pattersonove projekcije vrlo teško ili nemoguće. Mnogi se razmaci podudaraju, u istom su ili vrlo bliskom smjeru, pa se neda odrediti pripadnost maksimuma. Predimo međutim na naš primjer.

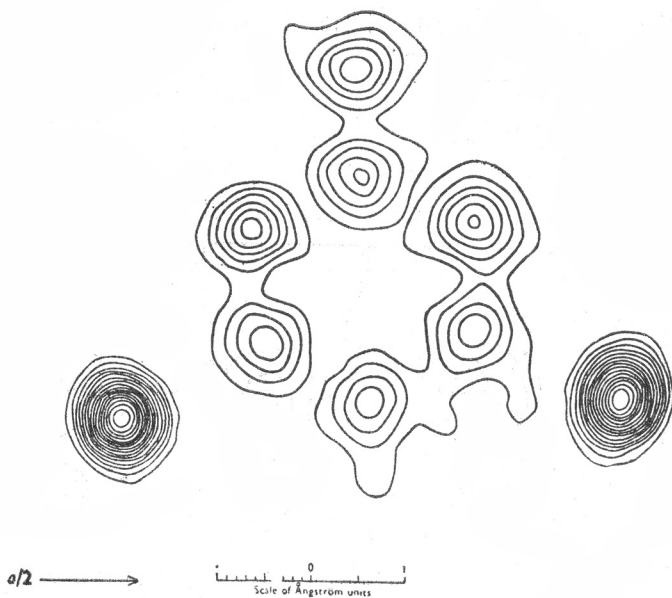
Na osnovu stereokemijskih pravila trebalo je očekivati, da je molekula 2-amino-4,6-diklorpirimidina ravna. Već samo mjerenje elementarnih translacija rešetke, koja je monoklinska, to je i potvrdilo. Os *b* naime, vrlo je mala, svega 3,8 Å. Ako se uzme za diameter klorovog atoma 3,6 Å, to izlazi, da molekule, ne samo da su ravne, nego da su i poredane gotovo paralelno plohi (010). Projekcija elektronske gustoće na tu plohu biti će prema tome osobito povoljna. Kako su u molekuli 2 klorova atoma to će i Pattersonova analiza dati sigurno položaje klora u rešetki. Tako se i pokazalo. Na slici 3, vidimo Pattersonovu projekciju na plohu



Sl. 3. 2-amino-4,6-diklorpirimidin. Pattersonova projekcija na (010). Vide se jasno 4 maksimuma čije su kordinate komponente vektora povučeni među različitim klorovim atomima. Maksimumu D, na pr. odgovara vektor između klorovih atoma iste molekule. Prema C. J. B. Clews i W. Cochran (17).

(010). Istaknuta četiri maksimuma odgovaraju razmacima među klorovim atomima. Linije, koje spajaju ishodište (koje je u lijevom donjem uglu) vektori su među klorovim atomima, jer molekula leži u toj ravnini. Na osnovu tih vektora postavljen je model kristalne rešetke i za nju su izračunati predznaci amplituda. Poslije toga izračunata je projekcija elektronske gustoće na (010) i dobiven je raspored elektrona, kako pokazuje slika 4. Nacrtana je samo jedna molekula. Krivulje su povučene u razmaku od 2 elektrona na Å². Jasno se raspoznaju svi atomi, a osobito klorovi. Odmah primjećujemo da vektor koji u Pattersonovoj projekciji spaja ishodište sa maksimumom D jeste razmak obih klorovih atoma. To se slaže i po smjeru i po veličini, što možemo lako provjeriti po priloženoj skali u Å. Vektor koji spaja ishodište sa maksimumom A razmak je između lijevog atoma klora i atoma klora, koji nije prikazan na slici, no povezan je s njime centrom simetrije u ishodištu. I to lako provjerimo, jer je razmak od lijevog klorovog atoma do ishodišta baš polovica vektora A. I maksimumi C i D također odgovaraju razmacima među klorovim atomima.

Rezultati istraživanja strukture ovog pirimidinovog derivata vrlo su zanimivi, kako sa metodičke strane tako i sa kemijske. Uz navedeni spoj istražuju autori 2-amino-4-metil-6-kloropirimidin, koji daje izomorfnе kristale. Metilna grupa potpuno zamjenjuje klor i u rešetki, bez obzira na elemente simetrije, što je dokazano i po veličini *P*-maksimuma i po rasporedu elektronske gustoće:



Sl. 4. 2-amino-4,6-diklorpirimidin. Projekcija elektronske gustoće na (010). Položaji svih atoma jasno su lokalizirani. Usporedi razmak klorovih atoma po veličini i po smjeru sa vektorom, koji spaja ishodište sa maksimumom *D u Pattersonovoj* projekciji na slici 3. Prema C. J. B. Clews i W. Cochran¹⁷).

Kako vidimo i *F*-red i *F*²-red su iste vrste po matematičkoj formi. Oni se i zbrajaju na isti način, istim računskim pomagalicama. Već smo rekli kako bi bio dugotrajan i mučan posao, kad bi se ti redovi sumirali bez pomagala i mašina. Zato, nekoliko riječi o metodici numeričkog dijela *Fourierove* sinteze.

Ubrzo poslije toga, kako je uvedena dvodimenzionalna *Fourierova* sinteza elektronske gustoće u praksu rentgenske strukturne analize, izrađuju se posebne računske metode. Uvedena je metoda traka (»strips«, Streifen). Taj se način računanja¹⁹ osniva na tome, da se i *F*-suma i *F*²-suma u svakom slučaju mogu svesti na sumu članova, koji imaju oblik

$$A_h \cos 2\pi \frac{h}{n} \text{ i } B_h \sin 2\pi \frac{h}{n}. \text{ Svaka traka sadrži za neku amplitudu } A_h \text{ odnosno}$$

*B*_h sve vrijednosti produkta sa *cos* ili *sin* za neku vrijednost broja *h*. Vrlo rašireni »*Beevers-Lipson strips*«, koje upotrebljavaju svi rentgenografski laboratoriji, imali su vrijednosti za *A*_h i *B*_h od 1 do 100 (pozitivne i negativne) za *h* od 1 do 20 a za *n* = 60. Ove godine stavljeni su u promet »strips« za *h* od 1 do 30 i za *n* = 120, što je veliki dobitak na točnosti. Trake se izrađuju za 1/4 periode. Učinjene su iz kartona. Rukovanje s trakama je jednostavno, ako se za zbrajanje upotrebi obična mašina za računanje na električni pogon. Zbrajanje se vrši tako da se odaberu trake određenog *A* i *h* stavi jedna ispod druge i zbroje pripadne vrijednosti za isti *x* = 2π*h*/*n*.

Beevers-Lipsonove trake odigrale su ogromnu ulogu u razvoju rentgenske strukturne analize. Dobrim dijelom treba baš tim trakama pripisati da je za tako razmjerno kratko vrijeme istražen tako velik broj

struktura i to baš organskih struktura, čija se analiza ranije smatrala neprovedivom ili mogućom tek djelomično. Međutim rentgenska strukturalna analiza preuzima sve veću ulogu u istraživanju strukture organskih molekula i to čak i tamo gdje se još ispituje strukturalna formula kemijskim metodama. Osobito je rentgenska analiza potrebna u ispitivanju biološki važnih tvari. Takve analize traže mnogo probnih, aproksimativnih Fourierovih sinteza, a pri tome često tek trodimenzionalna sinteza može dati konačni odgovor. Jasno, da u takvim slučajevima sumiranje pomoću traka nebi bilo provedivo ili bi trajalo suviše dugo. S druge strane nebi mogla biti postignuta ni potrebna točnost. U posljednje vrijeme silno je napredovala tehnika mašina za računanje. Zato su donešeni prijedlozi koji predviđaju primjenu različitih već postojećih mašina za računanje u rentgenografske svrhe. Ti su prijedlozi mahom iz USA. Od najvećeg je značenja primjena mašina koje rade na principu perforiranih karata: »punched-card machines« od International Business Machines Corporation (Hollerith sistem). Prva primjena takvih mašina datira već od g. 1941 (vidi 20). Opširan opis načina upotrebe tih mašina i sastavljanja karata dali su Shafer, Schomaker i Pauling²⁰). No ni engleski istraživači nisu zaostali. Kako se vidi iz kratkog izvještaja²¹), struktura penicilina izračunata je pomoću takve mašine, a stavila ju je na raspolaganje British Tabulating Machine Co. Osobito su na usavršavanju metode radili nezavisno od Amerikanaca engleski istraživači E. G. Cox, L. Gross i G. A. Jeffrey²²). Upoređujući metodu *cos.* i *sin*-traka sa metodom »punched-card« mašina svi istraživači ističu ogromne prednosti posljednje. Tako konstatiraju da je za neku Fourier-ovu sintezu, izvedivu metodom traka za nekoliko dana, bio potreban rad na »punched-card« mašini od svega 5 do 7 sati. Osim toga, točnost je daleko veća, jer je broj točaka, za koje se izračunaju vrijednosti funkcije, mnogo veći, a vrijednosti *cos* i *sin* ulaze u račun sa 3 decimalne. No, najvažnije je, što je vjerojatnost pogreške svedena na minimum. Mašina daje odštampan ne samo konačni rezultat, nego registrira sve karte, koje su ubačene u tabulator, te se pogreška može vrlo lako ustanoviti. Pri radu sa trakama, zbog zamorenosti, pošto je posao dugotrajan, često se upotrebi traka, koja ne odgovara, ili se promijene predznaci, a to su pogreške, za koje se teško ustanovi na kom su mjestu u toku sumiranja počinjene. Na svaki način upotreba »punched-card« mašina daje naslućivati nove uspjehe rentgenske strukturalne analize.

Osim »punched-card« mašina za računanje upotrebljene su ili se predlažu i druge mašine. Tu su u prvom redu mašine koje rade pomoću elektronskih cijevi i oscilografa (zovu ih »elektronskim mozgovima«). Takva jedna mašina izrađuje se u Alabama Polytechnic Institute u USA, a treba da nadmaši sve do sada postojeće mašine te vrste. Tako H. Lipson u svom članku o kongresu Internacionalne unije za kristalografiju²³), koji je održan ljeti 1948, ističe, da je za sada primjena mašina u rentgenskoj strukturalnoj analizi podjednako razvita u Americi i u Engleskoj, ali, kada se dovrši gore spomenuta mašina, odnos će se promijeniti u korist Amerike. Na fluorescentnom zastoru te mašine pojavit će se momentano dvodimenzionalna Fourierova sinteza nakon ubačenih komponenata i dalje će se moći pratiti upliv svake komponente i predznaka na konačni izgled projekcije elektronskog rasporeda. Princip tog sumiranja opisuju R. Pepinsky²⁴).

Zanimiva je mašina, kojom se primjenjuje pijesak za određivanje Fourierove projekcije.²⁵) Ona je u stvari sagrađena na principu kojeg je dao W. L. Bragg²⁶) za fotografsko sumiranje dvodimenzionalnog Fourierovog reda. Pored nastojanja da se olakša sumiranje Fourierovih redova upotrebom mašina, radi se i na tome, da se uvede i

mašinsko izračunavanje strukturnih amplituda. Princip takve jedne mašine za izračunavanje strukturnih amplituda iz atomnih amplituda i odabranih koordinata opisao je V. Vand²⁷). Vidi osim toga odličnu monografiju A. D. Booth-a²⁸).

Mašine o kojima je bilo govora, nemaju pojedini rentgenografski laboratoriji, jer su još suviše skupe, a osim toga njihova je primjena univerzalna. Moderni rentgenografski laboratorij završit će dakle svoj rad određivanjem strukturnih amplituda i njihovih predznaka. Biro za računanje, koji radi pomoću mašine bilo jednog ili drugog tipa, dostavit će gotovu funkciju rasporeda elektrona u kristalnoj rešetki izračunatu iz predanih mu vrijednosti amplituda. Radi se sad na tome, da se sve metode, počevši od priređivanja kristala pa do Fourierove sinteze, toliko usavrše da će rentgenska strukturna analiza postati zaista »mikroskop«, kojim ćemo »gledati« molekule. Još za sada, istina, samo male molekule, molekule poznatog strukturnog principa.

LITERATURA

- 1) Arhiv za kemiju, **20**, 159 (1948).
- 2) Vidi najbolje ove monografije sa citatima najvažnije literature o tom pitanju: W. H. Bragg and W. L. Bragg, *The crystalline state*, vol. I, London, 1933. i A. Compton and S. Allison, *X-Rays in Theory and Experiment*, 2. ed., London, 1935.
- 3) K. Lonsdale, *Acta Crystallographica*, **1**, 12 (1948).
- 4) A. I. Kitajgorodskij, *Uspehi fizičkih nauk*, **36**, 554 (1948); *Izvestija AN. SSSR O. H. N.* **1946**, 587.
- 5) N. C. Baenziger, *J. Chem. Physics*, **16**, 1175 (1948).
- 6) D. Harker and J. S. Kasper, *Acta Crystallographica*, **1**, 70 (1948).
- 7) J. Gillis, *Acta Crystallographica* **1**, 76, 174 (1948).
- 8) E. W. Hughes, *Acta Crystallographica* **2**, 34 (1949).
- 9) A. I. Kitajgorodskij, *Uspehi fizičkih nauk*, **36**, 122 (1948) sa citatima ranijih radova.
- 10) J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1936**, 1195.
- 11) K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc., A*, **133**, 536 (1931).
- 12) J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc., A*, **142**, 659 (1933).
- 13) J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 607.
- 14) *Acta Crystallographica*, **2**, 180 (1949).
- 15) J. D. Morrison, W. P. Binnie, J. M. Robertson, *Nature*, **162**, 889 (1948).
- 16) E. M. Archer, *Acta Crystallographica*, **1**, 64 (1948).
- 17) C. J. B. Clews and W. Cochran, *Acta Crystallographica* **1**, 4 (1948).
- 18) A. L. Patterson, *Z. Krist.*, **90**, 517 (1935).
- 19) C. A. Beevers and H. Lipson, *Proc. Physical Soc.*, **48**, 772 (1936).
- 20) P. A. Shaffer, V. Shomaker and L. Pauling, *J. Chem. Physics*, **14**, 648 (1946).
- 21) *Nature*, **156**, 766 (1946).
- 22) *Nature*, **159**, 433 (1947).
- 23) *Nature*, **162**, 838 (1948).
- 24) *J. Appl. Physics*, **18**, 601 (1947).
- 25) Dan Mc Lachlan, E. F. Champayne, *J. Appl. Physics*, **17**, 1006 (1946).
- 26) Vidi pod 2).
- 27) *Nature*, **163**, 169 (1949).
- 28) A. D. Booth, *Fourier Technique in X-Ray Organic Structure Analysis*, Cambridge, 1948.

NOVI KEMIJSKI PROCESI U INDUSTRIJI NAFTE I ZEMNOG PLINA

Per Gustavson

Tehnologija kemijske prerade nafte pokazala je već prije II. svjetskog rata vidne rezultate. No unatoč toga nafta kao kemijska sirovina i nadalje ostaje predmetom intenzivnih istraživanja i to iz dva razloga:

1. Udio nafte u svjetskoj proizvodnji energije iznosi oko 25%; (ostatak se raspodjeljuje na ugljen 61%, na vodenu snagu 6%, na ostale izvore energije 8%). Poznato je, da zalihe nafte nisu ni izdaleka tako velike kao na pr. zalihe ugljena. Dok se zalihe ugljena cijene na oko 5800 milijarda t, dotle su se zalihe nafte g. 1939. cijenile samo na oko 3,5 milijarde t. Računamo li s godišnjim potroškom od 1,4 milijarda t ugljena, onda zalihe dostaju za 4000 godina. Kod godišnje potrošnje od 350 milijuna t nafte, morale bi se svjetske zalihe nafte iscrpiti već za 10 godina. Pronalaženjem novih rudnih nalazišta pomaknut će se ovi rokovi u daljinu, no perspektive su kod nafte takve, da se s najvećom ozbiljnošću postavlja zadatak racionalne prerade i racionalnog iskorištavanja.

2. Sirovinski izvori za organsku kemijsku industriju prvenstveno su katrani iz raznih bituminoznih minerala i produkti biljnog (a djelomično i životinjskog) svijeta. No dok potrebe organske kemijske industrije rastu ogromnom brzinom, i dok se produkti, koji su jučer bili laboratorijski kurioziteti, danas traže u hiljadama tona, dotle se glavni izvori sirovina baš za tu industriju nisu bitno proširili. Proizvodnja katrana — napose visokotemperaturnog katrana iz ugljena — vezana je uz proizvodnju koksa za metalurgiju. Porast proizvodnje koksa — a time i katrana — ne ide ni izdaleka onim tempom, kojim se javljaju novi potrošači u kemijskoj industriji. Svjetska eksploatacija kamenog ugljena kreće se već godinama na jednakom nivou (oko 1,2 milijarda t godišnje). Proizvodnji sirovina na bazi poljoprivrednih i šumskih produkata postavljene su prirodne granice. Treba međutim naglasiti, da će se organska kemijska industrija u sve većoj mjeri morati oslanjati na ove sirovine, koje se prirodnim procesima stalno regeneriraju, — i to makar uz upotrebu skupljih metoda, budući da se današnji izvori mineralnih sirovina ne mogu smatrati neiscrpivim. Za sada raspoložemo u obliku naftinih ugljikovodika sirovinama, iz koje je kemijska industrija uspjela proizvesti gotovo sve važnije produkte, koji su joj potrebni. Nakon što je uspjelo riješiti osnovne probleme kemije nafte, — pitanje prerade nekada »otpadnih« C₂- do C₄-plinova iz rafinerija i degazolinaža, pitanje osnovnih operacija sa zasićenim parafinskim ugljikovodicima itd., — pojavljuje se danas neviđeno napredovanje kemijske industrije na području nafte i zemnog plina. Time ove sirovine postaju predmetom intenzivnog kemijskog oplemenjivanja; vrijednost kemijskih produkata iz nafte daleko nadmašuje vrijednost običnih destilacionih produkata. No usporedo s time pojavljuje se problem proizvodnje tekućih goriva, koja se za sada gotovo isključivo izrađuju iz nafte. I ovdje je kemijska industrija pozvana, da do krajnosti iskoristi naftine ugljikovodike i da pronade nove sirovine za sintezu tekućih goriva.

Razvoj kemije nafte ne smijemo promatrati izolirano; on je uslovljen nizom novih postupaka i metoda u drugim granama kemijske industrije, novim i proširenim potrebama industrije i široke potrošnje i konačno težnjom za proizvodnjom jeftinih produkata i za korišćenjem otpadnih proizvoda.

Prije nego pristupimo analizi današnjeg stanja kemije nafte, treba da se kratko zadržimo na stanju koje je zatekao II. svjetski rat.

Pod pritiskom sve većih potreba za lakim frakcijama nafte razvili su se postupci za krakovanje teških ulja. Pred rat možemo konstatirati stanoviti — privremeni — završetak u naglom razvojnom procesu ove industrijske grane. Teoretski kemijski i fizikalni osnovi krakovanja bili su detaljno ispitani; upotreba katalizatora i ekstremnih reakcionih uslova bila je zaštićena bezbrojnim patentima, a u praksi su se pojavili novi postupci za krakovanje, koji su za tadašnje prilike predstavljali vrhunac tehničkog razvoja industrije nafte. U vezi s time treba napomenuti poznati Houdry-postupak za katalitičko krakovanje.¹⁾ Ovaj je postupak za vrijeme rata igrao značajnu ulogu kod proizvodnje butadiena za sintezu kaučuka. Za krakovanje se upotrebljava katalizator na bazi hidratiziranih silikata aluminijska. Modifikacijom tehnoloških uslova mogu se po ovom postupku preradivati najraznovrsnije sirovine u vrlo različite gotove proizvode. Neki nedostaci Houdry-postupka uklonjeni su Gulf-Polyform-postupkom²⁾, kod kojega se naftini derivati krakuju u smjesi s butanom i propanom, i to tako, da se zbog ekstremnih uslova rada (600°C i 70—100 at) ne mogu u cijevnim zagrijačima stvarati kapljice tekućine; ove se kapljice kod starijih postupaka za krakovanje na pregrijanim mjestima lako rastvaraju u koks i vodik. Gubici na koks su znatno smanjuju dodatkom C₃- i C₄-plinova, koji popravljaju bilansu vodika u reakcionoj smjesi; oni osim toga uslijed djelomične alkilacije daju izomerne parafine, koji su osnova za visokooktanske benzine. Upotreba vodika kod krakovanja (hidroforming) predstavlja slijedeći korak u tehnici krakovanja. Ovim se postupkom kombinira proces razgrađivanja alifatskih lanaca s procesom hidriranja. Time se nafta kao sirovina bez sumnje najpotpunije iskorištava. Dobiveni proizvodi mogu sadržavati znatne količine aromatskih ugljikovodika, a gubitaka na koks praktički nema. Problemi, koji su se pojavljivali u prvoj fazi razvoja ovoga procesa, — proizvodnja jeftinog vodika za hidriranje i korišćenje velikih količina C₁- do C₄-plinova, koji otpadaju prilikom hidriranja, — mogu se danas smatrati riješenim, tako da će se destruktivno hidriranje nafte bez sumnje sve više razviti. Proizvodnja krakovanog benzina iznosi preko 50% od ukupne proizvodnje benzina. Ovaj se odnos pomiče sve više u korist hidriranog odnosno krakovanog benzina. Važnost, koju ti postupci imaju za svjetsku rezervu nafte, proizlazi iz činjenice, da se bez krakovanja, t. j. prostom destilacijom u svjetskom prosjeku može samo oko 1/5 sirovine pretvoriti u benzin; krakovanjem se taj iscrpak može povisiti na preko 1/2. Hidriranjem bi se teoretski sva nafta dala preraditi u benzin.

Teoretski i kemijski osnovi krakovanja za vrijeme rata i poslije njega nisu se bitno izmijenili ili nadopunili, no zato su se u tehnološkoj provedbi ovog postupka pojavili iz osnova novi principi.

Razvojem avijacije pojavile su se pred rat sve veće potrebe na visokooktanskom benzinu. Za vrijeme rata takvi su se benzini, pa i sam izooktan, tražili u ogromnim količinama. Industrija nafte je sintezu takvih benzina uspješno riješila riješivši time i problem korišćenja olefina iz rafinerijskih plinova. Ovi plinovi olefini postali su glavnom sirovinom za katalitičku³⁾ i tlačnu⁴⁾ polimerizaciju (polimer — benzin), za postupke selektivne polimerizacije (izooktan, izodekan itd.)⁴⁾, termičke alkilacije⁵⁾ itd., te za proizvodnju etera, alkohola i ketona s 2 do 4 ugljikova atoma u molekuli.

Stariji se postupci za proizvodnju oksidiranih derivata parafina služe metodom sulfonacije olefina. Na ovaj su se način na pr. proizvodile velike količine diizopropiletera (iz propilena). Ovaj se eter odlikuje naročito povoljnim svojstvima kao dodatak benzinu. Kao što ćemo još vidjeti, prešla je moderna kemija kod postupaka za proizvodnju alkohola

na direktnu oksidaciju parafina, proširivši time sirovinску bazu (budući da se mjesto olefina mogu trošiti parafini) i pojednostavljujući tehnološki postupak (budući da otpada utrošak sumporne kiseline i eventualna potreba prethodnog krakovanja parafina u olefine).

Sulfohalogenacija parafina u cilju dobivanja emulgatora i sintetskih sredstava za pranje bila je prije rata već dobro poznata. Spojevi, koji se dobivaju sulfohalogeniranjem (djelovanjem $\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$ na parafine), razlikuju se od sulfonata masnih alkohola ($\text{R} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$) izravnim vezom radikala $\text{SO}_3 \cdot \text{Na}$ s parafinskom jezgrom. Parafinsulfonati za vrijeme rata u mnogim zemljama igrali vrlo važnu ulogu kao nadomjesci za sapun. Ovi su se produkti u praksi afirmirali, te se danas proizvode u sve većim količinama.⁷⁾

Veliki je napredak postignut za vrijeme rata na području sinteze kaučuka iz C_4 -ugljikovodika, koji se dobivaju iz nafte. Dok su se stariji postupci služili kao sirovinama acetilenom odnosno etilnim alkoholom, dotle su u SAD pod pritiskom ratnih posljedica izgrađena velika postrojenja za proizvodnju butadiena iz butana odnosno butilena. Godišnja proizvodnja butadiena iz butana odnosno butilena dostigla je za vrijeme rata gotovo 500.000 t. Izgleda međutim, da je privremeno došlo do stagnacije u izgradnji novih kapaciteta, — vjerovatno zato, što je sintetski kaučuk još uvijek preskup, a da bi mogao zamijeniti prirodni kaučuk na području masovne proizvodnje artikala za široku potrošnju. Zemlje, kojima prirodni kaučuk nije pristupačan u dovoljnim količinama, ostat će međutim i nadalje zainteresirane na sintezi kaučuka iz butana, acetilena ili etilnog alkohola.

Poslijeratni razvoj tehnike dao je kemijskoj industriji nafte nove porive. Postupci za proizvodnju velikih količina jeftinog kisika, rješavanje tehnoloških problema u vezi upotrebe fluidnih katalizatora, uspješna velikoindustrijska provedba novih kemijskih postupaka, kao što su procesi karbonilacije, sinteza glicerina iz propilena, te direktna oksidacija parafina, otvorili su ovoj grani kemijske industrije nove široke perspektive.

Kao glavne sirovine za proizvodnju kemikalija iz nafte odnosno zemnog plina služile su do nedavna C_3 - i C_4 -frakcije. Sve veća potražnja za »tekućim plinom« kao gorivom podigla je međutim cijenu tih plinova, tako da se kemijska industrija sada sve više orijentira prema etanskim i etilenskim frakcijama. Odjeljivanje ovih frakcija iz zemnog plina u postojećim uređajima za degazolinažu nije posve jednostavno, budući da se u tu svrhu radni tlak morao znatno povišiti, a aparature se moraju nadopuniti novim kolonama za fracioniranje pod tlakom ili kod niske temperature. Osim toga se C_2 -ugljikovodici ne mogu prenositi u tekućem stanju u cisternama, (kao na pr. C_3 - i C_4 -frakcije); no ovi se problemi danas mogu smatrati riješenim, tako da etilenu predstoji vrlo važna uloga u organskoj kemijskoj industriji na bazi nafte i zemnog plina. Najveću zaslugu ima u tom pogledu moderna tehnika fracioniranja.

Jedan od osnovnih uslova za proizvodnju velikih količina oksidiranih produkata iz nafte je dobivanje jeftinog kisika. Među oksidirane produkte ubrajamo i vodeni plin, koji se može proizvesti konverzijom metana ili ostataka destilacije nafte s kisikom, i koji se nakon prerade po Fischer-Tropsch-ovoj sintezi smatra jednim od vrlo važnih izvora tekućih goriva u budućnosti.

Proizvodnja jeftinog kisika za industrijske potrebe temelji se na Linde-Frankl-ovom postupku za razdvajanje zraka. Osnovna karakteristika ovog postupka leži u tome, što se hladnoća ne prenosi na svježiji zrak pomoću rekuperatora, već putem regeneratora, koji se sastoji iz komora, koje su napunjene aluminijskim folijama. Regenerativni princip dozvoljava upotrebu nepročišćenog zraka, usljed čega se proizvodni tro-

škovi kisika znatno snizuju. Tragovi ugljične kiseline i vodene pare se u regeneratoru kod niske temperature talože u krutom stanju, tako da ne postoji opasnost, da bi se sami uređaji za frakcioniranje kod niske temperature obložili talozima; ovi talozi se kod prekapčanja regeneratora na periodu hlađenja pomoću hladnih plinova, koji izlaze iz postrojenja, isparuju i odstranjuju. Kod rada s rekuperatorima to nije moguće, budući da se cijevni snopovi brzo začepljuju talogom H_2O i CO_2 . Kisik za veliko-industrijske potrebe ne mora biti čist. Odgovarajućom izvedbom isparivača za dušik može se postići vrlo nizak početni tlak zraka (3—4 at). Treba imati na umu, da se kod proizvodnje 99.5%-tnog kisika u postrojenju iskorištava samo 56% od onog kisika koji sa zrakom ulazi u kompresore. Ostatak se komprimira i hladi beskorisno, budući da s dušikom ulazi iz postrojenja, i tom se gubitku teoretski ne da izbjeći. Kod proizvodnje 98%-tnog kisika smanjuju se gubici već na 45%. Kisik iz modernih velikih postrojenja za industrijske svrhe je 90—95%-tan. Kod proizvodnje nižepostotnog kisika se potrošak energije snizuje na 0.5 do 1.0 kWh po m³ kisika. Primjenom savršenih toplinskih izolacija, te što potpunijom regeneracijom negativnih kalorija i kinetičke energije komprimiranih plinova u turbinama ili klipnim mašinama uspjelo je u modernim postrojenjima s kapacitetom do 2000 t dnevno sniziti cijenu kisika u tolikoj mjeri, da ga danas možemo smatrati jeftinom sirovinom za metalurgiju i kemijsku industriju. Niska se cijena postizava i time, što se za proizvodnju potrebne energije iskorištava otpadna toplina, koja nastaje prilikom kemijskih procesa, u kojima proizvedeni kisik služi kao sirovina (na pr. kod oksidacije parafina). Konverziju zemnog plina ili rasplinjavanje ugljena s kisikom i vodenom parom možemo na pr. provesti tako, da se proces odigrava u plinovitoj fazi u nekoj vrsti komore za sagorijevanje; vrući plinovi se zatim djelomično hlade uštrcavanjem ulja ili zemnog plina i daljnjih količina vodene pare, tako da s dozvoljenom temperaturom mogu ući u plinsku turbinu, u kojoj proizvode dovoljno energije za pogon zračnih kompresora i kompresora za kisik, te još stanoviti višak za prodaju.⁹⁾ Dok se za oksidaciju parafina u alkohole itd. do nedavna upotrebljavao zrak, dotle je prošle godine u SAD počela pogonom prva tvornica te vrsti, koja dnevno za vlastite potrebe proizvodi 175 t »tonažnog kisika«.¹⁰⁾ Mnogo su veće jedinice u izgradnji za proizvodnju kisika za rasplinjavanje ugljena i za konvertiranje metana u cilju dobivanja vodenog plina za sintezu benzina.¹¹⁾ Jeftini kisik je ključna točka za rentabilnost sinteze benzina putem vodenog plina. No kod hidriranja ugljena po Bergius-u jeftini kisik ključ rentabilnosti, budući da se vodik može najjeftinije proizvoditi rasplinjavanjem ugljena pod tlakom s kisikom i vodenom parom. Od ukupnih troškova za hidriranje ugljena otpadaju 40% na prvu fazu, t. j. na dobivanje komprimiranog vodika iz ugljena. Tek iz ove se perspektive može procijeniti važnost tlačnog rasplinjavanja ugljena s kisikom.

Veliki je napredak poslije rata postignut u tehnici krakovanja nafte uvođenjem fluidiziranih katalizatora. Poznato je, da su se stariji postupci za katalitičko krakovanje nafte, kao i uopće svi katalitički postupci, u kojima se osim plinovite faze mogu pojaviti i kruti talozi, borili s problemom krutih taloga na katalizatoru, koji se uslijed toga inaktivira; kod Houdry-evog postupka za krakovanje moraju na pr. katalitičke komore raditi izmjenično, tako da se svakih nekoliko minuta može spaliti izlučeni koks. Nadalje se pojavljuje problem odvođenja reakcione topline. Kod sinteze benzina po Fischer-Tropschu su se na pr. morali upotrebljavati vrlo mali reakcioni prostori (uske cijevi), kako bi se ovi

mogli uspješno hladiti; instalacije su usljed toga bile vrlo komplicirane i skupe.

Ovi se problemi katalitičkih postupaka uklanjaju upotrebom principa fluidizacije¹²⁾, kod kojeg se prašnasti katalizator raspršuje u struji reakcionih plinova, koji su ugrijani na potrebnu temperaturu. Plinovi se dižu kroz reakcionu cijev tolikom brzinom, da se čestice katalizatora uzvitlavaju. Dimenzije te cijevi moraju biti tolike, da se plinovi kreću dovoljnom brzinom, i da se zadržavaju tako dugo u reakcionom prostoru, dok je kemijska reakcija završena. Na vrhu te cijevi se nalazi prošireni prostor, u kojemu se strujanje plinova usporava, tako da se čestice katalizatora talože; one se zatim vraćaju na dno aparature, te se ponovno raspršuju u svježem plinu. Katalizator se može stalno ili periodički regenerirati. Reakciona se toplina u tom sistemu lako kontrolira budući da se reakcije odigravaju ravnomjerno u velikom prostoru, a ne samo na ograničenoj površini fiksnih katalizatora. Plinske se smjese razmjerno jednostavnim tehničkim sredstvima mogu grijati ili hladiti; temperature se mogu točno regulirati. Princip fluidizacije se prvi puta pojavio poslije I. svjetskog rata prilikom pokusa za proizvodnju aktivnog ugljena iz sitnozrnatog goriva; kasnije se taj postupak razvio do poznatog Winckler-ovog generatora za rasplinjavanje sitnozrnatog smeđeg ugljena, a danas se on uvodi u tehniku krakovanja nafte, te u sintezu benzina po Fischer-Tropsch-u. Postoje svi izgledi, da će on osvojiti i druga područja plinske katalize.

Već odavna postoji potreba za sintezom glicerola. Ovaj spoj je kao kemijska sirovina, kao sirovina za eksplozive, kao sredstvo protiv smrzavanja vode, i kao pomoćni dodatak u svim mogućim komercijalnim artiklima našao najširu upotrebu. Dosada su glavne sirovine za proizvodnju glicerola bile biljne i životinjske masnoće. Postupci za dobivanje glicerola vrenjem nisu imali mnogo uspjeha. U Njemačkoj je doduše proizvodnja glicerola fermentacijom u pomanjkanju drugih izvora dostigla 13.000 t/g; no izgleda, da taj postupak pod normalnim prilikama nije rentabilan. Sinteza se glicerola mogla tehnički ostvariti na više načina: hidrolizom triklorpropana; pretvaranjem akroleina u glicerolaldehid, koji redukcijom prelazi u glicerol; iz β -klor-propilena preko dikloracetona; iz formaldehida i ugljičnog monoksida preko glikolne kiseline itd.¹³⁾ Prošle godine je u SAD krenulo veliko postrojenje s kapacitetom od 10.000 t glicerola godišnje. Kao sirovina služi propilen, koji se kod 500°C klorira. Ova faza procesa zadaje velike tehničke poteškoće. Visoka je temperatura kloriranja potrebna zato da bi se supstitucija klora izvršila bez zasićenja dvostrukog veza propilena. Dobiveni alilklorid s alkalijama ili sa bakrenim monokloridom prelazi u alilalkohol, koji preko klorhidrina hidrolizom daje glicerol¹⁴⁾.

Etilenglikol se proizvodi na principijelno slični način kao glicerol. Kao sirovina služi etilen; klorhidrin se hidrolizira pomoću vapnenog mlijeka. Godišnja proizvodnja etilenglikola odn. klorhidrina u SAD dostigla je 100.000 t. Ovaj spoj služi kao sredstvo za sprječavanje smrzavanja vode i kao sirovina za plastične mase, (terilen, orlon vinyon-N).

Poznati novi procesi karbonilacije organskih spojeva našli su već velikoindustrijsku primjenu u industriji nafte. Prvi postupak te vrsti razvila je Ruhrchemie g. 1939, sintezom primarnih alkohola reda C_{10} - C_{18} iz odgovarajućih olefina (iz kogasina), koji su se pomoću CO i H_2 pretvorili u normalne i izoaldehide. Ovi su nakon redukcije služili kao sirovine za proizvodnju sulfonata viših alkohola. Etilheksanol, važna sirovina za proizvodnju omekšivača za plastične mase, proizvodi se sada iz heptena, koji se dobiva frakcioniranjem krakovanog benzina. S obzirom na velike

troškove, koje iziskuje takvo superfrakcioniranje, pokazalo se zgodnijim, ako se hepten proizvodi selektivnom polimerizacijom propilena i butilena, koji se dobivaju frakcioniranjem olefinskih rafinerijskih plinova. Potrebni plin za karbonilaciju ($\text{CO} + \text{H}_2$) se proizvodi izgaranjem metana s kisikom. Plinovi se prije izgaranja predgrijavaju. Kod 1300°C i 20 at konverzijom se stvaraju CO , CO_2 i H_2 . Ugljična se kiselina odstranjuje apsorpcijom u otopini etanolamina. Topli plinovi najprije služe za proizvodnju pare u prikupljenom parnom kotlu, te se zatim pod tlakom i kod povišene temperature spajaju s heptenom u oksanal. Ovaj se kod 200 at hidrira. Dobiveni proizvod sadrži C_4 - do C_7 -alkohole s duljim ili kraćim bočnim lancima. Nepoželjni se alkoholi i nereagirani hepten frakcioniranjem odjeljuju od etilheksanola. Kolika se važnost danas pridaje etilheksanolu kao sirovini za omekšivače, proizlazi iz činjenice, da ovaj alkohol s preko 90% sudjeluje u ftalnim plastifikatorima, koji se danas proizvode u SAD.¹⁵⁾

Počeci tehničkih postupaka za oksidaciju parafina datiraju iz g. 1926; te su se godine u nekim cjevodima za zemni plin u SAD pojavile korozije uslijed prisutnosti kisika u plinu.¹¹⁾ Pokuši za odstranjivanje tog kisika urodili su uspjehom, na taj način što su se grijanjem plina dobili metanol, acetaldehid i formaldehid. Princip se neposredne oksidacije parafina međutim razvio tek posljednjih godina u velikim razmjerima. Najvažniji je produkt, koji se danas ovim putem dobiva, formaldehid. Kod oksidacije parafina nastaju oksidirani produkti i olefini; ovi se direktnom ili indirektnom oksidacijom mogu također pretvoriti u oksidirane produkte. Procesi direktne oksidacije metana vezani su uz izvore jeftinog zemnog plina. Kod formaldehida, koji u 40%-tnoj otopini ne podnosi velikih transportnih troškova, pojavljuje se poteškoća, da se ovakav plin obično nalazi u velikoj udaljenosti od potrošača. Dok se formaldehid iz zemnog plina u SAD do nedavna najvećim dijelom proizveo preko vodenog plina odnosno metanola, (a u ostalim zemljama iz vodenog plina odnosno metanola, koji se dobivaju rasplinjavanjem ugljena), dotle se u novije vrijeme sve više širi direktna oksidacija pomoću zraka¹⁶⁾, a u najnovije doba i pomoću kisika¹¹⁾. Osim toga se iz C_2 - do C_4 -ugljikovodika direktnom oksidacijom zrakom mogu industrijski proizvoditi octena kiselina, aceton, butanol, propanol, etanol i metanol¹⁶⁾. Jedna tvornica u SAD na pr. proizvodi oksidacijom metana s kisikom oko 80.000 t formaldehida godišnje, te metanola i acetaldehida¹⁹⁾.

S obzirom na to, što industrija nafte nikada ne raspolaže točno definiranim sirovinama, kao i s obzirom na mnoge reakcione mogućnosti, koje su svojstvene direktnim oksidacionim reakcijama parafina, treba razumjeti, da se u tako velikim proizvodnim jedinicama dobrim frakcioniranjem mogu proizvesti znatne količine čitavog niza nuzprodukata. U Shell-ovoj tvornici glicerola u Houston-u¹³⁾ ¹⁴⁾ se na pr. uz glicerol proizvode u istom i u prigradenim postrojenjima etilalkohol, aceton, metil-etil-eton, metil-izobutikarbinol itd., i to sve u znatnim količinama; priprema se proizvodnja akroleina, mezitiloksida, diacetonalkohola itd. Proizvodnja tih produkata bazira ili na direktnoj oksidaciji parafina ili olefina, ili na hidrolizi kloriranih ili sulfoniranih olefina.

Metan se može oksidirati kod 600°C pomoću zraka u omjeru 1:3—4 i uz dodatak minimalnih količina dušičnog monoksida, koji se dobiva izgaranjem amonijaka na platini.¹⁷⁾ Iskorištenje na formaldehidu iznosi oko 10%. Prema jednom se drugom postupku metan kod nešto iznad 100°C oksidira s ozoniziranim kisikom na katalizatoru, koji se sastoji iz barijevog peroksida, koji je aktiviran s 0.5% Ag_2O . Iskorištenja na formaldehidu navodno prelaze 25% od teorije.¹⁸⁾

Proizvodnja se etilnog alkohola u sve većoj mjeri prebacuje na sirovine iz nafte. Alkohol se proizvodi iz etilena pomoću sumporne kiseline, a izgleda da uskoro treba očekivati novi postupak, no kojemu će se etilen direktno katalitički hidratizirati pod visokim tlakom i kod visoke temperature.¹⁴⁾

Ovdje treba kratko spomenuti i ostale kemikalije koje se proizvode iz nafte¹¹⁾, kao na pr.:

metilklorid, etilendibromid, etilendiklorid, tetraklorugljik, kloroform, perkloretilen, heksakloretan itd. iz metana i C₂- i C₃-olefina;

etilenglikol i ostali produkti hidrolize etilenoksida iz etilena; stirol iz etilena i benzola; akrilonitril iz cijanovodika i etilenoksida;

cijanovodična kiselina, koja se dobiva iz metana i amonijaka; daljna prerada vodi preko aceton- i etilencijanhidrina do metil-metakrilata, (plexiglas);

etilendiamin, dietilentriamin, trietilentetramin itd.;

produkti iz aromatskih i penta- i heksacikličkih naftenskih ekstrakata nafte;

vinilacetat, vinilklorid itd.;

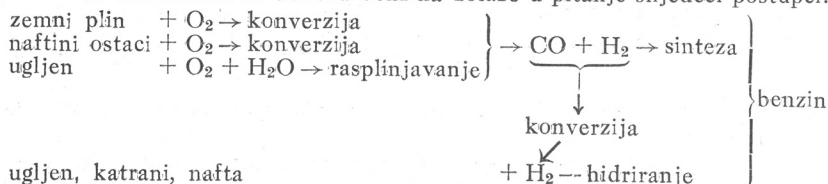
te konačno vodik iz konverzije ili termičke razgradnje metana (za ogromne potrebe industrije hidriranja i sinteze amonijaka).

Sinteza tekućih goriva iz zemnog plina ili ugljena postala je u posljednje vrijeme vrlo aktualna. Pokazalo se, da postojećim postupcima u industriji nafte (polimerizacija, krakovanje itd.) nije uspjelo riješiti pitanje proširenja sirovinske baze za proizvodnju tekućih goriva. Krakovanjem težih frakcija nafte i polimerizacijom plinovitih olefina, te dehidrogenizacijom naknadnom polimerizacijom ili alkilacijom parafinskih ugljikovodika uspjelo je doduše privremeno riješiti pitanje sirovina za povećanu proizvodnju benzina napose visokooktanskih benzina. No potrebe su u stalnom porastu a kapacitet svjetske proizvodnje nafte izgleda da je s.350 do 400 milijuna t godišnje dostigao gornju granicu.

Razumljivo je stoga, ako se problemi sinteze tekućih ugljikovodika danas ne proučavaju samo u zemljama, koje ne raspolažu prirodnim izvorima takovih sirovina već i u zemljama, koje su bogate na nafti. Ovaj rad je pripreme naravi, i on će se možda tek za nekoliko desetljeća moći cijeliti u pravoj mjeri. Njemačka je za vrijeme rata u 20 tvornica proizvodila oko 2 milijuna t god. sintetskih tekućih goriva, t. j. 30% svojih potreba. I u drugim zemljama ta se industrija sve jače razvija. Sada se čuju i vijesti, prema kojima se u SAD priprema izgradnja velikih postrojenja za sintezu benzina.

Izgleda, da su kalkulacije pokazale, da kod sadašnjih cijena nafte samo sinteza benzina iz zemnog plina, koji nije skuplji od 3.5 dolara za 1000 m³, ima izgleda, da može konkurirati. Sintezu na bazi hidriranja ugljena po Bergius-u je za sada preskupa. Treba međutim računati s time da će se sadašnji porast cijena nafte i dalje nastaviti. Stoga i hidriranje ugljena može postati u dogledno vrijeme komercijalno interesantnim postupkom. Tvornice za sintezu benzina ogromni su potrošači zemnog plina. Rezerve zemnog plina međutim nisu neograničeno velike. Osim toga samo neka nalazišta raspolažu takvim zalihama zemnog plina, da bi mogle osigurati opskrbu tvornice za sintezu benzina kroz dugi niz godina. Sirovina budućnosti za sintezu benzina je prema tome ugljen. Trajanje zaliha ugljena bi se na pr. u SAD smanjilo na polovicu, kad bi se sva tekuća goriva proizvela iz ugljena. No investicije za podizanje odgovarajućih kapaciteta prešle bi sve do sada poznate razmjere.

Kao alternative za sintezu benzina dolaze u pitanje slijedeći postupci:



ugljen, katrani, nafta

Nas u okviru ovoga članka interesira prvenstveno sinteza benzina iz zemnog plina, koja se počinje u velikoindustrijskim razmjerima realizirati²⁰). Karakteristika novih procesa se sastoji u direktnoj konverziji metana s čistim kisikom, u iskorišćavanju proizvedene energije pomoću plinskih turbina, koje daju snagu za proizvodnju kisika, u upotrebi fluidnog principa za sintezu po Fischer-Tropsch-u i u upotrebi željeznih katalizatora (umjesto kobalta); upotrebom ovih novih katalizatora dobivamo uz ugljikovodike kao reakcioni produkt ugljičnu kiselinu, a ne vodenu paru, kao kod kobaltovog katalizatora. Ugljikovodici su veoma bogati na olefinima.

Reakcioni produkti ove sinteze zbog visokog postotka olefina daju odlične benzine s oktanskim brojem od 80 do 85, a osim toga znatne količine raznih alkohola, etera, ketona i organskih kiselina, koji se zbog topivosti u vodi mogu lako odijeliti od ostalih ugljikovodika. Jedna tvornica za sintezu 200.000 t benzina daje primjerice

oko	4000 t	acetaldehida	godišnje
„	1000 t	viših aldehida	„
„	4500 t	acetona	„
„	9000 t	octene kiseline	„
„	2000 t	butanola	„
„	28000 t	etilalkohola	„
		itd.	

Problemi sinteze benzina iz zemnog plina su tehničke i ekonomske prirode. U prvom se redu ističe ogromni potrošak čelika za postrojenja; on iznosi 45 t po m³ benzina dnevno kapaciteta; stoga se proizvodni troškovi benzina s 50% odnose na amortizaciju i samo s 20% na sirovine; (kod prerade nafte destilacijom oko 65% troškova otpada na sirovine). Znatni se problemi pojavljuju u pogledu osiguravanja i transporta ogromnih količina plina. Za proizvodnju 200.000 t benzina treba oko 600 milijuna m³ zemnog plina.

Iako se danas sinteza benzina jedino na bazi zemnog plina smatra rentabilnom u usporedbi s prirodnim benzinom, ipak treba očekivati, da će se težište u budućnosti prebaciti na ugljen, koji predstavlja sigurniju sirovinsku bazu. No do tog vremena treba znatno usavršiti i pojeftiniti postupke za hidriranje odnosno rasplinjavanje ugljena. Kod današnjeg stanja tehnike bi za tvornicu, koja bi hidriranjem iz ugljena godišnje proizvodila 1.000.000 t benzina, trebalo oko 170.000 t čelika. 20 milijuna radnih sati na izgradnji i oko 15 milijarda dinara investicija. Takve si izdatke danas dakako nitko ne može dozvoliti, pogotovo kad se može očekivati, da bi ta tvornica zbog tehničkog napretka brzo zastarjela.

Postupci za kemijsku preradu nafte mogu se podijeliti u tri grupe:

a) na postupke za proizvodnju kemijskih sirovina (olefine, aromate, izoparafine itd.),

b) na postupke za kemijsku preradu tih sirovina (oksidiranje, kloriranje, polimeriziranje itd.),

c) na postupke za kemijsku preradu nepromijenjenih naftinih derivata u konačne produkte (na pr. direktna oksidacija ili kloriranje parafina).

Postupci pod a) mogu biti fizikalne (na pr. frakcioniranje) ili kemijske naravi (krakovanje); oni su djelomično specifični za industriju nafte — kao i postupci pod c).

Postupci pod b) su djelomično preuzeti iz drugih grana kemijske industrije.

Među postupcima pod a) ističu se u prvom redu postupci krakovanja, dehidrogeniranja i destruktivnog hidriranja u cilju dobivanja benzina. Suviše bi nas daleko dovelo, kad bismo se ovdje osvrnuli na nove procese s tog područja. Treba međutim naglasiti, da se kod tih procesa u sve većoj mjeri teži za dobivanjem i kemijskih sirovina (olefina i aromata), a ne samo benzina, koji je inače glavni produkt te industrije. Pojavili su se čak postupci, koji isključivo idu za dobivanjem olefina i aromata za kemijsku industriju — na pr. »Catarole«-postupak, o kojemu je u ovom časopisu već bilo govora.²¹⁾

Proizvodnja sirovina za izradu kemikalija iz nafte i zemnog plina prema tome se više ne ograničava samo na specijalne procese, već se sve više isprepliće s osnovnim postupcima prerade nafte. Krakovanje nafte, proizvodnja olefina, degazoliniranje zemnog plina itd., nisu danas više postupci, koji interesiraju samo industriju tekućih goriva, već i kemijsku industriju, koja putem ovih postupaka dobiva važne sirovine.

Kemikalije iz nafte predstavljaju svakako vrlo važni dopunski sirovinski izvor za kemijsku industriju, te će i kod nas bez sumnje prije ili kasnije također zauzeti važno mjesto. Ove se kemikalije mogu pojaviti bilo kao nuzprodukti sinteze benzina po Fischer-Tropsch-u, bilo kao glavni produkti raznih postupaka, koji bi se služili naftinim derivatima ili zemnim ili drugim plinovima iz prerade nafte, bilo kao nuzprodukti prerade nafte tokom hidriranja, krakovanja, alkiliranja itd.

Razumije se, da mnogi od onih postupaka, koje smo ovdje nabrojili, nisu ograničeni na industriju nafte. Oni se mogu primijeniti i na produkte sinteze benzina, koksovanja ugljena, švelovanja ugljena ili škrljevaca itd. Bitna im je karakteristika, da kao ishodna tvar mora stajati na raspolaganju ugljikovodična sirovina. Iz te perspektive dobivaju novi postupci ogromno opće značenje, budući da nas čine neovisnim o specifičnim bituminoznim sirovinama.

Proizvodnjom ovih kemikalija bismo u našoj zemlji osigurali jedan dio sirovina za industriju plastičnih masa, lakova, boja, umjetnih sredstava za pranje itd. Posebni se značaj ovim mogućnostima mora pripisivati zbog toga, što su količine nafte i naftinih odnosno zemnih plinova, koje se za ove sinteze moraju odvojiti, razmjerno malene u usporedbi s potroškom ovih sirovina kao goriva. Dobro razvijena se kemijska industrija prema tome može opskrbiti alkoholima, eterima, organskim kiselinama itd. na bazi nafte ili njezinih plinova, a da se istodobno tek neznatno poveća ukupni potrošak nafte.

Veleindustrijski sintetički proizvodi na bazi naftinih plinova — sintetski kaučuk, sintetski benzin, produkti aromatizacije — moći će se kod nas proizvoditi samo onda, ako budu stajale na raspolaganju velike količine zemnog plina ili rafinerijskih plinova. Razumije se, da bi se u tom slučaju morale ozbiljno studirati sve alternative, koje nam pružaju ostale domaće sirovine, budući da bi preradom tako velikih količina nafte ili plinova ozbiljno zahvatili u raspoložive rezerve nosilaca visokovrijedne energije.

LITERATURA

- 1) O. W. Willcox, *World Petroleum*, **10**, 51, (1939).
- 2) P. Ostergaard i E. R. Smoley, *Refiner*, **18**, 301 (1940)
- 3) V. N. Ipatieff *A. P.* 2060871 (1933); *A. P.* 1960631 (1934) *A. P.* 1993512 (1935).
- 4) M. B. Cooke, H. R. Swanson i G. R. Wagner, *Refiner* **14**, 506 (1935) *Oil and Gas J.*, **34**, (26), 56 (1935).
- 5) S. H. Allister, *Oil and Gas J.*, **36**, 139 (1937); *Refiner*, **16**, 493 (1937); *World Petr.*, **34**, Nr. 12, 46 (1937), P. L. Cramer i J. M. Campbell, *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 234 (1937); S. F. Birch, *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1079 (1939).
- 6) G. G. Oberfell i F. F. Frey, *Refiner*, **18**, 486 (1939).
- 7) A. Jaeger, *Laka industrija*, **2**, br. 3, 18 (1940).
- 8) *Chem. Eng.*, **54**, Mart, 123 (1947).
- 9) F. Jenny, *Chem. Eng.*, **55**, April, 108 (1948).
- 10) J. E. Bludworth, *Petr. Proc.*, **4**, April (1949).
- 11) W. F. Bland, *Petr. Proc.*, **4**, April (1949).
- 12) *Ind. eng. Chem.*, **41**, Maj 1099 (1949).
- 13) J. V. Hightower, *Chem. Eng.*, **55**, Sept. 26 (1948).
- 14) *Chem. Eng.*, **55**, Okt. 134 (1948).
- 15) W. Clark, *World Petroleum*, **20**, 45 (1949).
- 16) J. V. Hightower, *Chem. Eng.*, **55**, Juli 105 (1948).
- 17) F. I. A. T. final report No 1085.
- 18) F. I. A. T. final report No 608.
- 19) J. V. Hightower, *Chem. Eng.*, **56**, Jan. 92 51949).
- 20) *Chem. Eng.*, **55**, Juni, 131 (1948).
- 21) *Arhiv za kemiju*, **20**, 246 (1948).

Fotoaktivno staklo

Fotoaktivno staklo od Corning glass works novi je tip fotografskog medija. Ono sadrži u sebi male količine zlata, srebra ili bakra, uz stanovite senzibilizatore. Osvijetli li se takovo staklo ultravioletnim zrakama (300—350 m μ), onda se stvara neka vrsta latentne slike. Razvijanje vrši se grijanjem kod više temperature (cca 650°C), pri čemu nastaje slika, koja je obojena. Fiksiranje nije potrebno, jer taj sistem nakon hlađenja prelazi u stabilno stanje. Za dobivanje slika (kopija) na staklu mogu se upotrijebiti obični negativni na staklu ili filmu. Slika dobivena na staklu je stalna, bez zrna, transparentna, a radi debljine samoga stakla i tro-dimenzionalna. Radi toga se kod eksponiranja upotrebljavaju usmjerene zrake, jer bi difuzne zrake činili sliku mutnom. Vremenom ekspozicije može se utjecati na ton (boju) same slike; kraće ekspozicije daju više modre, a dulje purpurne i crvene tonove. Također se i vremenom razvijanja daje utjecati na kontrast slike. Moguće je pokus udesiti tako, da se slika stvara u više boja: svijetla mjesta postaju crvena, a sjene modre. Fotoaktivno zlatno staklo treba na pr. uz izvor svijetla jakosti 60 A i 50 V, u udaljenosti od 12 palaca eksponirati pod običnim negativima 5—10 min.; vrijeme razvijanja je 15—30 min. kod 620°C. S tim staklom ne treba raditi u zamračenim prostorijama. Senzibilizatori kod fotoaktivnih stakla mogu biti termoreduktivni (Sn, Sb) i optički (Ce); ovi posljednji su od naročite važnosti. Spektralna osjetljivost fotoaktivnog srebrnog ili bakrenog stakla leži u području ultravioletnih zraka (300—370 m μ). Kod zlatnog stakla bez senzibilizatora to je područje oko 250 m μ i kraće; dodatkom se cera apsorpcija za stvaranje latentne slike pomakne na 350 m μ (apsorpcija cera). Teoretski se fotografski proces kod fotoaktivnog stakla tumači na sljedeći način: Nakon osvjetljenja aktivnim zrakama fotoosjetljivi metalni joni izlučuju elektrone. Ti elektroni su radi krutosti stakla kod obične temperature spriječeni u gibanju i ne mogu preći na susjedne metalne jone, da bi stvorili neutralne atome (latentna slika). Kod povišene se temperature smanjuje viskozitet stakla (razvijanje), tako da se elektroni s jonima vežu u atome, koji postepeno rastu do većih metalnih čestica.

Opazilo se, da se naglim ugrijavanjem latentna slika može razozriti i to zato, što se elektroni uslijed jakih termičkih vibracija vraćaju na svoje staro mjesto prije nego li proces difuzije dozvoljava reakciju elektrona s drugim jonima. Jedna od tipičnih reakcija je: $Ce^{++++} + Au^+ + hv \longrightarrow Ce^{++++} + Au +$ suvišak energije u formi topline ili svjetla ili $2Cu^+ + hv \longrightarrow Cu^{++} + Cu +$ suvišak energije. Osim transparentnog fotoaktivnog stakla, gdje slika sadrži submikroskopske čestice zlata, srebra ili bakra, postoji i fotoaktivno opalno staklo, gdje se slika sastoji iz mikroskopskih nemetaličnih čestica, vidljivih uslijed raspršivanja svjetla na tim česticama. Kod te vrsti stakla fotografski razvijene čestice zlata mogu služiti kao jezgre za stvaranje nemetaličnih kristala unutar stakla. To se događa u stanovitim termodinamičkim nepostojanim staklima kod kojih jedna komponenta ima tendencu da kristalizira, ali je spriječena visokim viskozitetom čitave smjese. Viskozitet sprečava, da kristalizacija unutar stakla započne prije, nego li je završen fotografski proces stvaranjem slike, gdje strane čestice služe kao jezgre kristalizacije. U većini slučajeva su kristali transparentni i bezbojni (osim boje uklopljenih metalnih čestica). Ovdje je moguće smanjiti količinu suvišnog metala, da bi se eliminiralo obojenje stakla. Slika je opalna (difuzno bijela) na prozirnoj okolini.

Fotoaktivno staklo može se upotrijebiti u industriji, znanosti i umjetnosti; na pr. za portrete, prozore, ornamente, a naročito za skale u optičkim instrumentima, budući da to staklo imade veliku sposobnost razdvajanja. (Ind. Eng. Chem., 41, 856 (1949)).

M. Plotnikov

Kserografija

Kserografija je »suha« metoda fotografskog kopiranja, a pronalazak je Chester F. Carlsona. Ona se bazira na principu fotokoduktivnosti (sposobnost nekog materijala, da postane električki vodljiv djelovanjem svjetla) i na svojstvu električnog privlačenja, koje postoji između dvije tvari u dodiru.

Princip je u tome, da se upotrijebi elektrostatski nabijena ploča, koja se osvijetli u fotokameri. Na osvijetljenim mjestima ploča gubi naboj. Nakon osvijetljenja posipa se praškom, koji se prima na onim mjestima, gdje je naboj ostao t. j. na neosvijetljenim mjestima.

Sam proces kserografije vrši se ovako: uzima se sjajno polirana aluminijska ploča, koja se prevuče fotokoduktivnim materijalom n. pr. antracenom. Zatim se ploča nabije pozitivnim nabojem. To nabijanje se provodi pomoću specijalnog uređaja (»Korona-Sprühapparat«). Ova priređena ploča osvijetli se kroz objektiv kamere, i na osvijetljenim mjestima nestaje pozitivan naboj. Slika se razvija tako, da se na ploču sipa negativno nabijena prašina koja sadržava sredstvo za spajanje i vrlo fino razdjeljenu tvar za razvijanje (asfalt u prahu ili sintetska tvar, koja ima nisko talište). Negativno nabijena prašina ostaje na onim mjestima ploče, gdje nije djelovalo svjetlo, te na taj način dobijemo pozitivnu sliku. Taj prah, koji može biti crni ili u boji, mora imati to svojstvo, da se nježno priljubljuje na nabijeni dio ploče, a da se slobodno trusi sa osvijetljene površine ploče.

Od ove ploče može se dobiti kopija na papiru tako, da se komad papira stavi u kontakt s tom pločom. Papir dobiva pozitivni naboj pomoću već spomenutog uređaja i prima na sebe prah sa ploče. Da bi slika ostala stalna papir se drži kratko vrijeme na povišenoj temperaturi kod koje se prah rastali i kod toga bolje veže sa podlogom.

Pomoću kserografije mogu se kopirati crteži, t. j. slike bez polutonova. Slike u polutonovima do sada još dobro ne uspijevaju. Kserografija se primjenjuje za kopiranje pisama, dokumenata i nacрта.

(Chem. Eng. News, 26, 3264 (1948); Fotokinetik, 3, 601 (1949)).

M. Plotnikov

Ekonomika instrumentalne kontrole

Mnoge su industrije došle do spoznaje, da je potpuni program instrumentalne kontrole procesa i operacija isto tako siguran način za poboljšanje kompetitivnog položaja kao i istraživanje. Istraživanje i instrumentalna kontrola u stvari su tako srodni, da u mnogim slučajevima jedno ne bi moglo funkcionirati bez drugoga.

Svako proizvodno postrojenje ima svrhu, da proizvodi najbolji produkt uz najnižu moguću cijenu. Stoga mora svaki uređaj, instaliran u tvornici, opravdati sve troškove oko njegove nabavke, podvorbe i održavanja time, što doprinosi: 1) kvalitetu i jednoličnosti produkta, 2) smanjenju otpadaka, 3) sniženju produkcijskih troškova i 4) smanjenju napora radnika (op. ref.). Kontrolni instrumenti, smatrani kao pogonski uređaji mogu opravdati svaki od navedenih zadataka. Kvalitet produkcije zahtijeva pomnu kontrolu procesa. Produkcioni uvjeti, kao vrijeme, temperatura i sl., potrebni za postizavanje željenog efekta, koji su jednom određeni, moraju se održavati bez kolebanja. Ako se dozvoli da se po volji mijenjaju, ne samo da će trpjeti kvalitet produkta, već će i jednoličnost biti praktički izgubljena, a ona je veoma važan faktor kvaliteta. Pri bojadisanju tekstilnog materijala u partijama može se naći sjajan primjer, kako kontrola vremena i temperature upliviše na kvalitet i jednoličnost. U samom početku bojadisanja tolerirale su se razlike u tonu obojenja od partije do partije, kao nužno zlo. Nove konstrukcije strojeva i poboljšane metode procesa učinile su, da je automatska kontrola postala praktičko sredstvo, da se te mane svedu na najmanju mjeru.

Prikladan uređaj za kontrolu nekontinuiranog bojadisanja ima udešavač vremena (time pattern transmitter) i regulator temperature. Udešavač vremena djeluje na kontrolnu kazaljku regulatora temperature prema unaprijed određenom odnosu vremena i temperature. Budući da termoregulator drži temperaturu procesa prema položaju kontrolne kazaljke, to temperatura precizno slijedi unaprijed određeni ciklus. Prema tome je svaka slijedeća partija robe podvrgnuta sasvim istom produkcijskom ciklusu. Rezultat je, da su skoro sasvim eliminirane varijacije nijanse, nastale uslijed netočnosti procesa.

U tekstilnoj industriji dolazi do gubitaka u velikoj mjeri zbog suviše potrošnje snage, pare ili skupih kemikalija. Najbolje se mogu izbjeći ti gubici, kad se procesi kontroliraju pomoću instrumenata. Kod kontinuiranog je bijeljenja na pr. ostvarena nevjerovatna ekonomija pare.

Potpuni kontrolni sistem kontinuiranog uređaja za bijeljenje obuhvaća nekoliko instrumenata kao termoregulatora, regulatora za tok tekućina i regulatora za nivo tekućina, te regulatora tlaka valjaka i tahometre, i napokon paromjer.

U jednoj tvornici instalirani su instrumenti postepeno jedan za drugim, te se na paromjeru vidjelo, kako su rasle uštede nakon izgradnje svakog pojedinog kontrolnog instrumenta. Samo na jednom stroju (J—box) iznosio je potrošak pare uz automatsku kontrolu oko 3400 kg/h. Nakon što je dodan regulator za količinu vode i temperature u praočniku, snižen je potrošak pare na 3000 kg/h, a kad je postavljen kompletan kontrolni sistem, bio je potrošak pare samo 2050 kg/h. To je predstavljalo

uštedu od 36 dolara dnevno ili više od 13000 dolara godišnje. Kako je cijena kompletnog uređaja oko 8000 dolara, to samo uštednja na pari amortizira ukupnu investiciju za manje od 1 godine. Uz uštednju na pari štedi se i vodikov peroksid, jer se sprečava pretjerano povišenje temperature, što bi uzrokovalo suvišni toplinski raspad peroksida.

Najznatnija ušteda, koja nastaje kao rezultat potpune instrumentalne kontrole je u tome, što se snizuje količina pokvarene robe. Teško je ocijeniti novčanu vrijednost ove uštednje, jer su velike razlike u cijeni i količini pokvarenog materijala između različnih vrsta robe i različnih tvornica.

Troškovi proizvodnje možda su još važniji, nego li kvalitet i čuvanje robe. Utjecaj instrumentalne kontrole na proizvodne troškove očituje se na više načina, osim štednje na snazi i na materijalu. Tako se na pr. izbjegava dvostruki rad, povisuje se proizvodnost rada i produkcija uopće, itd. Izbjegavanje ponavljanja operacija u uskoj je vezi sa visokom i jednoličnom kvalitetom. Sjajan primjer, kako može instrumentalna kontrola povisiti produkciju, daju iskustva kod šlihtanja (škrobljenja) osnova. Kontrolni sistem pri šlihtanju obuhvaća niz različnih instrumenata: regulatore za kuhanje i spremanje šlihte, regulatore za nivo i temperaturu šlihte, termoregulator za sušionik, te kontrolu vlage u predi. Upotrebom svih tih instrumenata povišena je produkcija pri šlihtanju osnova za 60%, dok je pri tkanju poboljšanje produkcije doseglo 2%.

Instrumenti za kontrolu procesa osobito su važni za povišenje produktivnosti rada, kad postoji stalna nestašica kvalificirane radne snage.

U kontinuiranim procesima vrijeme nije više neovisna varijabla. Dok je u periodičkim procesima moguće produžiti ili skratiti vrijeme operacije radi kompenziranja različnih drugih faktora, kao na pr. razlika temperature, to je u kontinuiranim procesima obično nemoguće. Budući da je vrijeme operacije fiksirano, moraju se fiksirati i ostale varijable. U svakom procesu mogu se desiti promjene u uslovima okoline, tlaku pare ili koncentraciji reagencija. Zbog tih »promjena opterećenja« moraju se mijenjati položaji ventila itd., da bi se sve promjenljive veličine održale konstantne. Budući da se takve manje promjene stalno dešavaju, a svako udešavanje jednog ventila zahtijeva odgovarajuće udešavanje svih ostalih, očito je, da je ručna regulacija nemoguća. Sve kad bi se i sa ekonomskog gledišta mogao postaviti kod svakog ventila jedan radnik, ne bi se njegova pažnja mogla stalno usredotočiti na njegov rad. Instrumenti pak rade konstantno te vrše prave korekcije u pravo vrijeme.

Kontinuirani procesi se uvode zato, što daju veliku produkciju uz niže troškove. Jasno je, da nije mudro postaviti kontinuirani uređaj, a da se ne posluži svim mogućim sredstvima za povišenje produkcije i sniženje troškova. Gotovo uvijek se našlo, da kontinuirani procesi ne mogu ići bez izvjesnih ključnih kontrolnih instrumenata. Postavljanje svih ostalih instrumenata za kompletnu automatsku regulaciju predstavlja relativno malenu investiciju, a veliki dobitak.

Ako ponovno pogledamo proces kontinuiranog bijeljenja, vidjet ćemo da jedan uređaj, koji ima minimum kontrolnih instrumenata, treba 6 radnika, a produkcija mu je 10—11 puta viša, nego pri običnom kotlu za bijeljenje. Kad je instrumentalna kontrola i regulacija kompletna, pada broj radnika svega na dvojicu!

U tekstilnoj industriji pružaju kemijske operacije gotovo neograničene mogućnosti za instrumentalnu kontrolu i regulaciju. Instrumenti su korisni svagdje, gdje mjerenje ili reguliranje jedne promjenljive veličine povećava uspješnost operacije. Strujanje tekućina, njihova razina, tlak i temperatura, to su varijable, koje se najčešće mjere i reguliraju i koje

čine okosnicu industrije instrumenata. No moderna instrumentacija ide mnogo dalje od tih tradicionalnih pojmova. Već je dobro uvedeno mjerenje vlage tekstilnog materijala. Sve više se vrši regulacija pH. Najnoviji instrumenti mjere koncentraciju otopina pomoću redoks-potencijala ili električne vodljivosti, te koncentraciju i sastav plinova, Spektroskopi, refraktometri, viskozimetri, kao i ostali tipovi laboratorijskih aparata adaptirani su za kontinuirano registriranje, te se upotrebljavaju u tvornicama. Mnogi drugi tipovi instrumenata su u razvitku.

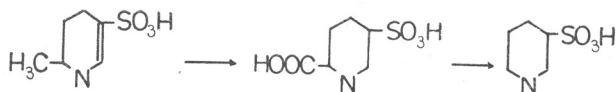
Područje instrumentacije tako je široko i njihova upotreba raste tako brzo, da se daljnje mogućnosti mogu samo naslućivati.

(Textile Recorder, LXV, 779 (1948)).

Mladen Žerdik

Piridin-3-sulfonska kiselina

Piridin-3-sulfonska kiselina, međuprodukt kod pripreve nikotinske kiseline, može se dobiti prema B. F. D u e s e l-u i J. V. S c u d i-u (J. Amer. Chem. Soc., 71, 1866 (1949)) iz 2-pikolina. 2-Pikolin je pristupačniji i laganije se sulfonira od piridina. Sulfoniranjem 2-pikolina dobivena 6-metil-piridin-3-sulfonska kiselina (69% iskor.) oksidira se permanganatom u 6-karboksi-piridin-3-sulfonsku kiselinu (70% iskor.). Dekarboksilacijom dobije se piridin-3-sulfonska kiselina u gotovo kvantitativnom iskorištenju.



Pored toga opisuju dobivanje 5-oksi-pikolinske kiseline, sulfoniranje 3-pikolina i dobivanje 3-oksi-piridina.

Kazimir Šestanj

Diazoketoni

M. S. N e w m a n i P. B e a l (J. Amer. Chem. Soc., 71, 1506 (1948)) opisuju izvjesno poboljšanje kod pripreve diazoketona iz kiselinskih klorida i diazometana. Dodavanjem trietilamina veže se nastali klorovodik i ušteduje jedan mol diazometana. Tako se troši samo jedan mol diazometana, dok se po starom načinu troše dva mola. $\text{R} \cdot \text{COCl} + \text{CH}_2\text{N}_2 \rightarrow \text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CHN}_2 + \text{CH}_3\text{I}$. Reakcija teče najbolje kod klorida aromatskih kiseline. Kaproil klorid daje smjesu produkata sa 58%-tnim iskorištenjem na diazoketonu.

Kazimir Šestanj