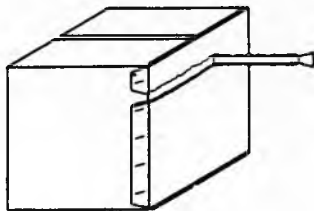


tvaranje upotrebljavaju i posebni pomoćni uređaji, npr. motorom okretani odvijčač za čepove čeličnih bubnjeva. Za lako otvaranje ambalaže od papira i ljepenke koja je zatvorena lijepljenjem upotrebljavaju se različite metode, npr.: perforiranje zaklopaca, upotreba traka s ljepilom čvrstim na smicanje (tako da dobro spaja dijelove ambalaže) ali slabim na vlak (tako da se traka može lako otrgnuti), ulaganje vrpce ili špage koja se pri otvaranju otrgne i time podere i ambalažu (sl. 47). Lime- ne kutije s konzerviranom ribom otvaraju se često ključem koji otkida zalemljeni poklopac.



Sl. 47. Otvaranje kutije trganjem uložene vrpce

**AMBALAŽIRANJE KAO GRANA TEHNIKE**

**Mehanizacija pakovanja.** Pakovanje je jedan od stadija na složenom putu kroz proizvodnju do potrošnje robe; razumljivo je, stoga, da je i ono moralo biti zahvaćeno općom tendencijom za mehanizacijom koja karakterizira modernu tehniku. Već prilikom opisivanja pojedinih vrsta ambalaže bilo je prilike u više navrata spomenuti alate, pomagala i mašine koje se upotrebljavaju u vezi s njima. Uoči li se sad proces pakovanja kao cjelina, može se reći da se on sastoji od ovih pojedinačnih operacija: 1. izrade i sastavljanja ambalaže, 2. punjenja, tovarjenja i omatanja, 3. vaganja i brojanja, 4. zatvaranja ambalaže, 5. spajanja u veće jedinice i učvršćivanja, 6. signiranja.

Razumljivo je da u okviru te razdiobe na operacije moraju postojati vrlo različite izvedbe strojeva s obzirom na vrstu i veličinu ambalaže i na karakter proizvoda koji se pakuje: puniti i pakovati ampule ili tube svakako je sasvim nešto drugo nego puniti burad, vreće ili sanduke.

Razvoj strojeva koji obavljaju automatski sve ove operacije odjednom, ili pojedine od njih, bio je od samog početka vrlo brz, a nakon Drugoga svjetskog rata doživio je nagao uspon. Prvi strojevi za pakovanje imali su kapacitet od 15 pakovanja na minutu; danas se grade strojevi sa 60...70 pakovanja na minutu, ali i takvi koji izvrše 90, 120 pa čak i do 300 pakovanja na minutu.

Općenito se mogu razlikovati a) automatske mašine koje vrše sve te operacije, tj. izrađuju ambalažu, pakuju u nju proizvod, štampaju na njoj natpise i signiraju je i b) mašine koje vrše samo neke od tih operacija, npr. sastavljanje i punjenje ambalaže, ili punjenje i zatvaranje itd.

**Istraživanje i razvoj na polju pakovanja.** Iz svega naprijed rečenog može se razabrati da pravilan izbor materijala u koji će se pakovati određeni proizvod, svrsishodno oblikovanje ambalaže, projektiranje pogodnog tehnološkog procesa ambalažiranja i njegova kontrola, postavlja niz kompleksnih i specifičnih tehnoloških i ekonomskih problema. Tim problemima u prvo vrijeme nije se poklanjalo dovoljno pažnje. Uoči Drugoga svjetskog rata, a osobito u toku i poslije njega, ambalaža je dobila izuzetno važno mjesto te se problemima ambalaže i pakovanja počelo prilaziti stručno i naučno-istraživački. U mnogim zemljama osnovani su instituti i biroi koji se bave tim problemima. U Evropi svaka država ima jedan ili više instituta, vanredno opremljenih instrumentima i ostalom opremom, koji ispituju svojstva materijala za ambalažu, samu ambalažu, određuju materijale i oblik i veličinu ambalaže. U institutima konstruira se također transportna ambalaža, a njeni prototipovi ispituju se na posebnim strojevima i instrumentima u pogledu čvrstoće i otpornosti prema klimatskim i atmosferskim uticajima. Da bi se objedinio rad nacionalnih instituta, osnovana je 1953 Evropska federacija za pakovanje (European Packaging Federation) sa sjedištem u Parizu.

U našoj zemlji bili su nakon Oslobođenja obrazovani razni odbori i komisije za ambalažu kod pojedinih upravnih organa, a 1954 osnovan je Biro za ambalažu pri Trgovinskoj komori NRH Zagreb, 1955 Centar za embalažu pri Trgovinskoj zbornici LRS Ljubljana. Nakon toga osnovan je Biro za ambalažu u okviru »Prosperiteta« Sarajevo, a u najnovije vrijeme Biro za ambalažu pri Zavodu za unapređenje trgovine NRS Beograd.

1960 osnovan je Koordinacioni odbor za ambalažu čiji su članovi sve savezne privredne komore, JŽ, DOZ i drugi. Koordinacioni odbor ima zadatak da koordinira i vodi politiku razvijanja ambalaže i pakovanja u FNRJ; on je i član Evropske federacije.

Sajmovi ambalaže ili izložbe ambalaže u svijetu su vrlo poznate priredbe, a održavaju se redovito svake ili svake druge godine. Najpoznatije su izložbe, odnosno sajmovi u Evropi: INTERPACK u Düsseldorfu, Salon ambalaže u Parizu, ANUGA u Kölnu, IPACK u Milanu, zatim sajmovi u Parmi, Padovi i drugim mjestima.

U Jugoslaviji je prva izložba ambalaže priređena u Ljubljani 1955 i do sada se redovito održavala svake godine. Uz izložbu ili sajam ambalaže u Ljubljani redovito su održavana savjetovanja o problemima ambalaže i pakovanja.

Od 1962 sajam ambalaže je samostalna izložba u okviru proljetnog zagrebačkog velesajma, a održavat će se svake druge godine.

Da bi se kreatori i proizvođači ambalaže stimulirali u svom radu, pojedine zemlje osnovala su nacionalno priznanje za najuspjelije proizvedene primjerke ambalaže. U našoj zemlji je takvo priznanje prvi puta dodijeljeno 1957 u organizaciji Centra za embalažu Ljubljana i svake se godine redovito dodjeljuje. Ono nosi naslov »Jugoslavenski oskar za ambalažu«.

Postoji i evropsko priznanje koje se dodjeljuje svake godine najuspjelijim modelima ambalaže a nosi naslov »Eurostar for Packaging«.

Savez društava za zaštitu materijala u Beogradu počelo je 1954 izdavati list »Ambalaža«, a Koordinacioni odbor za ambalažu počeo je 1960 sa izdavanjem časopisa »Savremeno pakovanje«.

**Standardizacija ambalaže.** Ambalaža se proizvodi u velikim serijama i stoga nastaju vanredno velike poteškoće u proizvodnji ukoliko ona nije standardizirana. Standardizacija određuje veličinu, materijal i tolerancije mjera, ograničuje tipove i na taj način omogućuje proizvodnju velikih serija. Industrijski razvijene zemlje standardizirale su ambalažu: USA, Njemačka, Francuska, SSSR.

U našoj zemlji djelomično je provedena standardizacija ambalaže. Iz oblasti drvene ambalaže za voće i povrće, za prehrambenu, metalnu, duhansku, kemijsku, tekstilnu, staklarsku industriju i elektropripravu izdato je (do kraja 1963) ukupno 89 standarda; za korparsko-pletarsku ambalažu 32 standarda, s područja metalne ambalaže za potrebe prehrambene industrije, industrije nafte i komprimiranih plinova, farmaceutske, kemijske i drugih industrija ukupno 53 standarda, za staklenu ambalažu 16 standarda. Iz oblasti tekstilne ambalaže izdat je samo jedan standard, koji obuhvaća 11 vrsti jutanih vreća za pakovanje voća i povrća. U obradi se nalazi 10 standarda.

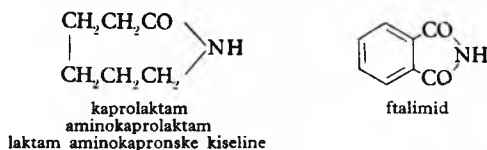
LIT.: L. C. Barail, Packaging engineering, New York 1954. — W. Stern, The package engineering handbook, Chicago 1954. — Modern packaging encyclopedia, Bristol, Conn. 1959. — W. F. Friedman i J. J. Kipnees, Industrial packaging, New York 1960. An. Pé. i I Sn.

**AMIDI (kiselinski),** kemijski spojevi koji se odvođe od amonijaka ili (u slučaju amida supstituiranih na dušiku) od amina zamjenom jednog (primarni amidi), dvaju (sekundarni amidi) ili triju (tercijarni amidi) na dušiku vezanih atoma vodika kiselinskim ostatkom, dakle u slučaju amida karbonskih kiselina acilnom grupom RCO. Od dikarbonskih i drugih dibaznih kiselina mogu se tako dobiti s jednom molekulom amonijaka poluamidi ili aminske kiseline, a s dvije molekule amonijaka amidi.

Amidi su vrlo rašireni u prirodi. Amid ugljične kiseline, karbamid (urea, mokraćevina) produkt je životinjskog metabolizma, amidi aminokiselina asparagin i glutamin nalaze se u svim biljkama, bjelančevine su poliamidi aminokiselina, neki alkaloidi spadaju u kiselinske amide. Tehnički su važni gotovo isključivo primarni amidi.

**Nomenklatura.** Primarni se amidi često označuju kao »amid te i te kiseline« ili im se imena tvore tako da se korijenu latinskog imena kiseline, ili imenu osnovnog ugljikovodika, doda nastavak -amid. Na pr. HCONH<sub>2</sub> je amid mravlje kiseline ili formamid ili metanamid, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub> je amid izomaslačne kiseline ili izobutiramid ili metilpropanamid. A. koji se mogu izvesti od aromatskih amina N-supstitucijom acilnom grupom nekad se i u imenu označuju kao takvi derivati, npr. acetanilid CH<sub>3</sub>CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Poluamidi dibaznih kiselina imaju u imenu nastavak -aminska kiselina ili prefiks amido- ispred imena kiseline, npr. NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, sulfaminska ili amidosumporna kiselina; NH<sub>2</sub>OC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>COOH, sukcinaminska ili amidojantarna kiselina.

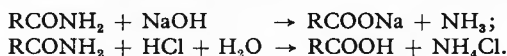
Organski spojevi koji u molekuli sadržavaju više grupa —NHCO— zovu se *poliamidi*. Unutarnji primarni amidi aminokiselina nazivaju se *laktami* (npr. kaprolaktam), unutarnji sekundarni amidi dikarbonskih kiselina zovu se *imid*, npr. ftalimid:



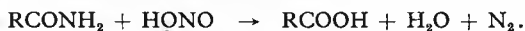
Grupa NH u amidima naziva se *imidogrupa*.

**Fizikalna i kemijska svojstva.** Svi su amid, osim formamida i njegovih nižih *N*-derivata, čvrste tvari. Niži članovi su topljivi u vodi i u otapalima koja sadrže kisika. Prvi članovi grupe amida odlična su otapala za druge organske spojeve. Amidi su vrlo slabo bazični pa, suprotno amonijaku i aminima, s kiselinama ne daju soli.

U prisutnosti kiselina ili baza amidi se hidroliziraju u kiselinu i amonijak, odnosno amin:



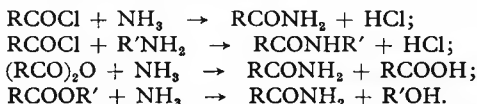
S dušikatom kiselinom daju primarni a. karboksilne kiseline a dušik se kvantitativno razvija kao plin:



Djelovanjem dehidrirajućih sredstava prelaze a. u nitrile:



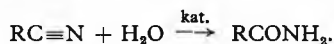
**Metode dobivanja.** Najobičniji je način pripreme amida aciliranje amonijaka ili amina. Najaktivniji agensi za aciliranje su kloridi i anhidridi kiselina, zatim esteri:



Za dobivanje viših alifatskih amida podjednako je poći od kiselina. Pri tome nastaje najprije amonijska sol, koja se zatim dehidratira:



Drugi način dobivanja amida je hidratacija nitrila u prisutnosti kiselih katalizatora:



**Industrijski značaj.** Jednostavni amid alifatskih karbonskih kiselina nemaju veći industrijski značaj, osim što se formamid, *N*-metilformamid, *N*-dimetilformamid i acetamid upotrebljavaju kao otapala. Amidi viših masnih kiselina su površinski aktivne tvari. Upotrebljavaju se kao aditivi za plastične mase, gume i voskove. Neki su *N*-fenilamidi, kao acetanilid, intermedijeri za boje, a acetofenetidin je poznati analgetik.

Soli poluamida sumporne kiseline, sulfamati, odlična su sredstva za omekšavanje i usporavanje gorenja celuloznog materijala. Primjenjuju se i u fabricaciji boja.

*N*-supstituirani amid *p*-aminobenzen-sulfonske kiseline, sulfonamidi, poznati su lijekovi.

Po industrijskom značenju posebno mjesto zauzimaju poluamidi i amid estera hipotetske ugljične kiseline  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , uretani, kao i amid te kiseline, urea, i njegovi derivati. Ovi spojevi nalaze sve veću primjenu, naročito na području plastičnih masa.

Amid cijanove kiseline ( $\text{HOC}\equiv\text{N}$ ) je cijanamid. Njegova kalcijaska so, kalcijev cijanamid, poznato je dušično gnojivo, a sve više dobiva značaj sirovine za kemijsku industriju. Upotrebljava se za dobivanje kalcijeva cijanida, dicitandiamida, melamina, gvanidinskih soli i tiokarbanilida.

#### NAJVAŽNIJI AMIDI

**Formamid** (metanamid), amid mravlje kiseline,  $\text{HCONH}_2$ , jedini je jednostavni amid koji je na običnoj temperaturi tekuć. T. k.  $129^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,134. Topljiv je u vodi, nižim alkoholima i glice-

rinu, netopljiv u ugljikovodicima i eteru. Industrijski se dobiva reakcijom između amonijaka i ugljičnog monoksida pod visokim pritiskom. Najviše se upotrebljava kao sirovina za cijanovodik i mravlju kiselinu, zatim za omekšavanje tutkala, papira i polivinilalkohola.

**Acetamid** (amid octene kiseline, etanamid),  $\text{CH}_3\text{CONH}_2$ , bezbojna je kristalna tvar. Kako sadrži različite funkcionalne grupe, odlično je otapalo praktički za sve organske spojeve, a zbog visoke dielektrične konstante otapa i mnoge anorganske tvari. Pripremiti se može na više načina polazeći od acetilklorida, amonijaka i anhidrida octene kiseline ili nekog acetata. Nastaje pri dehidrataciji amonijeva acetata i pri hidrataciji nitrila octene kiseline. Najekonomičnija je industrijska metoda dobivanja acetamida dehidratacija amonijeva acetata. Industrijski se to provodi tako da se amonijak i octena kiselina zagrijavaju više sati uz povratno hladilo. Nakon toga se uklone neizreagirana octena kiselina, amonijak i amonijev acetat, a acetamid se čisti destilacijom i prekrizalizacijom.

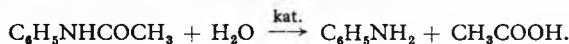
Zbog odlične sposobnosti da otapa mnoge tvari upotrebljava se acetamid kao otapalo u slučajevima kad su druga otapala nedjelotvorna (npr. za boje). Zbog amfoternog karaktera primjenjuje se kao tampon u lakovima, eksplozivima i kosmetičkim sredstvima, zbog higroskopnosti u mnogim se produktima upotrebljava kao sredstvo za omekšavanje i zadržavanje vlage. Služi i kao sirovina za neke organske sinteze.

**Amidi viših masnih kiselina.** Opća je formula ovih amida  $\text{RCONH}_2$ , gdje je R alkil sa 6 do 18 C-atoma. Dobivaju se djelovanjem amonijaka na masne kiseline na temperaturi od  $\sim 200^\circ$ :



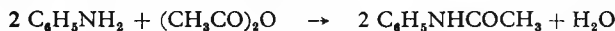
Proizvode se bilo iz dosta čistih kiselina ( $\sim 90\%$  tih) bilo iz smjese kiselina kakve dolaze iz kokosovu ulju, loju, sojinu ulju itd. Ovi su a. čvrste tvari slične vosku, topljive u običnim organskim otapalima. Zbog kemijske aktivnosti, koja je slična aktivnosti niskomolekularnih amida, oni se mogu prevesti u voskove i aditive za voskove s visokim talištem. Upotrebljavaju se za aperture koje odbijaju vlagu i omekšivače za tekstil, zatim kao sredstva koja omogućuju miješanje voskova s plastičnim masama, kao površinski aktivna sredstva itd.

**Acetanilid** (*N*-fenilacetamid, *N*-acetilanilin, antifebrin),  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$  bezbojna je kristalna tvar. Prvi ga je pripremio Gerhardt 1852 iz acetilklorida i anilina. U medicini se upotrebljava od 1886. Acetanilid je slabo bazičan. Pri kuhanju s otopinama alkalijske ili anorganskih kiselina hidrolizira se:



Ovo se svojstvo acetanilida i njegovih derivata iskorišćuje za dobivanje fenilamina supstituiranih u jezgri.

Acetanilid se industrijski dobiva reakcijom anhidrida octene kiseline i anilina u benzenskoj otopini:



Ako se umjesto anhidrida octene kiseline upotrijebi 100% tna kiselina, potrebno je reakciju provesti na temperaturi od  $150\text{--}160^\circ$ , tj. uz povišeni pritisak.

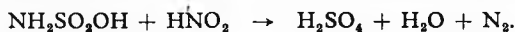
Acetanilid se upotrebljava u medicini kao antipiretik i analgetik. U industriji boja služi za dobivanje *p*-nitroacetanilida, *p*-nitroanilina, *p*-fenilendiamina i acetoacetanilida. Nadalje služi kao sirovina za dobivanje *N*-acetilsulfanilklorida. Dobar je stabilizator za vodikov peroksid i celulozu.

**Acetofenetidin** (*N*-acetil-*p*-fenetidin, *p*-acetamidofenetol, *p*-etoksiaacetanilid, fenacetin)  $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$ , bezbojna je kristalna tvar gorka okusa. Dobiva se iz *p*-fenetidina i anhidrida octene kiseline. Poznati je analgetik i antipiretik.

**Amidosumporna kiselina** (sulfaminska kiselina)  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{OH}$ , poluamid sumporne kiseline, kristalizirana je tvar vrlo stabilna i nehigroskopna, pa se usprkos jako kiselu karakteru lako prenosi, a lako se njome i manipulira. Suha je kiselina stabilna do temperature od  $\sim 200^\circ$ . Vodene se otopine na višim temperaturama hidroliziraju u amonijev hidrosulfat i amonijev sulfat.

U tekućem se amonijaku amidosumporna kiselina vlada kao dibazna kiselina: daje soli kao što je  $\text{NaHNSO}_2\text{ONa}$ . S dušika-

stom kiselinom reagira vrlo brzo i kvantitativno, razvijajući dušik:



Ova se reakcija iskorišćuje industrijski za razaranje viška nitrita pri fabricaciji boja.

Amidosumporna kiselina se proizvodi iz uree, sumpornog trioksida i sumporne kiseline u tekućem sumpornom trioksidu kao reakcionom mediju.



Reakcija je jako egzotermna pa se provodi uz stalno hlađenje i miješanje. Amidosumporna kiselina se može dobiti i iz klor-sulfonske kiseline i uree, ili reakcijom sumpornog dioksida s hidroksilaminom.

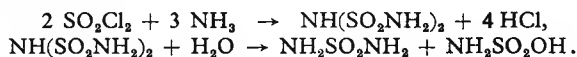
Amidosumporna kiselina i neke njene soli vrlo su djelotvorna sredstva za uništavanje korova. Kiselina se upotrebljava za čišćenje grijača od naslaga u industriji šećera i u mliječnoj industriji. U industriji boja, tekstilnoj i kožarskoj industriji služi amidosumporna kiselina za uklanjanje viška nitrita nakon diazotiranja.

**Sulfamati**, soli amidosumporne kiseline, nastaju vrlo lako reakcijom amidosumporne kiseline s metalima ili metalnim oksidima, hidroksidima i karbonatima. Svi sulfamati, osim bazne živine soli, vrlo su lako topljivi u vodi. Niz supstituiranih amonijevih sulfamata nastaje reakcijom amidosumporne kiseline s primarnim, sekundarnim i tercijarnim aminima. Sve su ove soli dobro topljive u vodi i alkoholima. Od sulfamata najveće industrijsko značenje ima amonijev sulfamat. Dobiva se neutraliziranjem amidosumporne kiseline tekućim, bezvodnim amonijakom uz hlađenje. Glavna je primjena amonijeva sulfamata za impregniranje lako zapaljiva materijala. Impregnirani materijal ne može više gorjeti plamenom.

Supstituirani amonijevi sulfamati kao mono-, di- i trietanolaminsulfamati  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{ONH}_{4-n}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) i mono- i diizopropilaminsulfamati odlična su sredstva za omekšavanje papira i tekstila.

Zbog lake topljivosti sulfamati obojenih metala su podesne soli za elektroplatanje. Prevlake koje se dobiju veoma su glatke i jednolične.

**Sulfamid**  $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$ , amid sumporne kiseline, bijela je kristalna tvar, t. t. 93°, stabilna na uzduhu i u otopini. Dobiva se hidrolizom iminosulfamida, koji nastaje, preko trisulfimida  $\text{NH}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ , reakcijom bezvodnoga, tekućeg amonijaka sa sulfurilchloridom:

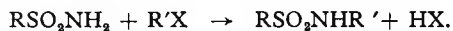


Nakon toga se reakcijska smjesa upari do suha i sulfamid ekstrahira etilacetatom u kojemu se amidosumporna kiselina ne otapa.

Sulfamid daje s formaldehidom smole koje se mogu upotrijebiti kao plastifikatori.

**Sulfonamidi**, amidi sulfonskih kiselina  $\text{RSO}_2\text{H}$ , spojevi su s općom formulom  $\text{RSO}_2\text{NR}'\text{R}''$ , gdje je R organski radikal, a R' i R'' mogu biti organski radikali ili vodik. Praktički najvažniji sulfonamidi jesu derivati *p*-aminobenzensulfonamida,  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ , zvanog *sulfanilamid* (amid sulfanilne kiseline  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ), te se ovi spojevi često razumiju pod nazivom »sulfonamidi« (u užem smislu). Dobivaju se reakcijom aromatskih, odnosno heterocikličkih sulfanilklorida s amonijakom ili aminima.

Supstituirani sulfonamidi mogu se dobiti iz jednostavnih sulfonamida alkiliranjem alkilhalidima ili alkilsulfatima u prisutnosti alkalija:

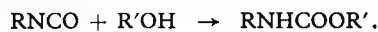


Terapijski aktivni spojevi uglavnom su derivati sulfanilamida supstituirani na dušiku vezanom sa sumporom. To su bakteriostatski agensi koji se mnogo upotrebljavaju u humanoj i veterinarskoj medicini. *N*-klor-supstituirani sulfonamidi služe kao izvor aktivnoga klor za sterilizaciju i bijeljenje. Neki su klorni derivati sulfonamida insekticidi, a reakcioni produkti sulfonamida s aldehydima i ketonima su plastifikatori za smole i voskove.

**Uretani** (karbamati) su amidi estera ugljične kiseline  $\text{NH}_2\text{COOR}$  i njihovih *N*-supstituirani derivati. Kako su uretani ujedno esteri i amidi, oni pokazuju reakcije karakteristične za obje funkcio-

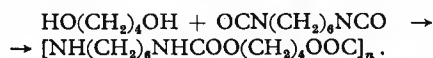
nalne grupe. Lako se hidroliziraju u alkohol, amonijak i ugljični dioksid. S metalnim natrijem daju soli tipa  $\text{NaNHCOOR}$ . S etilnitratom daju *N*-nitro-uretane  $\text{O}_2\text{NNHCOOR}$ , koji su intermedijeri za niz organskih spojeva.

Proizvode se: 1. iz kloroformijata  $\text{ClCOOR}$  i amonijaka ili amina u alkalnom mediju; 2. reakcijom izocijanata i spojeva koji sadrže hidroksilne grupe:



Neki se uretani upotrebljavaju u medicini kao antipiretici, diuretici i antiseptička sredstva. Neki *N*-fenil- i *N*-(supstituirani fenil)-uretani nalaze široku primjenu na suzbijanju korova, a drugi kao površinski aktivna sredstva, selektivna otapala, intermedijeri za boje, inhibitori korozije itd.

Industrijski je vrlo interesantna mnogostrana primjena uretana na području plastičnih masa. Reakcijom diizocijanata s glikolima (diolima) nastaju poliuretani. Tako se npr. iz heksametilendiizocijanata i tetrametilenglikola dobiva Perlon U:



Druga grupa interesantnih plastičnih produkata s uretanskim vezama su plastične pjene. One se dobivaju iz diizocijanata, poli-hidroksialkohola (polioli) i estera dikarbonskih kiseline. Pri reakciji se oslobada  $\text{CO}_2$  i ujedno se reakciona masa skrćuje i postaje žilava, tako da se nadiže poput tijesta i konačno daje više ili manje krute pjene. I neke druge primjene poliuretana, npr. oplemenjivanje proteinskog i celuloznog tekstila, kao i fenolformaldehidnih smola, baziraju na reakciji izocijanata s hidroksilnim grupama.

**Urea** (karbamid, mokraćevina),  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , amid je ugljične kiseline. To je bijela kristalna tvar koju je već 1773 izolirao Rouell, a 1828 sintetizirao Wöhler iz amonijaka i izocijanske kiseline. Ova se sinteza smatra prvom sintezom organske tvari iz anorganskih spojeva.

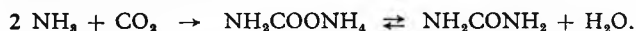
Većina reakcija uree ukazuje na formulu  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , no pri nekim reakcijama, npr. pri alkiliranju, urea reagira kao enolni oblik  $\text{HN}=\text{C}(\text{OH})\text{NH}_2$ .

Na osnovu ovoga i nekih fizikalnih svojstava može se pretpostaviti da je urea rezonantni hibrid ovih struktura:



S kiselinama urea daje soli kao jednovalentna baza. U tekućem amonijaku reagira s alkalnim metalima dajući soli tipa  $\text{NH}_2\text{CONHNa}$  i  $\text{CO}(\text{NHNa})_2$ . Lako se oksidira u ugljični dioksid, dušik i vodu. Pri povišenoj temperaturi vodene otopine se hidroliziraju dajući amonijak i ugljični dioksid. S mnogim anorganskim i nerazgranatim alifatskim organskim spojevima urea daje kristalizirane komplekse. S formaldehidom se kondenzira dajući dimetilolureu  $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$ . S alkoholima daje uretane.

Urea se industrijski proizvodi iz amonijaka i ugljičnog dioksida preko amonijeva karbamata kao međuprodukta:



Pri recirkuliranju plinske smjese može doći do taloženja amonijeva karbamata kada se plin komprimira. To se izbjegava na više načina: 1. recirkuliranjem vodene otopine karbamata; 2. recirkuliranjem uljne suspenzije karbamata; 3. održavanjem visoke temperature plinova i 4. recirkuliranjem samog amonijaka prethodno odijeljenog od  $\text{CO}_2$ . Urea se svim postupcima dobiva u iskorištenju ~93%.

Najznačajnija je industrijska primjena uree za ureaformaldehidne (karbamidne) smole, koje se mnogo upotrebljavaju u drvnoj industriji, industriji papira, tekstila i plastičnih predmeta. Urea služi kao sirovina za barbiturnu kiselinu hidrazin, melamin, sulfaminsku kiselinu i gvanidin.

Svojstvo uree da s organskim spojevima nerazgranatih lanaca daje lijepo kristalizirane uklopne komplekse (klatrate) baza je njene primjene u industriji nafte za odjeljivanje normalnih alkana i

alkena iz nekih frakcija nafte. Iz zasićenih otopina u prisutnosti ovih ugljikovodika urea kristalizira uklapajući ih pri tom u slobodne kristalne prostore. Kada se kompleksi odijele i dovedu u kontakt s vodom, urea se otopi a ugljikovodici izdvoje.

Urea se upotrebljava i kao gnojivo, kao dodatak krmi za preživače i kao lijek u veterinarskoj medicini.

**Dimetilol-urea**  $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{OH})_2$  nastaje reakcijom uree i formaldehida. Uz  $\text{pH}$  manji od 7, otopine dimetilol-uree postaju najprije viskozne i konačno se kondenziraju u smolastu masu.

Upotrebljava se za izradu ljepljiva, impregnacije za tekstil, za ukrućivanje drveta, proteina, škroba i polivinilalkohola, također kao intermedijer za neke organske sinteze.

**Tiourea** (tiokarbamid)  $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$  je po kemijskom vladanju vrlo slična urei. Dobiva se iz sumporovodika i cijanamida u vodenoj otopini:



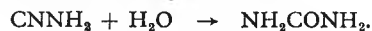
Nema većeg industrijskog značenja. Upotrebljava se u industriji svile za otežavanje, za neke specijalne agronomске svrhe i kao intermedijer za neke organske sinteze.

**Cijanamid**  $\text{CNNH}_2$  je amid cijanove kiseline. Dolazi u obliku bezbojnih iglica t. t. 45–46°. Dobiva se djelovanjem kiseline na kalcijev cijanamid.

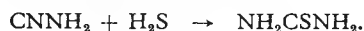
Stajanjem se kristalni cijanamid pomalo polimerizira u dicianidamid:



S alkalijama se hidrolizira u ureu:



Sa sumporovodikom daje tiourea:



S amonijevim solima daje gvanidinske soli:



Proizvodi se tako da se kalcijev cijanamid razmulji s vodom i cijanamid iz njega oslobodi djelovanjem sumporne kiseline ili ugljičnog dioksida. Služi kao intermedijer za dobivanje dicianidamida.

**Kalcijev cijanamid**,  $\text{CaCN}_2$ , bazna je kemikalija industrije cijanamida. Čisti kalcijev cijanamid je bezbojna kristalna tvar sa t. t. 1300°. S vodom se hidrolizira dajući niz produkata, među kojima su kalcijev hidrocijanamid  $\text{Ca}(\text{HCN}_2)_2$ , urea i dicianidamid. S kiselinama daje slobodni cijanamid:



Na visokim temperaturama daje s ugljikom kalcijev cijanid:



Prva tvornica cijanamida podignuta je 1901 u Njemačkoj. Postupak po kojem je ova tvornica radila, tj. fiksiranje dušika s pomoću kalcijeva karbida, razradili su u periodu između 1895 i 1899 Frank i Caro. Dobiveni kalcijev cijanamid konvertirao se u cijanid, a ovaj je služio za ekstrakciju zlata i srebra iz ruda. Oko 1900 otkrivena je vrijednost kalcijeva cijanamida kao gnojiva. Od 1906, kada je Frank usavršio tehnološki postupak, počinje proizvodnja kalcijeva cijanamida naglo rasti i doseže maksimum za vrijeme Prvoga svjetskog rata, kad je cijanamid služio za dobivanje amonijaka, dušične kiseline, amonijeva nitrata i uree.

Neposredno poslije 1918 počinje sintetski amonijak istiskivati kalcijev cijanamid iz mnogih područja primjene, no uza sve to kalcijev cijanamid se troši u znatnim količinama u poljoprivredi kao gnojivo, zatim za uklanjanje lišća i uništavanje korova. Oko 30% od ukupne proizvodnje kalcijeva cijanamida troši se kao sirovina za kalcijev cijanid i preko slobodnog cijanamida za dicianidamid, melamin, gvanidinske soli i tiourea.

Kalcijev se cijanamid proizvodi tako da se dušik prevodi preko fino izmljevana kalcijeva karbida zagrijana na 1000–1100°. Reakcija je vrlo egzotermna,



pa se sama podržava. Tehnički kalcijev cijanamid sadrži 21–22% vezanog dušika i nešto karbida. P. F.-L.

**AMINI**, organski spojevi koji se odvođe od amonijaka tako da mu se jedan, dva ili sva tri vodikova atoma zamijene jednovalentnim ugljikovodičnim radikalima. Prema broju tako zamijenjenih atoma vodika u amonijaku razlikuju se *primarni*, *sekundarni* i *tercijarni amini*:  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RR}'\text{NH}$  i  $\text{RR}'\text{R}''\text{N}$ , gdje R, R' i R'' mogu biti zasićeni ili nezasićeni, alifatski, aromatski, aliciklički ili heterociklički radikali. U sekundarnim i tercijarnim aminima ti radikali mogu biti jednaki (*jednostavni amini*  $\text{R}_2\text{NH}$  i  $\text{R}_3\text{N}$ ) ili različiti (*miješani amini*). U jednoj molekuli može biti i više amino-grupa ( $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$  ili  $\equiv\text{N}$ ,aminska grupa  $\text{NH}$  naziva se i *imino-grupa*), pa imamo tada *di-amine* itd. Uz amino-grupu mogu u molekuli biti i druge grupe, te postoje aminokiseline, aminoalkoholi, aminofenoli itd.

Nesupstituirani amini se rijetko nalaze u prirodi: metilamina ima u nekim biljkama, neki alifatski a. nastaju pri bakteriološkoj razgradnji proteina. Mnogi supstituirani a. imaju važnu ulogu u živim organizmima. Aromatski a. nalaze se u katranu kamenog ugljena.

Mnogi su a. važni međuprodukti u kemijskoj industriji. Alifatski a. od metilamina do amilamina služe kao intermedijeri u fabricaciji herbicida i fungicida, tekstilnih pomoćnih sredstava i lijekova. Viši alifatski a. upotrebljavaju se u novije vrijeme za izluživanje ruda urana i drugih rijetkih metala. I aminoalkoholi, naročito monoetanolamini, dietanolamini i trietanolamini, nalaze sve širu primjenu za sintezu tekstilnih pomoćnih sredstava i kao apsorpcijska sredstva za uklanjanje kiselih komponenata ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ) iz plinskih smjesa. Daleko veće značenje imaju aromatski amini: oni i njihovi derivati tvore jednu od baza industrije sintetskih boja i služe kao sirovina i za različite druge sinteze.

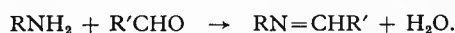
**Nomenklatura.** Amini se mogu nazivati na više načina: 1. uobičajenim (trivijalnim) imenima; 2. dodavanjem nastavka *-amin* (odn. diamin, triamin itd.) a) imenu radikala vezanog s dušikom, ili b) imenu ugljikovodika iz kojeg se izvodi amin zamjenom vodika amino-grupom; 3. s pomoću prefiksa *amino-* (odn. diamin-, triamin- itd.) ispred imena osnovnog ugljikovodika.

Za jednostavne sekundarne i tercijarne amine upotrebljavaju se imena prema 2a ili 2b s prefiksom di-, odn. tri- ispred imena radikala. Miješani a. smatraju se ili derivatima amonijaka, pa im se daje ime prema 2a uz navođenje svih radikala kojima su vodici amonijaka zamijenjeni, ili se odvođe od jednostavnog amina s najvećim radikalom zamjenom vodika njegove amino-grupe drugim radikalima: ta supstitucija na dušiku označuje se slovom N. Aminokiseline, amino-alkoholi itd. nazivaju se s pomoću prefiksa amino- ili nastavka -amin ispred, odn. iza imena odgovarajućeg spoja bez amino-grupe, ili se označuju kao supstituirani amini. Primjeri:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ : anilin (prema 1), fenilamin (2a), aminobenzen (prema 3);  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ : putrescin (prema 1), tetrametilendiamin (prema 2a), 1,4-butandiamin (prema 2b), 1,4-diaminobutan (prema 3);  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ : metilfenilamin, N-metilanilin, N-metilaminobenzen;  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ : aminoetanol, etanolamin, hidroksietilamin.

**Kemijska svojstva.** Amini su bazične tvari; alifatski a. su jače, a aromatski slabije baze od amonijaka. Analogno amonijaku, s kiselinama daju soli, i to primarne, npr.  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$  ili  $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$  (metilamonijumklorid ili metilamin-hidroklorid), sekundarne, npr.  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$  dimetilamonijumklorid ili dimetilamin-hidroklorid, tercijarne, npr.  $(\text{CH}_3)_3\text{NHCl}$  trimetilamonijumklorid ili trimetilaminhidroklorid, i konačno kvaternarne soli, npr.  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  tetrametilamonijumklorid. A. se često upotrebljavaju u obliku soli, a stvaranje nekih soli služi za identifikaciju amina. Primarni i sekundarni a., naročito iz aromatskog niza, daju s alkalnim metalima i soli tipa  $\text{RNHk}$  i  $\text{R}_2\text{NK}$ .

Kemijska svojstva tercijarnih amina znatno se razlikuju od svojstava primarnih i sekundarnih amina, jer oni na dušikovu atomu nemaju vodika.

Primarni i sekundarni a. daju s kloridima ili anhidridima kiseline N-supstituirane amide; sa sulfonilkloridima sulfonamide. S aldehidima i (teže) s ketonima primarni i sekundarni a. daju različite produkte, od kojih su najpoznatiji tzv. Schiffove baze:



U alkalnom se mediju amini mogu oksidirati u niz produkata.