

Promjer cijevi iznosi 150...1000 mm, tlakovi su u cijevima do 14 MPa, a protok je mase 100...500 t/h. Daljina je dobave do 400 km, pa hidraulički transport dolazi u obzir kao varijanta za željeznički ili brodski transport. Jedno veliko hidrauličko postrojenje za transport sitnog ugljena u SAD ima duljinu 175 km, promjer cijevi 275 mm, a protok mase 4 500 t na dan.

Prednosti su hidrauličkih prenosila: velika daljina dobave, prijenos bez stvaranja prašine, niski pogonski troškovi, proces se transporta može kombinirati s nekim tehnološkim procesima. No, odlučujući kriteriji za prosuđivanje ekonomičnosti hidrauličkih postrojenja vezani su uz velik potrošak vode i uz visoke investicije uređaja za odvajanje.

LIT.: J. R. Immer, *Materials Handling*, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York 1953. – H. Ernst, *Die Hebezeuge I, II i III*, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1958/59/59. – Buchreihe Fördern und Heben, Stetigförderer 1 i 2 (Gesamtbearbeitung G. Salzer), Krausskopf-Verlag, Mainz 1964/67. – B. Madjarević, Rukovanje materijalom, Tehnička knjiga, Zagreb 1972. – E. Bahke, *Transportsysteme heute und morgen*, Krausskopf-Verlag, Mainz 1973. – S. Suvajdžić, *Mehanizacija pretovarno-transportnih radova*, Građevinska knjiga, Beograd 1973. – F. Remia, L. Kupka, F. Dražan i dr., *Jefáby I i II*, SNTL, Praha 1974/75. – J. Serdar, *Prenosila i dizala*, Tehnička knjiga, Zagreb 1975. – S. Dedijer, *Osnovi transportnih uređaja*, Građevinska knjiga, Beograd 1975. – G. Pajer, H. Kuhn, F. Kurth, *Stetigförderer*, VEB-Verlag Technik, Berlin 1977. – H. Pfeifer, *Grundlagen der Fördertechnik*, Vieweg, Braunschweig 1977. – M. Scheffler, H. Dresig, F. Kurth, *Unstetigförderer 2*, VEB-Verlag Technik, Berlin 1977. – G. Pajer, M. Scheffler, H. Kielhorn, G. Adam, F. Kurth, *Unstetigförderer 1*, VEB-Verlag Technik, Berlin 1979. – G. Reitor, *Fördertechnik*, Carl Hanser Verlag, Wien 1979. – M. Scheffler, *Fördermittel und ihre Anwendung für Transport, Umschlag, Lagerung*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1980. – A. O. Сливаковский, В. К. Дьячков, *Транспортирующие машины*, Машиностроение, Москва 1983.

J. Serdar

PRIRODNA BOJILA, obojeni organski spojevi koji se nalaze u stanicama biljaka i životinja, te u mikroorganizmima. Prirodna bojila mogu se u njima nalaziti u slobodnom obliku (kurkumin) ili u spoju sa šećerom i bjelančevinama. Neka su bojila (indigo, antikni purpur) bezbojna, pa se od njih dobiva obojen spoj oksidacijom, fermentacijom ili fotokemijskim postupkom.

Mnogi arheološki nalazi dokazuju da je bojenje prirodnim bojilima bilo poznato već u pretpovijesnom razdoblju (npr. diluvijalna špilja Altamira). Tkanine obojene prirodnim bojilima (alizarin, indigo, antikni purpur) nađene su u starogipatskim grobnicama. Kao prirodno bojilo Grci su upotrebljavali šafran, koji sadrži krocetin, Rimljani lisnu uš (*Coccus ilicis*), koja sadrži kermesnu kiselinu, a Germani žutu rezedu, koja sadrži luteolin. U Južnoj i Srednjoj Americi bili su poznati u pretkolumbovsko doba antikni purpur za bojenje tkanina i indigo fiksiran na atapulgitu kao svijetleći plavi pigment (Maya-plavo).

Prva središta za bojenje antiknim purpurovom bili su Tir (današnji Sur) u Feniciji i Tarent u Italiji, a Feničani su ga prenijeli dalje na Zapad. Sve do XIII stoljeća bio je antikni purpur najskuplje prirodno bojilo. Žuta lavsonija (*Lawsonia inermis*), koja sadrži loson, i danas se upotrebljava na Orijentu, ali i na Zapadu, kao kozmetičko sredstvo i za bojenje kose. Žuta odjeća mandarina u Kini stoljećima se bojila sokom japanske sofore (*Sophora japonica*), koja sadrži rutin. Bojenje kermesnom kiselinom, koju sadrže ženke štitaste uši, crvenim bojilom (brazilein), koje se nalazi u drvu roda *Caesalpinia* (*Caesalpinia crista*, *C. brasiliensis* i dr.), i plavocrvenim bojilom (hematoksilin), koje se nalazi u kampečevini (*Haematoxylon campechianum*), preneseno je iz Amerike nakon njena otkrića u Evropu.

Sredinom XIX stoljeća utvrđen je kemijski sastav mnogih prirodnih bojila, a istraživanja proizvoda od katrana kamenog ugljena omogućila su sintezu prvoga umjetnog bojila (movein, W. H. Perkin, 1856). To je potaklo dalja istraživanja, što je omogućilo razvoj proizvodnje sintetskih bojila (v. *Bojila*, TE 2, str. 84). Ta su bojila jeftinija od prirodnih, pa je u industrijski razvijenim zemljama bilo gotovo napušteno bojenje prirodnim bojilima. U posljednje vrijeme, međutim, raste zanimanje za upotrebu prirodnih bojila za bojenje tekstila, prehrambenih, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda, zbog njihove postojanosti i blagih tonova.

Zbog mnoštva prirodnih bojila njihov je opis ograničen samo na ona najvažnija koja se upotrebljavaju za bojenje tekstila, kože, drveta, prehrambenih, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda, koja služe u analitičkoj kemiji kao indikatori i reagensi, te za selektivno bojenje preparata za mikroskopsko bojenje.

Dobivanje prirodnih bojila. Sirovine za dobivanje prirodnih bojila najčešće sadrže smjesu obojenih spojeva i druge supstancije. Rjeđe se sirovine mogu neposredno upotrijebiti za bojenje, a najčešće se iz sirovina izolira jedno od bojila ili njihova smjesa.

Sirovine se suše i sitne rezanjem ili mljevenjem da bi se maksimalno iskoristile. Bojila se najčešće izoliraju ekstrakcijom, a otapalo se bira prema kemijskim svojstvima bojila i drugih sastojaka, te prema radnim uvjetima. Kao otapala najčešće se upotrebljavaju voda, metanol, etanol, aceton, kloroform, eter, benzen i tetraklorugljik. Za izolaciju prirodnih bojila primjenjuju se, osim ekstrakcije, osapunjavanje (natrij-hidroksidom ili kalij-hidroksidom), taloženje (pomoću kloridne, sulfatne i octene kiseline), isparavanje (natrij-kloridom ili natrij-sulfatom) i kristalizacija (iz otopina u metanolu, etanolu, benzenu ili piridinu).

Klasifikacija prirodnih bojila. Prirodna bojila mogu se klasificirati prema kemijskoj konstituciji, prema porijeklu ili prema područjima primjene. Klasifikacije prema porijeklu ili prema područjima primjene ne mogu biti jedinstvene, jer se ista bojila mogu nalaziti u različitim sirovinama, odnosno mnoge sirovine sadrže i više različitih obojenih spojeva ili se ista bojila upotrebljavaju za različite svrhe.

Zbog toga je najkorektnija klasifikacija prema kemijskoj konstituciji, pa se prirodna bojila mogu svrstati u *polienska*, *diaroilmetanska*, *karbociklička* i *heterociklička* prirodna bojila.

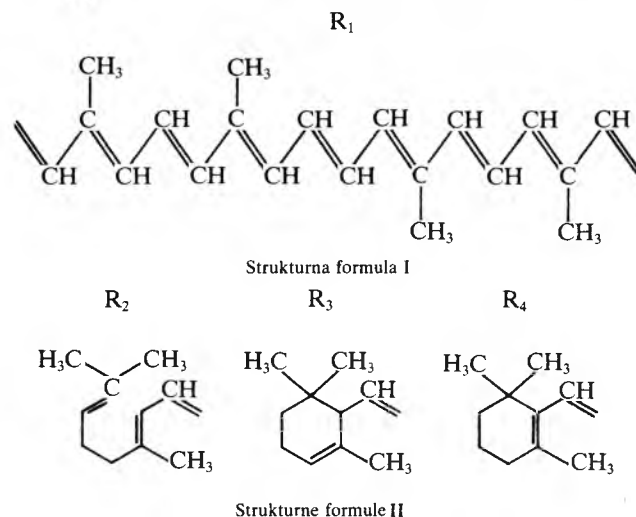
Zajedno s drugim bojilima i prirodna su bojila numerički klasificirana u katalogu *Colour Index* (v. *Pigmenti*, TE 10, str. 271).

POLIENSKA PRIRODNA BOJILA

Karotenoidi (v. *Masti i ulja*, TE 8, str. 668; v. *Vitamini*) glavna su polienska prirodna bojila. To su žuti do tamnocrveni spojevi tetraterpenske strukture (v. *Eterična ulja*, TE 5, str. 361) s dugim nizom konjugiranih dvostrukih veza.

H. Wackenroder (1831) izolirao je obojeni spoj iz mrkve (*Daucus carota*), a skupinu kojoj taj spoj pripada nazvao je M. Cvet (1911) karotenima. R. Willstätter sa suradnicima (1906–1914) odredio je bruto-formule mnogih karotenoida. H. von Euler (1928) otkrio je da je karoten provitamin A, a iste godine P. Karrer i R. Kuhn utvrdili su kemijske konstitucije mnogih karotenoida. Nakon prvih sinteza (P. Karrer i H. H. Inhoffen, 1950) naglo se razvila industrijska sinteza karotenoida.

Većina prirodnih karotenoida, od kojih je za približno tri stotine poznata kemijska konstitucija, ima molekule sa 40 atoma ugljika, koje se sastoje od središnjeg dijela sa 20 atoma ugljika (strukturna formula I) i različitih krajnjih skupina sa 10 atoma ugljika (strukturne formule II). Tako se α -karoten sastoji od središnjeg dijela R_1 i krajnjih skupina R_3 i R_4 ($R_3 + R_1 + R_4$), β -karoten od R_1 i dviju skupina R_4 ($R_4 + R_1 + R_4$), a γ -karoten od R_1 , R_2 i R_4 ($R_2 + R_1 + R_4$).



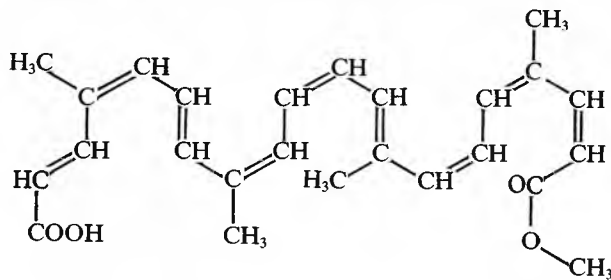
Osim toga, postoje spojevi, dobiveni razgradnjom, s manje od 40 atoma ugljika, pa ksantofili, koji su također tetraterpeni, koji imaju još jednu ili više oksiskupina ili karbonilnih skupina, odnosno po jednu oksiskupinu i karbonilnu skupinu.

Karoten ($C_{40}H_{56}$) smjesa je karotena α , β i γ . Sastav ovisi o sirovini i postupku dobivanja. Najviše ima β -karotena (najčešće ~85%), a najmanje γ -karotena (obično manje od 1%). Izomeri karotena imaju talište ~180 °C, a teško se izoliraju jedan od drugog.

Sirovi karoten (C.I. 75130) dobiva se iz korijena mrkve i iz ulja ploda afričke uljane palme (*Elaeis guineensis* i drugih vrsta.) Osim toga, sirovi karoten nalazi se u sjemenkama djeteline, a zajedno s ksantofilom i klorofilom u djetelini, koprivi i nekim drugim biljkama.

Izolacijom iz sirovina dobiva se *kristalizirani karoten* (sa 75-90% karotena) ili uljni ekstrakt (sa 1-20% karotena). Kristalizirani karoten i različite otopine karotena u vegetabilnim uljima upotrebljavaju se za bojenje masti i ulja, sladoleda, mliječnih i farmaceutskih proizvoda, za vitaminiziranje margarina (β -karoten je provitamin A) i kao dodatak stočnoj hrani za mladunčad.

Biksin, $C_{25}H_{30}O_4$, C.I. 75120, pojavljuje se u labilnom (*cis*-biksin) i u stabilnom obliku (*trans*-biksin). Talište *cis*-biksina iznosi 191,5 °C uz polaganu, a 198 °C uz brzo zagrijavanje. *Trans*-biksin ima talište 217 °C. *Cis*-biksin kristalizira iz octene kiseline u tamnoljubičastim prizmama s čeličnoplavim sjajem. Zagrijavanjem labilni biksin prelazi u stabilni. *Cis*-biksin se nalazi u kori sjemenke ploda anato-grma (*Bixa orellana*), koji raste u Ekvadoru i Peruu. Biksin se upotrebljava danas za bojenje ulja i masti (margarina), voskova i tjestenine, a u obliku soli za bojenje sirova. Vunu, svilu i pamuk boji crvenonarančasto do žutonarančasto, a pamuk namočen u alaun intenzivno narančasto. Taloženjem se biksina s alaunom ili kositrenim solima iz alkalnih otopina dobiva žuti ili narančastožuti orlean-lak.

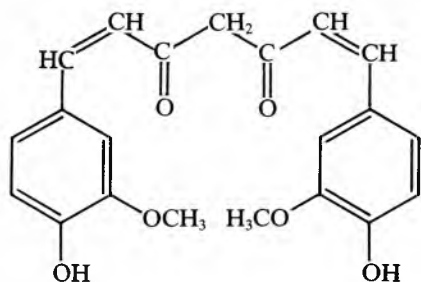


Biksin

DIAROILMETANSKA PRIRODNA BOJILA

U skupini diaroilmetanskih spojeva kurkumin je jedino važnije prirodno bojilo.

Kurkumin, $C_{21}H_{20}O_6$, C.I. 75300, kristalizira iz metanola u plavim rombima s plavim refleksom (talište 178 °C) i jarkocrvenim iglicama (talište 183 °C). Kurkumin se lako topi u eteru (uz pojavu žutozeleno fluorescencije) i kloroformu. S alkalijama tvori nestabilne crvenosmede soli, a otopine su u jakim kiselinama narančastocrvene. Kurkumin se nalazi u žutom korijenu biljke kurkuma (*Curcuma tinctoria*, *C. longa*,



Kurkumin

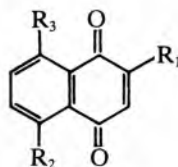
C. rotunda; Indija, Kina). Upotrebljava se za bojenje senfa, masti, ulja, sira, ali i za bojenje voskova, sapuna, lakova, papira, drva i pamuka. Uz močenje alaunom kurkumin boji pamuk i svilu zelenožuto do žutonarančasto, kromnim solima smeđecrveno, kositrenim solima narančastocrveno. U analitičkoj kemiji kurkumin služi kao indikator i reagens za dokazivanje bora.

KARBOCIKLIČKA PRIRODNA BOJILA

Sva prirodna bojila karbocikličke skupine imaju kinonske strukturne elemente. U prirodi se nalazi oko 150 vrsta takvih bojila, ali je samo malo njih upotrebljivo kao bojila ili pigmenti. Među njima su tehnički važna samo ona bojila koja su derivati naftokinona i antrakinona. U prvoj su skupini alkanin, juglon i loson, a u drugoj alizarin, frangulaemodin i krizofanska kiselina.

Alkanin, $C_{16}H_{16}O_5$, C.I. 75530, talište 149 °C, tvori tamnocrveno obojene iglice. Otopljen u alkalijama daje plavu sol, a s teškim metalima kompleksne spojeve. Šikonin, C.I. 75535, talište 147 °C, optički je izomer alkanina, a kristalizira u ljubičastosmedim pločicama.

Alkanin se nalazi u tamnocrvenom korijenu alkane (*Alcanna tinctoria*; zemlje oko Sredozemnog mora, Mađarska). Upotrebljava se za bojenje masti, kozmetičkih preparata, uljnih i masnih emulzija, te kao antioksidans, a u analitičkoj kemiji kao indikator i reagens za dokazivanje magnezija, aluminija i berilija.



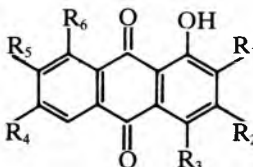
Alkanin, juglon i loson

Alkanin: $R_1 = \text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 $R_2 = R_3 = \text{OH}$
 Juglon: $R_1 = R_2 = \text{H}$, $R_3 = \text{OH}$
 Loson: $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = R_3 = \text{H}$

Juglon, $C_{10}H_6O_3$, C.I. 75500, talište 154 °C, kristalizira u narančastim iglicama i prizmama. Otopljen u razrijeđenim alkalijama postaje ljubičast, ali brzo zbog oksidacije postaje smeđ. Juglon polagano boji kožu tamno žutosmede. Nalazi se u zelenim dijelovima oraha (*Juglans regia*), ali i u drugim biljkama istog roda (*Juglans nigra*, *J. cinerea*). Upotrebljava se obojena komponenta orahova ulja za zaštitu od djelovanja Sunčeva zračenja. Juglon boji smeđžuto vunu namočenu u aluminijske, kromne i željezne soli, a ružičasto pamuk namočen u aluminijske soli.

Loson, $C_{10}H_6O_3$, C.I. 75480, talište 192 °C, kristalizira u žutim iglicama (iz etanola i octene kiseline). Nalazi se u lišću žute lavsonije (*Lawsonia inermis sensu latiore*) i u njena dva varijeteta (*L. inermis* i *L. spinosa*). Suho lišće sadrži ~1% losona. Loson otopljen u toploj vodi daje narančastožutu boju, a u alkalijama narančastocrvenu. Vunu i svilu boji narančastožuto. Upotrebljava se kao kozmetičko sredstvo za bojenje kose i nokata, te za štavljenje kože.

Alizarin, $C_{14}H_8O_4$, C.I. 75330, glavni sastojak smjese prirodnih bojila iz korijena žutog broča (*Rubia tinctorum*). To je bilo vrlo važno bojilo, pa se broč uzgajao na velikim površinama u Evropi od IX do potkraj šezdesetih godina prošlog stoljeća kad su G. Graebe i K. Liebermann utvrdili kemijsku konstituciju alizarina i tako omogućili njegovu sintezu i industrijsku proizvodnju, kojoj nije mogla konkurirati proizvodnja alizarina iz broča. Alizarin se upotrebljava za bojenje pamuka, vune i svile (uz močenje u aluminijskim solima u crveno, u kromnim solima u crvenosmede, a u



Alizarin: $R_1 = \text{OH}$, $R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = \text{H}$
 Frangulaemodin: $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$
 $R_4 = \text{CH}_3$, $R_5 = \text{OH}$
 Krizofanska kiselina: $R_1 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{H}$
 $R_2 = \text{CH}_3$, $R_6 = \text{OH}$

Alizarin, frangulaemodin i krizofanska kiselina

željeznim solima u ljubičasto). Pamuk močen sulfatiranim uljem ricinusa upotrebom alizarina oboji se jarkocrveno. Kompleksne soli alizarina s metalima služe kao pigmenti za izradbu slikarskih boja i tinte, a ekstrakti kao bojila za histološke preparate.

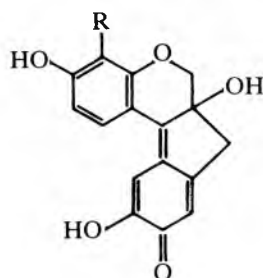
Frangulaemodin, $C_{15}H_{10}O_5$, C.I. 75440, talište 255 °C, kristalizira u narančastim iglicama iz octene kiseline. U razrijeđenim alkalijama daje crvenu boju. Dobiva se iz kore krkavine (*Rhamnus frangula*) i iz korijena rabarbare (*Rheum officinale*). Upotrebljava se za bojenje vune (uz močenje aluminijskim solima u smeđecrveno), papira i kože, te za izradbu slikarskih boja.

Krizofanska kiselina, $C_{15}H_{10}O_4$, C.I. 75400, talište 196 °C, izlučuje se u obliku zlatnožutih pločica iz etanola i benzena. Nalazi se u korijenju rabarbare (*Rheum officinale*) i u kori kiselica (*Rumex obtusifolius*, *R. nepalensis*, *R. colonianus*). Krizofanska kiselina boji vunu namočenu kromnim solima crveno.

HETEROCIKLIČKA PRIRODNA BOJILA

Prema kemijskoj konstituciji heterociklička prirodna bojila mogu se svrstati u dvije skupine: bojila s kisikovim atomima i bojila s dušikovim atomima u prstenima. Od bojila koja danas imaju neko praktično značenje u prvoj su skupini: brazilein, hematein, oenin i santalin, dok su u drugoj skupini: antikni purpur, indigo i klorofil.

Brazilein, $C_{16}H_{12}O_5$, C.I. 75280, kristalizira u obliku srebrnosjajnih listića. Topljiv je u alkalijama (tamnocrvena boja) i u vrućoj vodi (narančasta fluorescencija). Redukcijom brazileina dobiva se brazilin ($C_{16}H_{14}O_5$), koji kristalizira u blijedožutim iglicama. Brazilein se nalazi u drveću roda *Caesalpinia* (*Caesalpinia crista*, *C. brasiliensis* i dr.). Upotrebljava se za bojenje vune i svile, a boja ovisi o močilu. Močilo s aluminijskim solima daje ljubičastu boju, s kositrenim solima narančastosmeđu, a sa željeznim solima ljubičastosivu. Metalni kompleksi služe kao pigmenti za izradbu slikarskih boja. Brazilein se upotrebljava kao oksidometrijski indikator i za bojenje histoloških preparata.



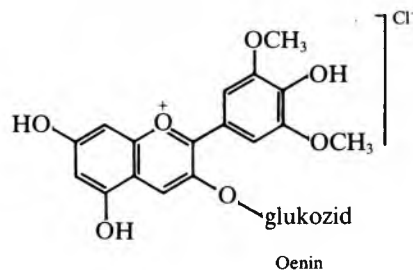
Brazilein: R = H
Hematein: R = OH

Brazilein i hematein

Hematein, $C_{16}H_{12}O_6$, C.I. 75290, tvori crvene iglice koje se raspadaju na temperaturi višoj od 200 °C. Malo je topljiv u etanolu i eteru (žuta boja), te u vodi (crvena boja). Dobro je topljiv u alkalijama (modroljubičasta boja) i mineralnim kiselinama (crvena boja). Hematein čini sa solima teških metala kompleksne spojeve, i to od modroljubičastih s bakrenim i kositrenim solima od crnih sa željeznim solima. Hematein nastaje oksidacijom hematoksilina koji se nalazi u plavom drvetu kampečevini (*Lignum campechianum*, *L. haematoxyli*). Upotrebljava se za bojenje i tiskanje pamuka, svile, poliamida, vune, krzna i kože. Dobiva se vrlo postojana plavocrna boja, te kao pigment za izradbu crne tinte, tiskarskih i slikarskih uljenih boja. Hematoksilinski preparati mogu se upotrebljavati kao antioksidacijska sredstva za nezasićene masne kiseline, kao reagens za dokazivanje truljenja hrane, te za bojenje histoloških preparata.

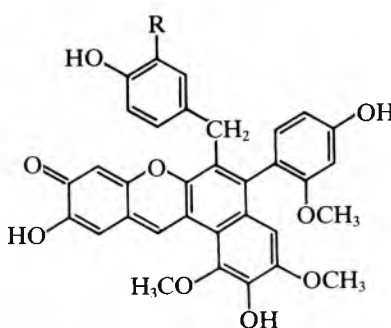
Oenin, $C_{23}H_{25}O_{12}Cl$, kristalizira u crvenim prizmama sa zelenim sjajem. Topljiv je u nižim alkoholima, u vodi (smeđecrvena do ljubičastocrvena boja) i u 2%-tnoj kloridnoj kiselini. Nalazi se u ljusci tamnih vrsta grožđa, u plodu borovnice (*Vaccinium myrtillus*) i u cvijetu ružičastog sljeza

(*Malva alcea*). Upotrebljava se za bojenje nedovoljno obojenih crnih vina, bezalkoholnih pića i slatkiša.



Oenin

Santalin, C.I. 75540, sastoji se od santalina A i B, te od santalina C za koji još nije određena konstitucija. Santalin A ($C_{33}H_{26}O_{10}$), santalin B ($C_{34}H_{28}O_{10}$) i santalin C kristaliziraju u narančastim iglicama iz smjese kloroforma i metanola. Santalin se nalazi u drvu crvene sandalovine (*Pterocarpus santalinus*, *P. indicus*), te u drvu sjajne bafije (*Baphia nitida*). Santalin se upotrebljava kao bojilo u kozmetičkoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji, te kao oksidometrijski indikator.

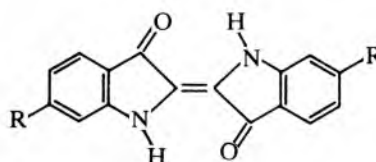


Santalin

Santalin A: R = OH
Santalin B: R = OCH₃

Antikni purpur sadrži kao osnovnu komponentu 6,6'-di-brom-indigo, $C_{16}H_8O_2N_2Br_2$, C.I. 75800, koji tvori bakrenosjajne kristale. Do XIII st. bio je najviše cijenjeno crvenoljubičasto bojilo. Postoji crveni i plavi purpur. Crveni se purpur (*purpura blatta*) dobiva od puževa, bodljikavih volaka (*Murex brandaris*), a plavi purpur (*purpura hyacinthina*) od kvrgavih volaka (*Murex trunculus*). Ljubičasti je purpur smjesa crvenog i plavog purpura. Na vuni purpur tvori jaku i postojanu crvenu, plavu i ljubičastoplavu boju, a upotrebljava se i kao pigment za izradbu slikarskih boja.

Indigo, $C_{16}H_{10}O_2N_2$, C.I. 75780, talište 390...392 °C, tvori plave iglice kristalizacijom iz otopine u kloroformu. Zagrijavanjem sublimira tvoreći crvenoljubičaste pare. Dobiva se iz tropskih mahunarki iz roda *Indigofera* (*Indigofera tinctoria*, *I. anil* i dr.), te iz modrog vrbovnika (*Isatis tinctoria*). Sirovi se indigo prema boji naziva purpurnoljubičastim, plavoljubičastim, lijepoplavim i superlijepoplavim. Upotrebljava se za bojenje i tiskanje pamuka i vune.

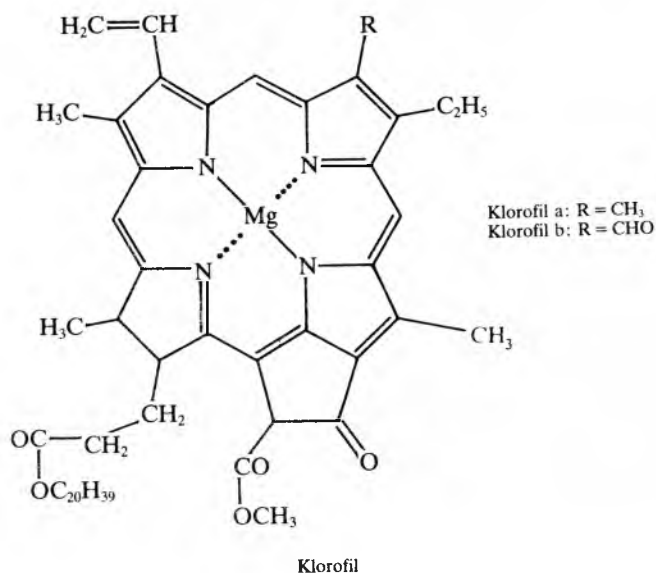


Indigo i dibromindigo

Indigo: R = H
Dibromindigo: R = Br

Klorofil, C.I. 75810, smjesa je plavozelenog klorofila (a), $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$, i žutozelenog klorofila (b), $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, najčešće u omjeru a:b = 2,5 ± 0,5. Klorofili a i b nalaze se vezani u kloroplastima zelenih dijelova svih biljaka s karotenoidima na lipoproteinskom nosaču. Neke biljke sadrže samo klorofil a ili samo klorofil b. Čisti klorofil a, u tankim, zelenim, šestostranim pločicama, talište 117...120 °C, može se dobiti kristalizacijom iz otopine u acetonu. Čisti klorofil b, u zelenim prizmama, talište 120...130 °C, može se dobiti

kristalizacijom iz otopine u kloroformu i metanolu. U većim količinama klorofil se nalazi u lucerni (*Medicago sativa*), u više vrsta kopriva (*Urtica dioica*, *U. urens*), u divljem kupusu (*Brassica oleracea*) i mnogim drugim biljkama.



Klorofil otopljen u mastima i uljima upotrebljava se za bojenje sapuna, vegetabilnih, mineralnih i eteričnih ulja, voskova i farmaceutskih masti. U fotosintezi služi kao katalizator, a u fotografskom materijalu za apsorpciju infracrvenog zračenja. Služi i kao reagens za dokazivanje užeženosti ulja i masti.

U vodi topljivi klorofilni preparati upotrebljavaju se u prehrambenoj industriji za bojenje kolača, želatine i pića, u kozmetičkoj industriji za bojenje paste za zube, a u farmaceutskoj industriji kao dodatak mastima ili otopinama za poticanje zarašćivanja ozljeda kože i za odstranjivanje neugodnog zadaha.

LIT.: G. Schultz, Farbstofftabellen. Akadem. Verlagsges., Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1931. – F. Mayer, Chemie der organischen Farbstoffe. Bd. 2, Natürliche organische Farbstoffe. Verlag Springer, Berlin 1935. – L. F. Fieser, M. Fieser, Organic Chemistry. D. C. Heath & Company, Boston, Mass. 1950. – A. J. Confrancesco, Dyes, Natural, u djelu R. E. Kirk, D. F. Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 7. J. Wiley & Sons, Inc., New York 1965. – C. R. Noller, Chemistry of Organic Compounds. W. B. Saunders Company, Philadelphia-London 1965. – H. Schweppe, Farbstoffe, natürliche, u djelu Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 11. Verlag Chemie, Weinheim 1976.

D. Turkalj

PRIRODNI PLIN (zemni plin), goriva plinska smjesa koja se nalazi u stijenama Zemljine kore, a pojavljuje se u zasebnim ležištima ili otopljena u nafti na različitim dubinama i pod različitim tlakovima.

Prirodni je plin danas u tehnološkom i privrednom pogledu vrlo važan proizvod, pa je njegovo industrijsko iskorištavanje i prerada, usko povezana s naftnom industrijom, jedna od vrlo važnih privrednih djelatnosti mnogih zemalja. Razlog je tome što se prirodni plin u prvom redu upotrebljava kao gorivo, što mu danas, u vrijeme kada se zalihe i izvori energije sve više cijene i sve su rjeđi, daje izuzetno značenje. Osim kao gorivo, prirodni se plin upotrebljava i kao jedna od ključnih sirovina za proizvodnju petrokemikalija (v. *Petrokemikalije*, TE 10, str. 249).

Na osnovi mnogih nalaza zaključuje se da je prirodni plin, a isto tako i nafta, bio poznat već prije više tisuća godina. Ljudi su ih prvo zapazili na mjestima gdje su se prirodno pojavljivali na Zemljinoj površini, te se često djelovanjem munje zapalili i trajno gorjeli. Prije više od 2000 godina Kinezi su bambusovim cjevčicama dovodili prirodni plin u hramove za osvjetljavanje, a upotrebljavali su ga i za zagrijavanje velikih posuda za isparivanje vode radi dobivanja soli. Iz Cezarova doba postoje izvještaji o izbijanju prirodnog plina

u Galiji. Prva komercijalna upotreba prirodnog plina u zapadnom svijetu datira oko godine 1802, kada su prirodnim plinom osvjetljene ulice u Genovi. Od tada je njegova primjena stalno rasla, pa je, npr., samo u toku jedne životne generacije, od 1940. do 1970. god., njegova potrošnja u SAD porasla za 730%. Danas se, međutim, može već nazrijeti vrijeme kada će se rezerve prirodnog plina približiti kraju. Zbog toga sve više jača svijest o potrebi da se prirodni plin ne upotrebljava više kao gorivo, već da se što duže sačuva kao dragocjen izvor sirovina za proizvodnju petrokemikalija.

O postanku prirodnog plina u Zemljinoj kori ima mnogo hipoteza i teorija. Najšire je prihvaćena organska teorija. Poznato je, naime, da plin metan nastaje dugotrajnim raspadanjem biljne tvari u mirnim vodama i da na površinu izlazi kao močvarni plin. Prema teorijskoj predodžbi ostaci biljaka, bakterija, algi, zooplanktona i fitoplanktona (biomasa) u pradavna su se doba taložili u jezerima i na morskom dnu u blizini riječnih ušća i prekrivali slojevima mulja. Tektonskim pomacima Zemljine kore nakupine biomase i mulja dospijevale su na veće dubine, gdje je biomasa ostala zadržana u nastalim sedimentnim stijenama i raspadala se milijunima godina pod djelovanjem topline i tlaka. U plićim ležištima, uglavnom do 1000 m, raspadanjem biomase stvarao se gotovo čisti metan (biogeni plin). U dubljim ležištima (temperatura 50–150 °C) pretvorbu biomase najprije u organsku tvar kerogen, a zatim daljom degradacijom u ugljikovodike, stvarala se nafta, plin otopljen u nafti, mokri plin i plin s kondenzatom. Na još višim temperaturama molekule su se dalje cijepale i nastajao je čisti metan. Osim toga, prirodni plin može nastati i od ugljena. Tako stvoreni prirodni plin, a i nafta, ponekad su pronalazili put do Zemljine površine, ali su na mnogim mjestima ostali prekriveni nepropusnim stijenama u ležištima različitih veličina.

Osim organske teorije, u posljednje vrijeme popularnija postaje i teorija o anorganskom porijeklu prirodnog plina i nafte, koja pretpostavlja uklapanje golemih količina metana iz tadašnje atmosfere u unutrašnjost Zemlje u vrijeme stvaranja njezine kore. Teorija daje podlogu za očekivanje bitno većih zaliha slobodnog prirodnog plina u dubljim formacijama, pa su s tim u vezi pojačani napori na bušenju vrlo dubokih bušotina. Više o postanku prirodnog plina i nafte te o geologiji i prospekciiji njihovih ležišta v. *Nafta*, TE 9, str. 192, 198.

Prirodni se plin može naći na svim kontinentima, a najviše ga je otkriveno u SAD, Kanadi, SSSR i na Srednjem istoku. Prema novim podacima najveće je plinsko polje na svijetu Urengoj u SSSR sa zalihami plina od $5 \cdot 10^{12}$ m³. U SSSR se također nalazi najviše ogromnih plinskih polja. U SAD najveće je polje Panhandle-Hogoton sa zalihami od $2 \cdot 10^{12}$ m³ plina. U Alžiru polje Hassi R'Mel ima iste zalihe, a u Nizozemskoj polje Groningen ima zalihe od $1,9 \cdot 10^{12}$ m³ plina.

I u Jugoslaviji ima prirodnog plina. Iskorištavaju se za sada samo nalazišta u predjelima Panonskog bazena, ali se komercijalne akumulacije očekuju i iz vanjskih Dinarida i jadranskog podmorja.

Sastav i svojstva prirodnog plina. U svojim ležištima plin može biti otopljen u nafti (naftni plin, v. *Nafta*, TE 9, str. 215) ili slobodan. Pod prirodnim plinom u užem smislu razumijeva se upravo taj slobodni plin, što je i predmet ovog članka.

Relativna gustoća prirodnog plina može biti vrlo različita i iznosi od 0,55 (s obzirom na zrak = 1) za plin koji se sastoji skoro samo od metana pa do vrijednosti oko 1 za plin s većim udjelom viših ugljikovodika.

Prirodni je plin uglavnom smjesa ugljikovodika alkanskog reda s najvećim množinskim (molnim) udjelom metana (i više od 90%) i manjim udjelima etana, propana i ostalih viših članova homolognog niza alkana (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194). Anorganski sastojci prirodnog plina, ugljik-dioksid i dušik, nalaze se obično u udjelima od nekoliko postotaka, a sumporovodik u dijelovima na milijun, iako ih može biti i mnogo više. Plin s množinskim udjelom ugljik-dioksida >3%, a sumporovodika >7 ppm (dijelovi na milijun) naziva se *kiselim plinom*. Većina prirodnih plinova sadrži i male količine helija (0,005–0,1%) te slične količine argona i neona, a katkada žive i vodik.