

otopine ortovolfamatata s jakim se kiselinama taloži bijeli, voluminozni, nestabilni oblik hidratirane ortovolfamatne kiseline $H_2WO_4 \cdot xH_2O$, gdje je $x \approx 1$, koja zagrijavanjem lako prelazi u žuti oblik. Postupnim zakiseljivanjem otopine ortovolfamatata, volframatni ion polimerizira dajući izopolianione, najprije *paravolfamatni ion*, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, a zatim *metavolfamatni ion*, $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$. Njihova struktura i struktura pripadnih soli nije do kraja razjašnjena, a stupanj polimerizacije ovisi o pH, koncentraciji i temperaturi otopine, te o vremenu potrebnom za prijelaz jednoga ionskog oblika u drugi. Volframati i polivolfamatni rabe se kao katalizatori ili promotori drugih katalizatora u kemijskoj i petrokemijskoj industriji, isodišne su tvari pri proizvodnji boja i pigmenta za tinte, keramiku, staklo, tekstil, kožu i obojene smole, služe kao sredstva za štavljenje kože i postizanje vatrootpornosti tekstila, zatim kao korozijski inhibitori i reagensi u analitičkoj kemiji te u elektroničkoj i optičkoj industriji.

Natrijev volframat, Na_2WO_4 , bijelih rompskih kristala, gustoće 4,18 g/cm³, tališta na 692 °C, priprema se u bezvodnom obliku taljenjem WO_3 s NaOH, a iz vodenih otopina kristalizira kao dihidrat. Rabi se kao isodišna tvar pri proizvodnji heteropolibojna, volframnih katalizatora i vatrootpornih vrsta tekstila te kao reagens pri određivanju mokračne kiseline.

Volframati kalcija, barija i magnezija primjenjuju se najviše u proizvodnji fosforescentnih boja i luminiscirajućih izvora svjetlosti.

Amonijev paravolfamat, tržišno najvažniji paravolfamat, topljiv u vodi, razgradljiv u kiselim i lužnatim otopinama, dobiva se polaganom kristalizacijom na sobnoj temperaturi u obliku finih, bijelih kristala $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 11H_2O$. Rabi se kao isodišna tvar pri proizvodnji vrlo čistog, praškastog volframa, volframnog oksida i volframnog karbida te kao katalizator. *Amonijev metavolfamat*, $(NH_4)_6(H_2W_{12}O_{40})$, vrlo topljiv u vodi, tržišno je važan kao isodišna tvar pri proizvodnji drugih volframnih spojeva, katalizatora, korozijskih inhibitora te u nuklearnoj tehnologiji.

Heteropolikiseline i njihove soli. Volframatni ion tvori s drugim anionima (silikatni ion, fosfatni ion, arsenatni ion, molibdatni ion) heteropolikiseline kao što su *fosfovolframatna* i *silikovolframatna kiselina*, $H_3[P(W_{12}O_{40})_x \cdot xH_2O]$ i $H_4[Si(W_{12}O_{40})] \cdot 26H_2O$. Od njih se odvođe pripadne soli, *heteropolivolfamati*, spojevi tipa $[Te(VI)W_6O_{24}]^{6-}$, $[Be(II)W_3O_{31}]^{6-}$, $[P(V)W_{12}O_{40}]^{3-}$ i $[P_2(V)W_{18}O_{62}]^{3-}$, a dobiju se zagrijavanjem i zakiseljavanjem otopine volframatata i soli jednog od mnogih elemenata koji mogu biti središnji (hetero)atomi. Heterovolfamati su većinom vrlo topljivi u vodi i nekim organskim otopalima, jaki su oksidansi u vodenim otopinama, razgradljivi u jako baznim otopinama. Volframate heteropolikiseline i njihove soli rabe se zbog izrazite obojenosti u proizvodnji pigmenta, boja, tinte i obojenih smola, važni su katalizatori u petrokemijskoj industriji, reagensi u analitičkoj kemiji i biokemiji, ionski izmjenjivači u nuklearnoj tehnologiji, dodatci za poboljšanje svojstava pri proizvodnji polimernih materijala, cementa, tekstila i kože te inhibitori korozije (pasivatori čelika).

Halkogenidi. *Volframni disulfid*, WS_2 , tehnički je najvažniji volframni halkogenid, prirodni sastojak volframnih ruda, sivocrni, kristalični prah gustoće 7,5 g/cm³. Netopljiv je u vodi, alkalijama, solnoj kiselini i organskim otopalima, razgradljiv u rastaljenim hidroksidima, zlatotopci i smjesi dušične i fluorovodične kiseline. Oksidira se na zraku, vodikom se reducira na 900 °C do praškastog volframa, na 1250 °C se raspada. Priprema se izravnom reakcijom elemenata na visokoj temperaturi. Slojevit je strukture, te se u obliku suhog praška ili suspenzije rabi kao sredstvo za podmazivanje različitih materijala pri visokoj temperaturi, opterećenju i vakuumu te kao važan katalizator u naftnoj industriji. Slične su strukture i svojstava i WSe_2 i WTe_2 , a poznati su još i WS_3 i WSe_3 . Volfram sa sumporom gradi i tiiovolfamate, u kojima su 1, 2, 3 ili sva četiri kisikova atoma zamijenjena sumporom.

Karbidi. *Volframni(II) karbid*, W_2C , gustoće 17,2 g/cm³, tališta na 2850 °C, i *volframni(IV) karbid*, WC , gustoće 15,6 g/cm³ i tališta > 2600 °C, sivi su kristalični prašci tvrdoće blizu tvrdoći dijamanta (>9 po Mohsu), netopljivi u vodi, razgradljivi u koncentriranoj smjesi dušične i fluorovodične kiseline. Pripravljaju

se izravnom reakcijom elemenata na visokoj temperaturi. Rabe se kao isodišni materijal pri proizvodnji tvrdih metala, koji osim kobalta kao dodatka za smanjenje krtosti, mogu sadržavati i karbide titana, niobija i tantala (v. *Tvrđi metali*).

Sličnih su svojstava i volframni silicidi WSi_2 , W_2Si_3 i WSi_3 , fosfidi WP_2 , WP i W_2P i boridi W_2B , WB , W_2B_5 i WB_4 , koji se većinom pripravljaju izravnom reakcijom elemenata na visokim temperaturama. Boridi su vrlo tvrdi, gotovo metalne provodnosti, a sastavni su dio kompozitnih materijala za svemirske letjelice i zrakoplove. Od nitrida, svojstvima sličnih karbidima, poznati su W_2N , WN i WN_2 .

Kompleksni spojevi. Osim kompleksnih spojeva koji se odvođe od volframnih kiselina i halogenida, važni su spojevi s π -akceptorskim ligandima kao što su karbonili i odgovarajući derivati u kojima je jedna ili više molekula CO zamijenjena drugim sličnim ligandima, te miješani kompleksi tipa $[W_2(CO)_{10}Sn_2]^{2-}$. *Volframni heksakarbonil*, $W(CO)_6$, bijela je i hlapljiva krutina koja se bez taljenja raspada na 150 °C na volfram i ugljični(II) oksid, netopljiv je u vodi, slabo topljiv u organskim otopalima, razgradljiv u jakim bazama. Priprema se redukcijom volframnog(VI) klorida aluminijem u bezvodnom eteru i atmosferi ugljičnog(II) oksida. Rabi se kao dodatak mazivima te kao isodišna tvar za dobivanje volframa i njegovih spojeva. Poznati su također i oktacijanokompleksi volframa(IV) i volframa(V) te cijeli niz organometalnih spojeva, volframnih i miješanih ciklopentadienila i njihovih derivata, važnih za istraživanje strukture i svojstava kemijskih, posebno kelatnih i klusterskih spojeva. Kompleksi polivolfamatata s organskim aminima važni su u hidrometalurgiji volframa pri tekućinskoj ekstrakciji.

Svjetska proizvodnja volframa. Najveći je svjetski proizvođač volframnog koncentrata NR Kina sa ~15 000 t od ukupno 50 000 t svjetske godišnje proizvodnje. Zahvaljujući stabilnom tržištu, u visokorazvijenim zemljama otvaraju se novi rudnici, te se i udio tih zemalja u svjetskoj proizvodnji volframa povećava od 49% u 1970. na 69% u 1990. godini. Procjenjuje se da će godišnji porast potražnje za volframom do 2000. godine iznositi na zapadnom tržištu 4...4,5%, a za ostatak svijeta 3,2%.

LIT.: J. C. Bailar, Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1975. – S. W. H. Yih, C. T. Wang, Tungsten: Sources, Properties and Applications. Plenum Press, New York 1979. – E. Lassner, H. Orner, R. M. Fichte, H. U. Wolf, Wolfram, Wolfram-Legierungen und -Verbindungen, u djelu: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 24. Verlag Chemie, Weinheim 1983. – Van Nostrand Reinhold Encyclopedia of Chemistry. Van Nostrand Company Inc., New York 1984. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford 1988. – I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1991.

B. Borovnjak-Zlatarić

VOSKOVI, prirodne i sintetske organske tvari različita podrijetla, kemijskog sastava i građe, ali s točno određenim preradbenim i uporabnim svojstvima. Ta svojstva definiraju voskove kao čvrste tvari, većinom lomljive, grubo do fino kristalične, prozirne do opake, ali ne staklaste, koje se pri 20 °C mogu obrađivati gnjetenjem. Konzistencija i topljivost u otopalima za masti jako im ovisi o temperaturi, pri temperaturi višoj od 40 °C i većinom nižoj od vrelišta vode tale se bez raspadanja, viskoznost je njihovih talina niska već pri temperaturi malo višoj od tališta, a mogu se lako polirati.

Prema toj definiciji u voskove se ubrajaju ne samo prirodni esteri viših karboksilnih kiselina i viših alkohola, koji su jedini bili prvobitno smatrani voskovima, nego i dugolančasti alifatski ugljikovodici, alkoholi, karboksilne kiseline i amidi.

Već oko 2000. godine Egipćani su upotrebljavali pčelinji vosak za balzimiranje, a poslije kao vezivo za boje, za zaštitu slika u grobovima, za kalupe u lijevanju bronce, te u tiskanju tekstila. Višestruka upotreba voska bila je poznata i Babiloncima i Asircima.

Stari su Grci i Rimljani upotrebljavali pčelinji vosak u izradi puhačkih glazbala, za brtvljenje i zaštitu materijala u brodogradnji, poliranje u kiparstvu, oblaganje tablica za pisanje i za proizvodnju svijeća.

U XIX. st., u početku razvoja klasične kemije, utvrđeno je da su glavni sastojci pčelinjeg voska esteri viših masnih kiselina i alkohola. *Parafinske svijeće* počele su

se proizvoditi 1839. godine, a iz ostatka pri destilaciji nekih vrsta nafte počeo se 1871. proizvoditi *vazelin* (smjesa ugljikovodičnih voskova nižeg i višeg tališta), 1875. *cerezin* (rafinat zemnog voska, tzv. *ozokerita*), a krajem XIX. st. i *montanvosak* iz smeđeg ugljena.

U XX. st., paralelno s ubrzanom razvojem kemije, povećala se i proizvodnja voskova. Godine 1935. počela je proizvodnja sintetskog parafina, a poslije i drugih sintetskih voskova.

I danas se voskovi mnogo upotrebljavaju za proizvodnju svijećā, ali i sredstava za čišćenje, preradu drva, za oplemenjivanje papira i proizvodnju kopirnog papira, za apreturu tekstila, preradu gume i polimernih materijala, kao sirovine za proizvodnju nalića, tiskarskih boja i kozmetike, te kao elektrotehnički materijali.

Svojstva voskova važna za njihovu upotrebu određena su svojstvima dugih ugljikovodičnih lanaca njihovih molekula, pa je osnovna odlika voskova izrazita hidrofobnost. Osnovna je odlika kristalichnosti voskova što su im sastojci velikim dijelom miješani kristali. U talinama su im komponente otopljene jedna u drugoj. Zbog takva sastava voskovi grijanjem postaju sve više plastično deformirani, ali bez oštro određena tališta, pa im se umjesto tališta određuje *temperatura kapanja*.

Tvrdoća voskova i viskoznost njihovih talina to su veće, a temperatura kapanja to viša što je veći broj ugljikovih atoma u ravnom lancu i što je u molekulama više polarnih skupina. Voskovi u kojima je udio komponenata s razgranatim molekulama veći imaju veću plastičnost i savitljivost jer ti sastojci ometaju kristalizaciju.

Za upotrebu voskova bitno je da tvore disperzne sustave. Tako je npr. za proizvodnju laštila za obuču i podove te za politure ključno da se voskovi vežu s otapalima za masti u čvrste i polučvrste paste ili otopine. Važni su tehnički proizvodi i disperzije voskova u vodi (npr. sredstva za oblaganje voća, neka laštila za podove), odnosno disperzije u smjesi vode i otapala (npr. politure za automobile, namještaj i obuču te kozmetička sredstva). Osim toga, voskovi tvore i stabilne vodene emulzije, odnosno emulzije sa smjesom vode i otapala (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313).

Voskovi se prema podrijetlu ili načinu dobivanja mogu svrstati u prirodne, modificirane prirodne, polusintetske i sintetske voskove. U ovom će članku biti opisani najvažniji prirodni, modificirani prirodni i sintetski voskovi.

PRIRODNI VOSKOVI

Pod prirodnim se voskovima razumiju ili nepromijenjeni proizvodi životinja i biljaka (*nefosilni, recentni voskovi*) ili nepromijenjeni organski minerali nastali davno u Zemljinoj kori od mrtvih organizama (*fosilni voskovi*).

Životinjski voskovi u prvom su redu proizvodi kukaca. Među njima je najvažniji pčelinji vosak, a određenu gospodarsku važnost ima i vuneni vosak. Neki životinjski voskovi (Ghedda-vosak, šelak-vosak, vosak od izlučina istočnoazijske štite uši) imaju samo regionalnu važnost, uglavnom u zemljama u kojima se dobivaju. Manje su važni voskovi koji se dobivaju iz kostrijeti koza i ljama, devine dlake ili od morskih životinja (kitovo ulje). Poznati su i voskovi koji se dobivaju od mikroorganizama.

Biljni voskovi nalaze se u kutikuli raznih dijelova biljaka: na lišću, peteljka, plodovima, laticama, korijenu. Tu voskovi imaju zaštitnu funkciju, osobito prilikom održavanja prikladne izmjene vode s okolišem, smanjuju mogućnost mehaničkog oštećivanja i sunčanih opeklina te smanjuju učinak djelovanja kukaca i gljivica. Često voskovi izlaze iz kutikule i tvore slojeve debele nekoliko milimetara. Prema podrijetlu razlikuju se biljni voskovi s lisnatog drveća i voskovi s igličastog drveća. Najvažniji su među njima karnauba-vosak i kandelila-vosak, a gospodarski su važni još i jojaba-ulje, vosak šećerne trske, Ouricuri-vosak i retamo-vosak.

Fosilni voskovi svrstavaju se također prema podrijetlu i stavu. Tako se razlikuju vosak dobiven od smeđeg ugljena (montan-vosak) i naftni, ugljikovodični voskovi, od kojih se najviše upotrebljavao *ozokerit* (*zemni vosak*).

Pčelinji vosak. Pčelinji je vosak uglavnom proizvod domaće pčele medarice (*Apis mellifica*). Luči se u prozirnim ljuskama na donjim dijelovima zatka pčela radilica. Druge radilice skidaju vosak čeljustima i u njima ga plastificiraju gnjetenjem, te od njega

grade saće za legla i za odlaganje meda. Roj s ~30 000 pčela radilica proizvede ~1,3 kg voska po generaciji.

Kemijski je sastav pčelinjeg voska vrlo složen. U prosjeku je u njemu maseni udio estera 70...80%, slobodnih masnih kiselina ~15%, a alkana 10...16%. Najčešća je kiselina u pčelinjem vosku palmitinska kiselina, prije svega njezini esteri s alkoholima koji sadrže 24...32 ugljikova atoma. Pčelinji vosak sadrži i male količine drugih spojeva, npr. alkana i kolesterol-estera. Začudna je izjednačenost sastava pčelinjeg voska, bez obzira na vrstu pčela i područje gdje se proizvodi.

Gustoća je pčelinjeg voska 0,95...0,97 g/cm³, ugodan je i karakteristična mirisa, a pod prstima je mekan i plastičan jer se tali pri temperaturi 64°C.

Pčelinji se vosak dobiva iz pčelinjeg saća. Nakon vrcanja meda saće se najprije rastali u vrućoj vodi, pri čemu se veći dio, prije svega specifički težih nečistoća, skuplja u vodenoj fazi. U talini zaostale netopljive nečistoće izdvajaju se filtracijom kroz gusta sita, odnosno filtarska platna, ili centrifugiranjem. Filtrat je tamne boje, koja se uklanja fizikalnim ili kemijskim postupcima. Prednost se daje adsorpciji obojenih sastojaka na aktivnom ugljenu, a kemijski se dekolorira kromsumpornom kiselinom, benzoi-peroksidom, klornim vapnom ili natrijevim hipokloritom.

Pčelinji se vosak još uvijek najviše upotrebljava za proizvodnju svijećā, osobito visokokvalitetnih i ukrasnih, a mnogo se troši i za proizvodnju ukrasnih rukotvorina, kozmetike i farmaceutskih pripravaka.

Ovčji vosak (vuneni, runski vosak) nalazi se u sirovom ovčjem runu, gdje se nakuplja izlučivanjem kožnih žlijezda ovaca. Glavni su mu sastojci esteri uobičajeni u prirodnim voskovima (~48%), sterinski esteri (~33%), sterini i laktoni (po ~6%), masne kiseline (~3,5%) i ugljikovodici (~1,5%). Dobiva se iz otpadnog luga pri pranju vune tijekom njezine preradbe u tekstilne proizvode, a upotrebljava za dobivanje sredstava za njegu uštavljene kože, kozmetičkih i farmaceutskih pripravaka (npr. krema, flastera, supozitorija) i maziva.

Karnauba-vosak dobiva se od palme karnaube (*Copernicia cerifera*), koja je najviše rasprostranjena u pustinjским područjima Brazila. Među njegovim je sastojcima najviše alifatskih estera i esterskih oligomera. Prvi su esteri monoalkohola (srednja duljina lanca iznosi 32 ugljikova atoma, C₃₂) i karboksilnih ili oksimonokarboksilnih kiselina (C₂₆), a drugi su esteri diola (C₃₀) i oksimonokarboksilnih kiselina (C₂₈). Oligomerna je komponenta karnauba-voska najvećim dijelom smjesa polimerizata diestera *p*-oksidimetne i *p*-metoksidimetne kiseline, ali vosak sadrži i njihove monomere.

Za dobivanje karnauba-voska uzima se dvaput godišnje od svake palme po 20...30 velikih listova na kojima se nalazi sloj voska debljine 2...5 mm. S osušenih se listova vosak skida uglavnom strojno, pa dobiveni prah sadrži mnogo čestica lisnog tkiva (~40%). Zato se miješa s vodom i oksalnom kiselinom (radi oksidacijskog izbjeljivanja), zatim zakuha i filtrira. Centrifugiranjem filtrata dobiva se gotovo bezvodni vosak, koji se odmah lijeva u komade prikladne za prodaju. Dosta voska zaostaje u filtarskom kolaču, odakle se ekstrahira otapalom, npr. heptanom. Boja tako dobivenog voska može biti žuta, zelena ili smeđa, talište je pri 80...91°C, a gustoća 0,99...1,0 g/cm³.

Karnauba-vosak najtvrdi je prirodni vosak i najvišeg je tališta. Dodan drugim voskovima već u malim količinama povećava njihovu tvrdoću i temperaturu očvršćivanja i kapanja, smanjuje sklonost parafina makrokristalichnosti, a nekim mekim voskovima smanjuje ljepljivost. Njime se mogu dobiti sjajni filmovi koji se daju i polirati, dobro dispergira pigmente i ima veliku moć zadržavanja ulja. Upotrebljava se za proizvodnju sredstava za čišćenje i održavanje podova, laštila, karbonskih traka i papira, sredstava za njegu kožnih proizvoda te za poliranje citrusnih plodova, pilula i slastica. U Brazilu se godišnje proizvodi ~13 000 t karnauba-voska.

Kandelila-vosak nalazi se na peteljka i lisnim rudimentima grmlja *Euphorbia* i *Pedilantus* (*E. cerifera*, *E. antisiphilitica*, *P. pavonis*, *P. aphyllus*) što raste u pustinjским i polupustinjским područjima obiju Amerika, osobito u sjevernom Meksiku, gdje se najviše i proizvodi. Odlikuje se velikim udjelom alkana (~42%, od toga 90% C₃₁H₆₄). Esterskih i smolnih komponenata

je ~39%, ima i slobodnih karboksilnih kiselina (~8%), slobodnih alkohola (~5%) i laktone (~6%).

Za dobivanje voska čupaju se čitavi grmovi biljaka, pri čemu najveći dio korijena ostaje u zemlji, a istresa se i dovoljno sjemena za ponovni rast grmlja. Na sabimim se mjestima iščupano grmlje kuha u vodi uz dodatak sumporne kiseline koja sprečava emulgiranje. Talina voska skuplja se u površinskom sloju iz kojeg se odvaja i lijeva u otvorene kade ili bačve. S ohlađenog se voska obrezuju vanjski dijelovi gdje se skupljaju primjese. Ti se dijelovi ponovno prerađuju s novim količinama sirovine. Ostatak se očvrstnutog sloja lomi u komade i uglavnom prodaje kao sirovi vosak. Može se i čistiti djelomičnim odsmoljavanjem, pretaljanjem s koncentriranom sumpornom kiselinom i filtriranjem. Oksidativnim izbjeljivanjem kromatomnom kiselinom dobiju se svijetli rafinirani, ali se oni rijetko upotrebljavaju jer su skupi.

Kandelila-vosak upotrebljava se u proizvodnji gume za žvakanje, za apreturu papira i kartona, u proizvodnji ljepila, karbon-papira i sredstava za njegu kožne obuće.

Montan-vosak fosilni je biljni vosak koji je obično sastavni dio bitumena i asfalta. Smeđi ugljeni i treseti koji sadrže dosta bitumena, a ne previše smole, pogodni su za dobivanje montan-voska. Maseni udio bitumena treba u njima biti 12·19%, i to s obzirom na ugljen s masenim udjelom vode od 15%. Takav smeđi ugljen najprije se usitnjava do čestica veličine 5 mm, a zatim suši do masenog udjela vode 13·16%. U osušenom ugljenu ima ~10% čestica manjih od 0,2 mm, koje smetaju pri izluživanju, pa se ugljen prije izluživanja obično prosijava.

Izluživanje (v. Luženje, TE 7, str. 572) je protustrujno, najčešće toluenom, u pet uzastopno postavljenih tornjeva za izluživanje. Izluživati se može i perkolacijskim postupcima u ekstraktorima s beskrajnom vrpcom. Tada nije potrebno prethodno izdvajanje sitnozrnatog materijala, ali je postupak skuplji.

Izluženi se materijal (ekstrakt) uparuje u trostupanjnom postrojenju. Na prvom je stupnju maseni udio čvrste faze u otopini 50%, na drugom stupnju 90·95%, a na trećem se stupnju uklanja svo otapalo stripiranjem (stripingom) vodenom parom pod tlakom. Dobiveni rastaljeni vosak lijeva se u kalupe, ili se proizvode ljuskice ili prah.

Bitumenski ekstrakti dobiveni od smeđih ugljena i treseta smatraju se *sirovim montan-voskom* samo ako je maseni udio voštanih tvari 60·90%. Međutim, ako bitumenski ekstrakti imaju toliki maseni udio asfaltnih tvari i smola, nazivaju se *zemnim smolama*. Što je udio zemnih smola veći, kakvoća je materijala slabija. Glavni su sastojci voštane tvari montan-voska esteri voštanih kiselina i alkohola s parnim brojem ugljikovih atoma ($C_{24}\cdots C_{32}$), zatim dikarboksilne i oksikarboksilne kiseline, dioli, ketoni i alkani, te već spomenute asfaltna tvari i smole.

Za razliku od zemnih smola, montan-vosak je tvrd, krt i ima ljuskast lom. Najbolje se otapa u aromatskim i kloriranim ugljikovodicima, lako se saponificira i emulgira s vodom, a može se odlično polirati. Najveći je nedostatak sirovog montan-voska crnosmeđa boja, koju uglavnom uzrokuju asfaltno-smolni sastojci. Njihov se udio može smanjiti izluživanjem prikladnim otapalima (diklormetan, metanol), a proizvod se po potrebi još dekolorira krom-sumpornom kiselinom.

Neizluženi montan-vosak (približno polovica proizvedenih količina) upotrebljava se izravno, najviše u proizvodnji karbon-papira i sredstava za čišćenje. Izluženi vosak primjenjuje se kao neotrovno klizno sredstvo u proizvodnji i preradi plastičnih masa, sredstvo za obradbu površina i za mnoge druge svrhe. Sporedni proizvod čišćenja luženjem, *montan-smola*, upotrebljava se za priređivanje emulzija za keljenje papira, za impregnaciju, kao nadomjestak za kolofonij te za proizvodnju sredstava za zaštitu od korozije, osobito donjih dijelova automobila. Nešto se montan-smole upotrebljava i za loženje zajedno s loživim uljem.

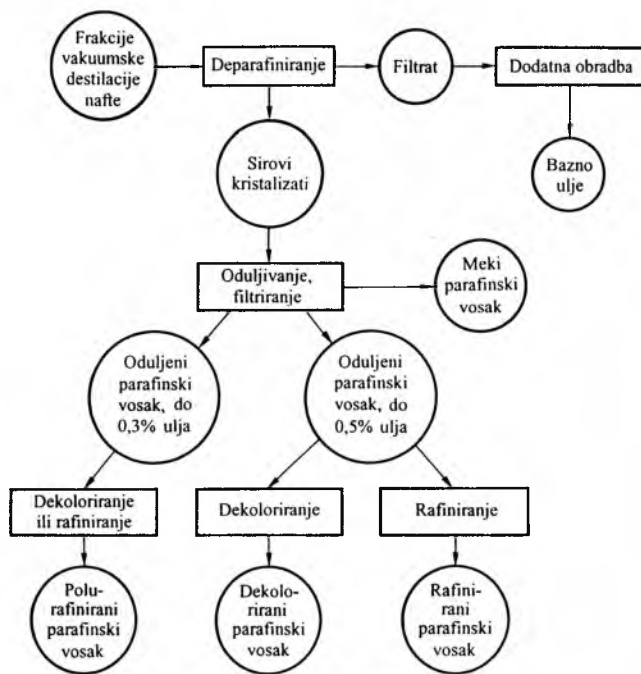
MODIFICIRANI PRIRODNI VOSKOVI

Pod modificiranim se prirodnim voskovima uglavnom razumiju voskovi koji se dobivaju pri preradi nafte (*naftni voskovi*). S obzirom na način dobivanja i na kristaličnost mogu se razlikovati parafinski voskovi (makrokristalični) i mikrokristalični vo-

skovi. Oni se međusobno razlikuju po ugljikovodičnom sastavu i veličini prosječne molekulne mase.

Parafinski voskovi imaju manju molekulnu masu i dobivaju se iz srednjih frakcija vakuumske destilacije nafte pri proizvodnji mazivih ulja (v. *Nafta*, TE 9, str. 227). Iz tih se frakcija izdvajaju kao sirovi kristalizati (*sirovi parafin*). Parafinski se voskovi pretežno sastoje od ravnolančastih alkana, različitih udjela izoalkana i kondenziranih cikloalkana te neznatnih količina aromatskih spojeva koji se uklanjaju rafinacijom. Maseni su udjeli tih voskova u nafti najčešće 3·15%, a u nekim vrstama nafte i veći (do 30%).

Dobivanje parafinskih voskova. Izdvajanje sirovih kristalizata parafinskih voskova iz srednjih frakcija vakuumske destilacije nafte jedna je od bitnih operacija nužnih za dobivanje kvalitetnih mazivih ulja. S tog aspekta ona se naziva *deparafiniranjem*. Da bi se od sirovih kristalizata dobili parafinski voskovi, kristalizate treba oduljiti (ukloniti ulje), a zatim, već prema željenoj vrsti proizvoda, još i izbjeljivati ili rafinirati (sl. 1).



Sl. 1. Proizvodnja parafinskih voskova

Sirovi kristalizati najčešće se oduljuju otapalima. Pritom se otapa ulje, meki parafinski vosak i samo dio tvrdog parafina, a zatim se filtrira. Iz filtrarskog se kolača dobiva *oduljeni sirovi parafin*, a iz filtrata *meki parafinski vosak* kao sporedni proizvod.

Oduljeni sirovi parafinski vosak, u kojem zaostaje 0,5·3% ulja, sadrži još nečistoća i obično je tamne boje. Zbog toga se podvrgava daljem čišćenju adsorpcijskim dekoloriranjem ili kemijskom rafinacijom, pa se tako dobiva *polurafinirani*, *dekolorirani* (izbijeljeni) ili *rafinirani parafinski vosak* (sl. 1).

Dekoloriranje oduljenih parafinskih voskova *adsorpcijom* provodi se i šaržno i kontinuirano (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1), a kao adsorbent najviše se upotrebljava dekolorantna glina. U proces se uvodi rastaljeni parafinski vosak, a po završetku radnog ciklusa adsorbat se od voska ispire otapalom. Konačno, nepoželjan se miris uklanja iz voska stripiranjem vodenom parom.

Kemijska rafinacija oduljenih parafinskih voskova obuhvaća postupak sa sumpornom kiselinom i hidrogenaciju. Prvi je postupak stariji i zbog slabe ekonomičnosti i drugih nedostataka sve se manje primjenjuje. Hidrogenacija voskova posredstvom katalizatora provodi se pod razmjerno blagim uvjetima, a iscrpak je skoro stopostotan. Spojevi nastali hidrogeniranjem, sumporovodik i neugodan vonj uklanjaju se stripiranjem vodenom parom.

Upotreba parafinskih voskova. Velike se količine sirovih parafinskih voskova dalje prerađuju u kemijskoj industriji dehidrogenacijom u proizvodnji alkana, krekiranjem u proizvodnji ugljikovodičnih goriva te kloriranjem u proizvodnji klorparafina.

Mnogo ih se troši u preradbi drva, u proizvodnji smjesa raznih voskova, uredskih materijala, papira, ljepenki, gume i kabela, u tiskarstvu i zaštiti od korozije.

Meki se parafinski voskovi upotrebljavaju za proizvodnju vazelina i emulzija za obradbu drva i za građevinarstvo, za proizvodnju šibica i baklji, te za kondicioniranje gnojiva. Oduljivanjem mekih parafinskih voskova dobivaju se kao sporedni proizvodi tzv. *izovoskovi*, koji se odlikuju velikom plastičnošću i rasteljivošću.

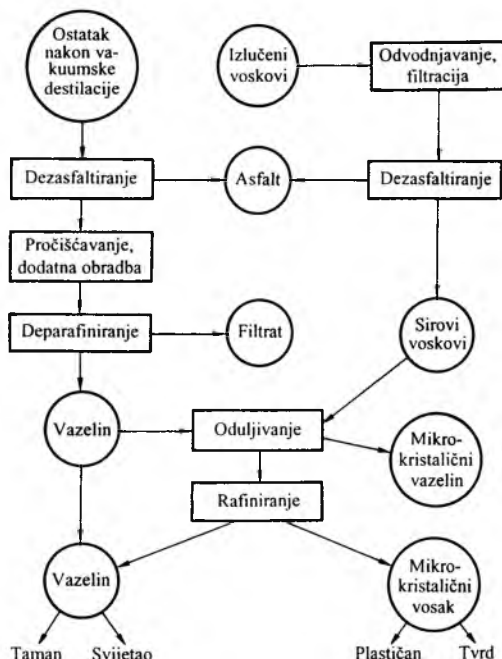
Rafinirani parafinski voskovi najviše se upotrebljavaju za proizvodnju svijeća, zatim u prehrambenoj industriji, u proizvodnji gume i kabela, papira i ljepenki, kozmetike i lijekova, te sredstava za čišćenje i njegu raznih materijala, osobito drva. Svjetska proizvodnja tih voskova brzo raste, približno 2% godišnje.

Mikrokristalični voskovi su, kao i parafinski voskovi, sastavni dio nafte. Zbog mnogo veće relativne molekularne mase, područje u kojem ključaju im je više, a topljivost mnogo slabija. Oni se nalaze u teškim vakuumskim frakcijama i u ostatku destilacije iz kojih se dobivaju maziva ulja velike viskoznosti. Osim toga, izlučuju se već pri dobivanju, transportu i skladištenju nafte kao pastozne do čvrste naslage na stijenkama crpki i cjevovoda te na dnu spremnika.

Prema udjelu ulja mikrokristalični se voskovi dijele na vazeline, plastične mikrokristalične voskove i tvrde mikrokristalične voskove. S obzirom na parafinske voskove, oni sadrže veći udio izoalkana, cikloalkana i aromatskih spojeva. Mikrokristaličnost tih voskova pripisuje se prisutnosti vrlo razgranatih izoalkana te cikloalkana koji sprečavaju kristalizaciju.

Dobivanje mikrokristaličnih voskova. Pri proizvodnji mazivih ulja iz ostataka vakuumske destilacije nafte dobivaju se vazelini kao sporedni proizvod.

Voskovi koji se izlučuju u cijevima i spremnicima sadrže dosta vode, anorganskih primjesa i hlapljivih organskih tvari. Zato se prije dezasfaltiranja moraju osušiti i filtrirati, a zatim se dezasfaltiraju dvostupanjskom ekstrakcijom, najčešće propanom, pa se dobiju sirovi mikrokristalični voskovi (sl. 2).



Sl. 2. Proizvodnja mikrokristaličnih voskova

Za dobivanje očišćenog voska sirove je mikrokristalične voskove potrebno najprije oduljiti. Najprikladniji postupak obuhvaća djelomično otapanje, filtraciju dobivenog mulja, uklanjanje otapala iz filterskog kolača, rekristalizaciju iz otopine, odvajanje rekristalizata i uklanjanje otapala. Nastoji se da djelomično otapanje bude dovoljno selektivno, tako da u mulju ostanu neotopljeni što tvrđi voskovi (što veće molekularne mase), a u otopini plastični voskovi. Tom se zahtjevu najbolje udovoljava ako se kao otapalo upotrijebi metilketon ili metilzobutylketon, djelomično u

smjesi s benzenom ili toluenom. Rekristalizacija se provodi u jednom stupnju ako se žele dobiti samo plastični voskovi. Inače se rekristalizacija vodi frakcijski, a dobivaju se rekristalizati i tvrdih i plastičnih voskova, ponekad i vrlo plastični meki vazelini (mikrokristalični vazelini).

Oduljeni mikrokristalični voskovi moraju se rafinirati jer im je boja tamnozuta do tamnosmeđa, a i neugodna su vonja. Rafinacija, kao i za parafinske voskove, obuhvaća adsorpciju, hidrogenaciju i stripiranje.

Upotreba mikrokristaličnih voskova. Najviše se vazelina troši u proizvodnji specijalnih voskova za lijepljenje, u prehrambenoj industriji, proizvodnji gume za žvakanje, kozmetike, ljevarskih i kabelnih masa, sredstava za zaštitu od korozije i za dobivanje izolacijskih materijala impregnacijom.

Tvrđi mikrokristalični voskovi upotrebljavaju se u proizvodnji iverica i ploča od vlakana, nekih keramičkih proizvoda, sredstava za njegu drvenih površina, polirnih pasta, lakova za matiranje, te u oblikovanju predmeta od poliuretanske pjene.

Plastični mikrokristalični voskovi služe uglavnom u proizvodnji impregnacijskih voskova, voskova za oblaganje površina, pečatnih i ljevarskih voskova, voskova za lijepljenje i ukrasno oblaganje umjetnina, za njegu podova i automobila, za zubarstvo i birotehniku, kaširanje u ambalažiranju i tekstilnoj industriji, u proizvodnji automobilskih guma, elektrotehničkih izolacijskih materijala, eksploziva i specijalnih pogonskih goriva.

SINTETSKI VOSKOVI

Među sintetskim su voskovima najvažniji poliolefinski voskovi, a manje se upotrebljavaju *Fischer-Tropschovi* voskovi dobiveni istoimenom sintezom i voskovi s kisikovim funkcionalnim skupinama.

Poliolefinski se voskovi dobivaju uglavnom polimerizacijom etilena, a neki i razgradnjom poliolefina. Slično polietilenu (v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 586), i među poliolefinskim se voskovima razlikuju visokotlačni i niskotlačni polietilenski voskovi, već prema tome jesu li dobiveni pod visokim ili niskim tlakom, koji zbog toga imaju različita svojstva.

Visokotlačni polietilenski voskovi proizvode se polimerizacijom etilena i njegovom kopolimerizacijom s drugim monomerima postupcima sličnim dobivanju polietilena niske gustoće. U prisutnosti regulatora relativna molekularna masa ograničuje se na vrijednosti 3000·20000. Makromolekule tih voskova većinom su razgranate, a među bočnim lancima prevladavaju etilne i butilne skupine. Kopolimerizacijom, najčešće s vinilacetatom i akrilnom kiselinom, omogućuje se znatno mijenjanje njihovih svojstava, što se može postići i cijepljenjem nezasićenim dikarboksilnim kiselinama i oksidacijom.

U proizvodnji homopolimeriziranih voskova tlak je pri polimerizaciji najčešće 150·250 MPa. Što je procesni tlak veći, to lanac makromolekula brže raste pa je trajanje polimerizacije kraće, razgranatost je manja, a dobiveni su voskovi veće gustoće i kristaličnosti. Može se, međutim, raditi i pri mnogo nižim tlakovima, najviše do 70 MPa, uz podešavanje relativne molekularne mase izopropanolom. Pri kopolimerizaciji etilena tlak je najviše 100 MPa.

Procesne su temperature homopolimerizacije 250·350 °C, a kopolimerizacije 200·250 °C. Što su temperature više, to su bočni lanci molekula polimerizata kraći i brojniji, pa je gustoća proizvoda manja.

Za inicijatore polimerizacije najviše se upotrebljavaju organski peroksidi i kisik, a za regulatore molekularne mase vodik, niži alkani, alkeni, aldehidi, alkoholi i akrilaromatski spojevi.

Iz smjese proizvoda polimerizacije izdvaja se talina voskova dvostupanjskim otplinjavanjem, koja se zatim konfekcionira u prah ili granule. Voskovi se najčešće modificiraju oksidacijom, i to propuhivanjem zrakom pri 130·160 °C. Tako se dobivaju tzv. oksidati koji se mogu emulgirati u vodi.

Visokotlačni polietilenski voskovi mogu biti bezbojni, bijeli ili prozirni. Za homopolimerizirane voskove najvažnija je topljivost u nepolarnim otapalima pri povišenoj temperaturi. Hlađenjem kristaliziraju iz tih otopina obično sitnozrnati voskovi koji stvaraju niskoviskozne suspenzije ili pastozne gelove tiksotropnih svojstava.

Kopolimerizirani voskovi na bazi etilena i vinilacetata razmjerno su polarni, a ipak hidrofobni. Voskovi na bazi etilena i akrilne kiseline pogodni su za emulgiranje u vodi.

Disperzibilnost u vodi najvažnije je uporabno svojstvo oksidna visokotlačnih polietilenskih voskova. Njihova je odlika i to što se po isparivanju otapala iz disperzija njihove čestice stapaju u čvrste, otporne filmove koji mogu imati i dekorativni učinak. Ta svojstva čine te voskove i njihove oksidate pogodnim sirovinama za dobivanje različitih proizvoda, u prvom redu raznih sredstava za zaštitu i njegu mnogih materijala, naliča i sl.

Niskotlačni poliolefinski voskovi proizvodi su polimerizacije različitih alkena, u prvom redu etilena, ali i propilena i nekih viših alkena (iz reda 1-izomera), ili su to kopolimerizati alkena s nekim nealkenskim monomerima. Od postupaka za proizvodnju tih voskova najviše se upotrebljava Zieglerov postupak (v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 588), pa se stoga takvi voskovi često nazivaju i *Zieglerovim voskovima*.

Molekule niskotlačnih poliolefinskih voskova pretežno su ravnolančaste, a imaju samo kratke bočne lance. Srednja im je relativna molekularna masa obično 1 000 ··· 5 000, a duljina glavnog lanca može se mijenjati u širokim granicama mijenjanjem uvjeta polimerizacije. Mogu se proizvesti tvrdi i kruti polimerizati s visokim talištem, ali i mekši, savitljiviji, s nižim talištem.

Zieglerovi su voskovi sasvim bezbojne i bezmirisne tvari, a njihove su taline bistro prozirne. Prema nepolarnim ugljikovodičnim otapalima ponašaju se slično kao i visokotlačni voskovi, pa se i upotrebljavaju u iste ili slične svrhe.

Razgradni poliolefinski voskovi proizvodi su termičke razgradnje poliolefina. Razgrađuje se uglavnom polietilen, a u manjoj mjeri i polipropilen. Unatoč zaobilaznom procesnom putu i velikom utrošku energije, još su uvijek gospodarski važniji od Zieglerovih voskova.

Razgradnja se provodi u atmosferi dušika pri 350 ··· 450 °C uz veliki iscrpak. Prije razgradnje poliolefine treba najprije rastaliti. U šaržnom postupku taljenje se vodi u autoklavima, kao i razgradnja. U kontinuiranom postupku tali se u ekstruderima, a razgrađuje u cijevnim reaktorima. Nakon razgradnje talina se otplinjava u niskotlačnim otplinjačima i hladi na 250 °C, zatim se kondicionira, granulira ili raspršuje.

Svojstva razgradnih voskova vrlo su slična svojstvima Zieglerovih voskova, pa se i upotrebljavaju u iste svrhe.

LIT. A. H. Warth, *The Chemistry and Technology of Waxes*. Reinhold Publ. Corp., New York 1956. – L. Ivanovski, *Wachs Enzyklopädie*. Verlag f. chem. Industrie, H. Ziolkowsky, Augsburg 1960. – G. Illmann et al., u djelu: *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Band 24. Verlag Chemie, Weinheim 1983.

Ž. Viličić

VRTOVI, PERIVOJI I PARKOVI, slobodni, zasađeni dijelovi zemljišta arhitektonski oblikovani pretežito živim biljnim materijalom sa svrhom da se postigne estetski sklad. Vrtovi i perivoji (vrtina i parkovna arhitektura) iskazuju se tijekom povijesti, a i danas, kao umjetničko djelo, arhitektonsko ostvarenje određenog stvaralaoca, kao jedinstveni i nedjeljivi prostor kuće i okoliša, kao urbanistički i oblikovno neizostavni element urbanog prostora, te kao element slike ulice i grada. Parkovna arhitektura u prvom je redu djelo čovjeka, a tek djelomično i prirode. Arhitektura vrta mora biti nedjeljiva od objekta uz koji se nalazi. Odnos objekta i njegova okoliša (vrt, perivoj, krajolik) bio je uvijek dio arhitektonskog stvaralaštva i nikada slučajna i nevažna. Bez obzira na to je li priroda podređena kući (renesansni i barokni vrt) ili je kuća podređena prirodi (engleski vrt, pejzažni vrt XIX. st., kineski i japanski vrt), uvijek postoji ključan odnos kuće i okoliša. Da bi se taj odnos postigao, on mora biti plod jedinstvene zamisli arhitekta. Ne može se i ne smije dijeliti kuća od njezina vrta ili okoliša, jer tek zajedno oni čine arhitektonsku cjelinu.

U stručnom se smislu pojmovi vrt, perivoj i park upotrebljavaju kao sinonimi, ali istodobno imaju i različita značenja. *Vrtom*

se obično naziva prostor usko vezan uz objekt (dvorac, vilu, palaču, kuriju), da ga uljepšava i upotpunjuje. Vrt ima estetsku vrijednost i znak je raskoši i socijalnog statusa. *Park* je obično mnogo prostraniji od vrta i pokriven je djelomično ili potpuno visokom vegetacijom. Osim estetske, ima pejzažnu, ekološku, a katkada i izrazito botaničku vrijednost. Pojam *perivoj* nalazi se u hrvatskom jeziku od XVI. st. pa nije tuđ, iako ima grčko podrijetlo. Značenje pojma perivoj između je vrta i parka. Moglo bi se reći da je perivoj visokokultivirani zeleni prostor koji većem broju ljudi služi i kao kulturni objekt i mjesto društvenih zbivanja (koncerti, recitali, predstave i sl.).

Povijest vrtno umjetnosti. Od svojeg postanka vrt je vezan s idejom individualnog posjeda, a imao je i religijsko i magijsko značenje. Prema najstarijim opisima (Alkinojev vrt u Homerovoj *Odiseji*) vrt je opisan kao voćnjak ili povrtnjak, tj. imao je utilitarno značenje. Postupno se vrtna arhitektura prilagođavala arhitektonskim oblicima obitavališta s kojima se vrt veže, pa je krajem starog vijeka estetski karakter vrta dolazio sve više do izražaja. S druge strane, sve starovjeke religije imale su svoj mitski vrt; Izraelci Eden, Asirci Eridu, Hindusi Ida-Varsha, Etrurci svete šume itd. Kod svih je tih civilizacija u vrtu gotovo uvijek sadržana ideja o raju. Tijekom vremena vrt se razvijao i preuzimao i druge funkcije kao mjesto užitka ili izraz intelektualnih i estetskih zahtjeva.

Antički vrtovi. Antičkim vrtovima smatraju se vrtovi Mezopotamije, Perzije, Egipta, Grčke i Rima.

Vrtovi Mezopotamije nastali su kao idealizacija sustava za natapanje i zelenih oaza ravnice između Eufrata i Tigrisa. Primarni sadržaj vrta ogradenih zidom bili su kanali za natapanje i drveće ispod kojega se moglo odmarati. Na području Mezopotamije, prema Starom zavjetu, smješten je biblijski vrt Eden. Njegov je oblik simboliziran kvadratom koji je kroz povijest i do danas ostao osnovna inspiracija vrtnog oblikovanja. Kvadratni vrt bio je presječen vodenim kanalima koji simboliziraju četiri rijeke raja, a vrt u sebi sadržava sve plodove zemlje. Babilonski viseći (terasasti) vrtovi, smješteni uz obalu Eufrata, smatrani su jednim od sedam čuda antičkog svijeta. Bili su izgrađeni za legendarnu asirsku kraljicu Semiramidu, a obnovljeni u ←VI. st. Prema Strabonu, vrtovi su bili kvadratni sa stranicama od 120 m, sagrađeni od nekoliko terasa koje su bile jedna površ druge, a nosili su ih lukovi na kvadratičnim stupovima. Najviša terasa bila je na visini od 25 m. Da bi se sačuvala od vlage, građevinska je konstrukcija bila zaštićena izolacijom od bitumena i olova. Voda iz Eufrata dovodila se na vrtno terase hidrauličkim napravama.

Na prostoru sumerske, asirske i babilonske civilizacije razvila se perzijska kultura za koju je vrt bio raj, prostor donesen na zemlju iz nekoga drugog ili budućeg svijeta. Grčki povjesničari opisuju perzijski vrt kao čudo zemaljskog zelenila, što podsjeća na kasnije pejzažne vrtove Europe XVIII. i XIX. st. Ideju perzijskog vrta pronosili su Arapi cijelim islamskim svijetom.

Egipatski vrt prototip je geometrijskog vrta koji se u Egiptu podizao već od ←3000. godine. Vrhunac je stvaralaštva vrtno arhitekture doba Novog Carstva u razdoblju od ←1580–1350. Oblikovanje egipatskog vrta, kao i vrtova u Mezopotamiji, proizlazi iz sustava kanala i bazena za natapanje. Geometrija, vodene površine i kanali egipatskog vrta ishodišta su europske vrtno umjetnosti. Izgled egipatskih vrtova očuvao se na slikama u grobnicama i na kamenim reljefima. Na osnovi tih prikaza može se govoriti o faraonskim vrtovima, vrtovima uz plemićke kuće, o gajevima uz hramove, alejama i dr. (sl. 1).

Vrtna umjetnost stare Grčke poznaje drvorede i gajeve, ali ne i vrtove. Vrtovi nisu poprimili značenje stvarnoga i dovršenoga umjetničkog izraza. Usprkos orijentaciji prema geometriji u arhitekturi, utjecaj pravilnih egipatskih vrtova osjeća se kod peristilnog vrta tek djelomično. Pejzaž i konfiguracija terena, bitno drugačiji od onih u Egiptu, nisu omogućavali sličan razvoj. Civilizacija Krete (←2000. godine) poznavala je, uz ostalo, i vrtove za uživanje. U Grčkoj su vrtovi bili površine zasađene voćkama u peristilu kuće, ili javni prostori, sveti gajevi, prostori oko javnih zgrada i sl. Grčka je pejzažnom oblikovanju dala *genius loci*, prepoznavanje i izraz duha pojedinog mjesta. Dok grčka arhitektura teži redu koji je izražen geometrijom i proporcijom, vrtno je oblikovanje uglavnom bez vidljiva reda.