

Početak novog doba - teorijska studija o mauveinu

Lovreškov, Veronika

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Textile Technology / Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:201:891281>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Textile Technology University of Zagreb - Digital Repository](#)





Sveučilište u Zagrebu

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Veronika Lovreškov

**POČETAK NOVOG DOBA – TEORIJSKA
STUDIJA O MAUVEINEU**

Završni rad

Zagreb, 2017. godina

TEKSTILNO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

Veronika Lovreškov

Preddiplomski sveučilišni studij

TEKSTILNA KEMIJA, MATERIJALI I EKOLOGIJA

**POČETAK NOVOG DOBA – TEORIJSKA
STUDIJA O MAUVEINEU**

Završni rad

Izv. prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar

Veronika Lovreškov, 10454/TTI

Zagreb, 2017. godina

DOKUMENTACIJSKA KARTICA

· Zavod za tekstilnu-kemijsku tehnologiju i ekologiju

· Broj stranica:30

· Broj slika: 33

· Broj literaturnih izvora: 14

1. Članovi povjerenstva su: Izv. prof. dr. sc. Ana Sutlović, predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Martinia Ira Glogar, član - mentor
3. Izv. prof. dr. sc. Vesna Marija Potočić Matković, član
4. Doc. dr. sc. Sandra Flinčec Grgac, zamjenik člana

Datum obrane: _____

Sadržaj	str.
UVOD	1
1. TEORIJSKI DIO	
1.1. William Henry Perkin (1838. – 1907.) – izumitelj sintetičkih bojila	3
1.2. Otkriće prvog sintetičkog bojila	5
1.3. Procvat modne industrije	8
2. MAUVEIN	
2.1. Boja, bojila i njihova podjela	9
2.2. Katran kamenog ugljena	13
2.3. Kinin (C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂)	16
2.4. Anilin (C ₆ H ₅ NH ₂)	17
2.5. Mauvein i njegovo dobivanje	18
2.5.1. Anilin ljubičasta (mauveine)	20
2.6. Povijest revolucije boje	23
2.7. Utjecaj bojila na okoliš	25
3. ZAKLJUČAK	28
4. LITERATURA	29

SAŽETAK

U ovom radu se obrađuju pojmovi mauve, mauvein, kinin, katran, anilin, povijest bojila te njihov utjecaj na daljnji razvitak tekstilne i bojadisarske industrije i kako se to odrazilo na okoliš. Detaljnije se objašnjavaju različiti termini vezani uz bojilo mauvein. Objašnjava se postupak dobivanja istog te reanaliza povijesnih ostataka mauvein bojila s obzirom na sastav i produkte koji nastaju pri reakciji dobivanja bojila. Objašnjavaju se pojmovi boja, bojilo, podjela bojila, te vizualizacija boje.

Cilj rada je objasniti kako je W.H. Perkin došao do otkrića prvog sintetičkog bojila te kojim uvjetima i pod kojim okolnostima se to dogodilo. Pokušavajući dobiti sintetičku zamjenu za kinin, neuspješno, Perkin gotovo da je odustao bacivši u slivnik otopinu crne boje te pri ispiranju alkoholom, dogodila se kemijska reakcija te se dobila otopina intenzivne ljubičaste boje. Znajući da će mu to otkriće donijeti bogatstvo, krenuo je s pripremama za komercijalnu proizvodnju.

Otkrićem sintetičkog bojila, došli su i mnogi drugi problemi, u pogledu toksičnosti te negativnom utjecaju na okoliš. Masovne proizvodnje dovode i do mnogo otpadnih tvari koje se trebaju adekvatno zbrinuti. Takvi procesi su skupi i dugotrajni, stoga mnoge tvornice, izbjegavajući troškove zbrinjavanja, ispuštaju kemikalije i vodu nakon procesa bojadisanja u okoliš što dovodi do uništavanja ekosustava.

Ključne riječi: mauve, mauvein, tyrian purple, kinin, anilin, boja, bojilo

UVOD

U ovom radu riječ je o prvom sintetičkom bojilu *mauvein* i njegovom izumitelju Williamu Henryu Perkinu, mladom studentu kemije, koji je radio kod kuće u improviziranom laboratoriju, pokušavajući stvoriti kemijski identičnu umjetnu verziju *kinina* (vrlo vrijedan biljni lijek koji se koristio za liječenje malarije). Rezultat njegova eksperimenta bio je *mauvein*.

Mauveine je sintetsko (umjetno) bojilo koje pripada vrsti bojila zvanih azo bojila. Općenito bojila su obojeni spojevi koji imaju sposobnost obojiti tekstilni ili neki drugi supstrat s kojim stvaraju kemijsku vezu ili se na njega vežu trajnim fizičkim vezama.

Mauvein je bila kombinacija anilina (ekstrakt kamenog ugljena) i drugih spojeva koji su stvorili briljantnu ljubičastu boju koja je bila prva sintetska boja za masovnu proizvodnju.

Točnije, ono je mješavina četiriju srodnih aromatskih spojeva koji se razlikuju po broju i smještaju metilnih skupina. Njegova organska sinteza uključuje otapanje anilina, p-toluidina i o-toluidina u sumpornoj kiselini i vodi u približnom omjeru 1: 1: 2, nakon čega se doda kalijev dikromat.

Tijekom prosinca 1857. godine, prva pošiljka novog kemijskog proizvoda je otpremljena iz male Perkinove tvornice pored kanala Grand Junction u regiji Middlesex, sjeverozapadno od Londona. Odredište su bile najveće bojadisaone svile u Londonu, Thomas Keith and Sons u Bethnal Greenu u Londonu, istočni kraj grada. Posebna svojstva novih kemikalija su sposobnost trajnog bojadisanja svile i vune. Ovaj događaj je bio prekretnica u području tehnološkog napretka u 19. stoljeću, to nije značilo samo značajan korak u industrijalizaciji organske kemije, nego i početak novog doba komercijalizacije znanstvenih otkrića. Započela je nova era izuzetnih materijala koji su mukotrpno izvučeni iz katrana kamenog ugljena, dosad nezgodan nusproizvod koji je nastajao u velikim količinama tijekom proizvodnje koksa i gradskog plina. Prva sintetička boja, koja se stavila na tržište pod robnom markom bila je *Tyrian* ljubičasta (purpurna).

Kemijska karakterizacija *mauvein* bojila, leži u njegovim osnovnim svojstvima, povezane s dušikom iz anilina, što je vrlo bitno za vezanje bojila na vlakno. Kao organska baza, njegova se svojstva u primjeni znatno razlikuju od kiselinskih biljnih bojila, stoga tada tradicionalne i novije metode određivanja boje nisu više bile primjenjive. William Perkinov izum nije samo koristan zato što je razvio sredstva za proizvodnju nego i zato što je posvetio veliku pozornost na potrebe potencijalnih potrošača, bojadisaona i tiskara. Za njih je osmislio metode za

fiksiranje bojila na pamuk, svilu i vunu, rješavanje velikih tehničkih problema koji su se svakodnevno pojavljivali.

Razina Perkinova uspjeha je bila takva da se anilin bojadisarska industrija već uspješno razvila u Ujedinjenom Kraljevstvu i Francuskoj, a lagano je zakoračila i u Njemačku te Švicarsku.^[1]

Ovo otkriće imalo je razne utjecaje na daljnja događanja u životu ljudi te velik utjecaj na tekstilnu i bojadisarsku industriju te je potaklo lavinu daljnjih otkrića desetak drugih nijansi koje su sve bile na bazi anilina (spoja dobivenog nitriranjem nitrobenzena uz prisutstvo katalizatora). Nijansa *mauve* je bila prihvaćena u društvu i njena cijena se smanjila, budući da se moglo komercijalno proizvoditi. Tkanine i materijali ljubičastih nijansi su ponekad imale veću vrijednost od zlata. No, sada su si je mogle priuštiti i niže klase, ne samo krajevske obitelji i crkva. Obrti i kasnije tvornice koji su se bavili i danas se bave bojadisanjem i različitim obradama tekstila, trebali bi zbrinuti otpad koji je štetan za okoliš

1. TEORIJSKI DIO

1.1. William Henry Perkin (1838. – 1907.) – izumitelj sintetičkih bojila

Stoljećima je trgovina ljubičastom bojom bila usredotočena u drevni fenički grad Tyre u suvremenom Libanonu. Feničanska "*Tyrian purpurna*" se radila od sluzi morskih puževa, to jest bodljikavog volka. ^[2] Trebalo je čak 250.000 školjki da se dobije oko 30 grama upotrebljivog bojila, ali rezultat je bila živahna i dugotrajna nijansa ljubičaste.



Izvor: <http://ribarija.blogspot.hr/2012/11/morski-skovacin-volak.html> (9. 9. 2017.)

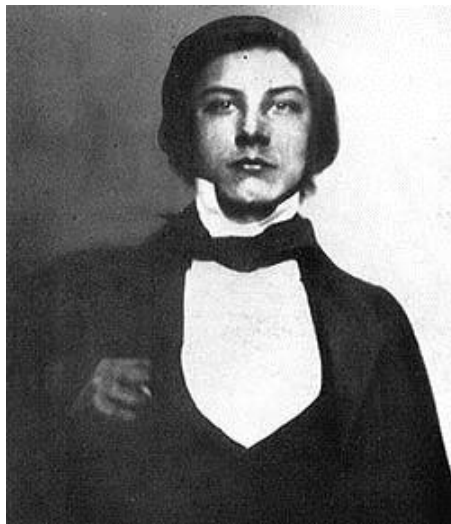
Slika 1. Bodljikavi volak



Izvor: <http://www.chriscooksey.demon.co.uk/tyrian/> (9. 9. 2017.)

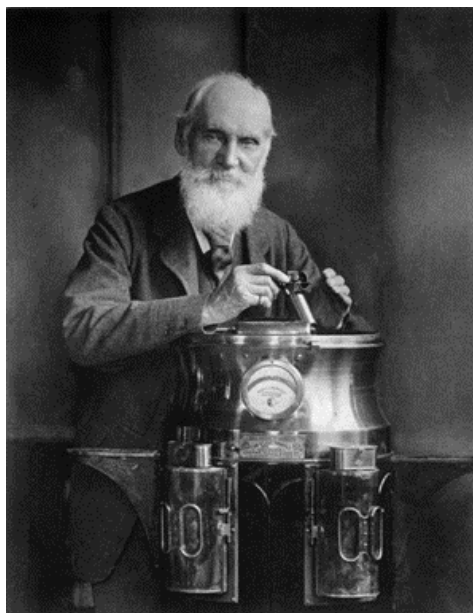
Slika 2. Postupak bojadisanja materijala sa sluzi morskog puža

William Henry Perkin rođen je 12. ožujka 1838. u Londonu, Engleska. Još kao dječaka njegova znatiželja potaknula je interes za umjetnost, znanost, fotografiranje i inženjerstvo. Iako u lošim uvjetima, stari, ali još uvijek funkcionalan, laboratorij pokojnog djeda očvrstao je entuzijazam mladića za kemijom



Izvor: 1) <http://mymultiplesclerosis.co.uk/bi/william-henry-perkin-synthetic-quinine-mauve-decade-targeted-science/> 2) <https://www.chemheritage.org/historical-profile/william-henry-perkin> (11. 9. 2017.)

Slike 3. William Henry Perkin



Izvor: http://www.rsc.org/Chemsoc/Activities/Perkin/2006/minisite_perkin_mauveine_non_fl (24. 5. 2016.) Slika 4 . Sir William Henry Perkin

Kao učenik u londonskoj školi, City of London School, Perkin se posvetio učenju kemije. Njegovu nadarenost i predanost kemiji uočio je i njegov učitelj, Thomas Hall, koji ga je poticao da pohađa predavanja istaknutog znanstvenika Michaela Faradayja na Royal Collage of Chemistry. Kako je su ta predavanja učvrstila želju za znanjem kemije, Perkin je kasnije upisao kemiju na Royal Collage of Chemistry, kojeg je upisao sa 15 godina 1853. godine.

U vrijeme njegovog dolaska na fakultet, kemiju je vodio istaknuti Nijemac, kemičar August Wilhelm Hofmann. Hofmann je brzo primijetio Perkinovu darovitost za kemiju i unutar dvije godine postao je Hofmannov najmlađi asistent. Nedugo nakon toga, Perkin je napravio značajan napredak u znanosti koji će mu donijeti slavu i bogatstvo.

1.2. Otkriće prvog sintetičkog bojila

U ono doba, kinin je bio jedini učinkovit način liječenja malarije. Lijek se dobiva iz kore kinina (Slika 5.) koja potječe iz Južne Amerike te do 1856. godine potrebe za lijekom premašivale su dostupne količine. Tako kad je Hofmann spomenuo kako bi bilo poželjno kada bi se našla sintetička zamjena za kinin nije bilo čudno što se njegov najbolji učenik primio tog izazova.



Izvor: <http://www.kakolijeciti.com/ljekovita-biljka-kininovac/>

(25. 8. 2017. i 24. 5. 2016.)

Slika 5. Biljka kininovac

Tijekom odmora 1856. godine, Perkin je proveo vrijeme u laboratoriju na najvišem katu obiteljske kuće. Namjeravao je napraviti kinin iz anilina, koji se dobiva iz jeftinog i uvijek

dostupnog katrana drvenog ugljena. Unatoč uloženom naporu, nije uspio dobiti kinin. Umjesto toga proizveo je misteriozni crni mulj. Srećom, Perkinova znanstvena praksa i njegova priroda potaknula ga je da dalje nastavi istraživati dobivenu tvar. On je u svom priručnom laboratoriju postigao svoje veliko slučajno otkriće, a to je da anilin može biti djelomično pretvoren u smjesu od koje, kada se ekstrahira s alkoholom, nastane otopina intenzivno ljubičaste boje (*mauvein*), za koju je ubrzo shvatio da je može iskoristiti kao tekstilno bojilo. Potvrđujući istinu koju je rekao poznati kemičar Louis Pasteur: „*Prilika favorizira samo pripremljen um.*“, tako je i Perkin vidio potencijal u svom nenadanom otkriću.

Povijesno gledajući, tekstilna bojila rađena su od prirodnih izvora biljnih i životinjskih izlučevina. Neke od njih, kao što je žljezdana sluz puža, bilo je teško dobiti i bilo je nevjerojatno skupo. Zaista, ljubičasta boja ekstrahirana iz sluzi puža koštala je toliko da su je mogli priuštiti samo bogataši toga vremena. Nadalje, prirodna bojila znala su biti nedovoljne briljantnosti i brzo bi izbljedjele.

Perkin je brzo shvatio da se njegova ljubičasta otopina može koristiti za bojanje tkanine, te je postala prvo svjetsko umjetno (sintetsko) bojilo. Shvativši važnost ovog otkrića, nije gubio vrijeme i patentirao ga. Možda najfascinantnije od svega je to što je Perkin odmah prepoznao komercijalne mogućnosti dobivenog bojila.

Perkin je izvorno nazvao svoje bojilo *tirsko ljubičasto* (eng. *Tyrian Purple*), ali kasnije je postalo poznato pod nazivom *mauve* (u odlomku 2.5. *Mauvein i njegovo dobivanje* se navodi zašto *Tyrian purple* nije sinonim za *mauvein*). Tražio je za savjet Roberta Pullara, vlasnika Scottish dye worksa, koji ga je uvjerio da proizvodnja bojila će biti isplativa ako boja neće blijediti i da cijena bude relativno niska. Tako je, unatoč snažnom opiranju svog mentora Hofmanna, napustio fakultet kako bi započeo rođenje moderne kemijske industrije.

Uz pomoć oca i brata, Perkin je osnovao tvornicu nedaleko od Londona. Iskoristivši jeftin i obilan katran koji je tada bio gotovo neograničen nusprodukt londonskih plinskih svjetiljki, 1857. godine počela je proizvodnja prvog svjetskog sintetskog bojila. Tvrtka je zadobila i odličnu reklamu kada je Francuska carica Eugenio (Slika 7.) odlučila nositi ton boje nazvan *mauve*.



Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Tyrian_purple (24. 5. 2016.)

Slika 6. *Tirijsko ljubičasto*



Izvor: <https://fashioningtheheroine.com/> (5. 9. 2017.)

Slika . Francuska carica Eugenio u haljini purpurne *mauve* nijanse

1.3. Procvat modne industrije

Ubrzo, u Francuskoj *mauve* je postala nezaobilazna nijansa za sve žene koje prate modu. No, tu nije bio kraj jer se Engleska kraljica Viktorija (Slika 8.) također u javnosti pojavila noseći svečanu haljinu u *mauve* boji, postavljajući tako trend i u Engleskoj. Narod je odmah prihvatio njezinu odluku te je bojilo dobilo rašireniju primjenu.

Iako je Perkinova slava postignuta i prvo otkriće mu je osiguralo veliko bogatstvo, kemičar je nastavio dalje sa svojim istraživanjima. Između ostalog, razvio je i *anilin-crvenu* (1859.) i *anilin-crnu* (1863.) i kasnih 1860-tih *Perkinovu zelenu*. Važno je naglasiti da otkriće Perkinova sintetskog bojila ima daleko veću primjenu od samo dekoracijske primjene. Bojila su postala vrlo važna i u medicinskim istraživanjima na mnogo različitih načina. Na primjer, koristila su se za bojanje do tada nevidljivih mikroba i bakterija, omogućujući istraživačima da identificiraju takve bakterije kao što su bakterije koje uzrokuju tuberkulozu, koleru i antraks. Umjetna bojila i danas imaju veliku ulogu. I, što bi Perkinu bilo jako drago, danas se koriste u istraživanju lijeka za malariju.



Izvor: <https://drnsg.wordpress.com/2013/05/10/the-history-of-color-revolution-mauveine-and-indigo/> (24. 5. 2017.)

Slika 8. Kraljica Viktorija u haljini *mauve* tona

2. MAUVEIN

2.1. Boja, bojila i njihova podjela

Tyrian purple je prvi naziv koji je Perkin iskoristio za bojilo, prema purpurnoj boji nastaloj od školjaka, koju su nosili rimski carevi. No, kada je bilo istaknuto da je to ime zbunjujuće (upućujući na stvarnu boju na bazi životinja), odlučio se za termin *mauve*. *Mauve* je riječ iz francuskog jezika koja prevedena na hrvatski znači *sljez*. Bojilo je imenovao prema laticama *crnog sljeza* jer su vrlo slične nijansi *mauve* bojila, što je prikazano na slici 9. U znanstvenim novinama bojilo je nazvao *mauveinom*.



Izvor:

<https://www.google.hr/url?sa=i&rct=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwixzLy3453WAhUDUhQKHfDkCGgQjhwIBQ&url=http%3A%2F%2Fwww.frontslobode.ba%2Fvijesti%2Fpriroda%2F26847%2Fcrni-sljez-specijalista-za-grlo&psig=AFOjCNGdqwREnkRUcL5fv0xusfcvOB07eg&ust=1505241407097429> (11. 9. 2017.)

Slika 9. Crni sljez (*Malva Sylvestris*)

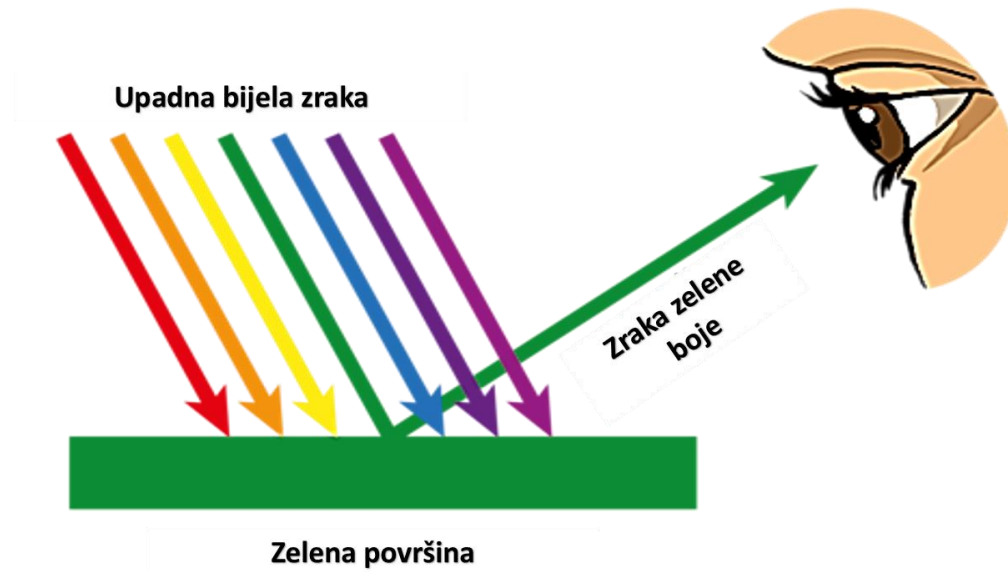
Boja je isključivo psihofizički osjet induciran svjetlom, odnosno osjet koji u oku izaziva svjetlost emitiranu iz nekog izvora svjetlosti i reflektiranu s neke obojene površine.^[3] **Obojenost** je doživljaj tona neke obojene površine sa svim psihološkim atributima boje (ton – H, svjetlina – L i zasićenost – C).^[4]

Za doživljaj boje potrebna su tri uvjeta:

1. izvor svjetla koji je potreban za pobuđivanje osjeta vida
2. osjet vida promatrača i njegov vizualni sustav

3. objekt koji se promatra i njegove osobine koje moduliraju svjetlost (svojstva apsorpcije, refleksije i transmisije svjetla).^[3] Doživljaj neke boje ovisit će i mijenjati se ovisno o promjeni parametara i uvjeta promatranja, kao što su promatrač, izvor svjetlosti, pozadinska obojenja, energetski nivo osvjetljenja i dr.

U spektru sunčevog svjetla zastupljene su sve spektralne boje u idealnim odnosima, a njihov zbir predstavlja “*idealno bijelo*” svjetlo. Ukoliko se dio ukupnog spektra bijelog svjetla selektivno apsorbira, odnosno reflektira, narušava se idealni zbir valnih duljina.^[3]



Izvor: <http://www.mstworkbooks.co.za/natural-sciences/gr8/gr8-ec-04.html> (10. 9. 2017.)

Slika 10. Refleksija bijelog svjetla od zelene površine

Uslijed apsorpcije i refleksije na određenim valnim duljinama promatrač će doživjeti određenu boju. Na primjer, ako se apsorbira zeleni dio upadnog svjetla, reflektirani dio spektra doživjet će se kao crveni ton boje.

Ako se usporede različiti obojeni uzorci, vizualno će promatrač definirati razliku među njima u samo tri osnovna parametra boje:

Tonu (engl. *hue*) – H

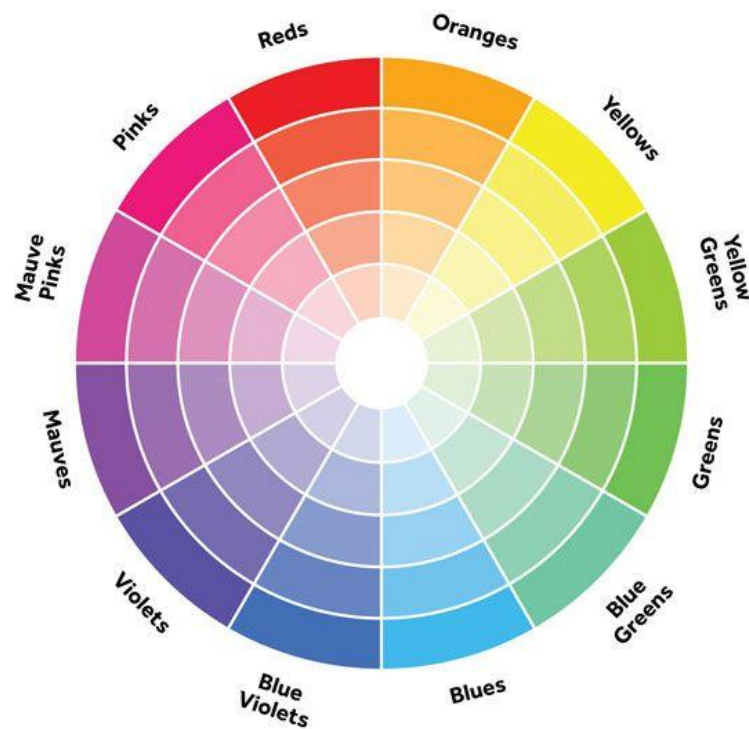
Svjetlini (engl. *lightness*) – L

Zasićenosti – kromatičnosti (engl. *chroma*) – C

Svaka boja koju ljudsko oko vizualizira ujedinjuje te tri dimenzije, od kojih se svaka može mijenjati bez utjecaja na druge dvije. Prema njima boja je prostorno, trodimenzionalno definirana.^[3]

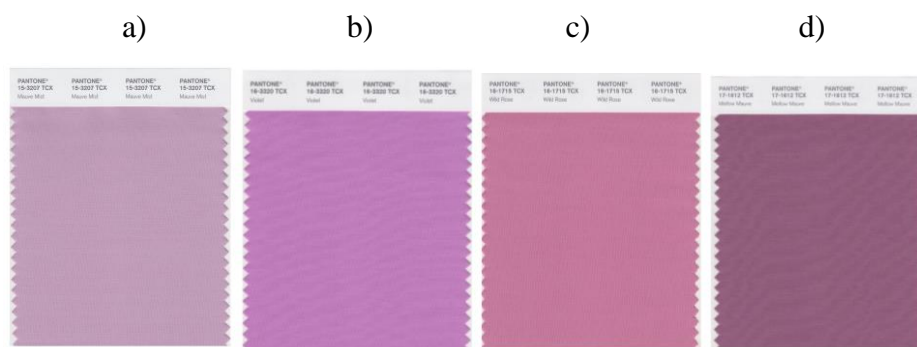
Stoga, nisu sve nijanse ljubičaste *mauve* boja. Potrebno je razlikovati te točno odrediti i precizirati boju.

Bojila su obojeni, najčešće organski, spojevi koji imaju sposobnost obojiti tekstilni ili neki drugi supstrat (papir, drvo, kožu itd.) s kojim stvaraju kemijsku vezu ili se na njega vežu trajnim fizičkim vezama. Pri tome se, dobiveni određeni ton boje pripisuje kemijskoj strukturi tog spoja (bojila, pigmentata, ...).^[4]



Izvor: <https://www.pinterest.com/pin/245024035959879333/> (11. 9. 2017.)

Slika 11. Odnos komplementarnih boja u krugu boja



Izvor: <https://www.magazinecafestore.com/pantone-smart-15-3207-tcx-color-swatch-card-mauve-mist.html> (11. 9. 2017.)

Slika 12. Prikaz razlika između mauve tona i drugih sličnih nijansi određene prema *Pantone* sustavu uređenosti boja : a) *Mauve Mist*, b) *Violet*, c) *Wild Rose* i d) *Mellow Mauve*

Podjele bojila:

Osnovna podjela svih bojila je podjela prema podrijetlu. Prema toj podjeli se bojila dijele na prirodna i sintetska.

Prirodna bojila se mogu podijeliti ovisno o podrijetlu na biljna, životinjska i mineralna. Njihova upotreba danas je gotovo u potpunosti zamijenjena sintetskim bojilima. Sintetska bojila mogu se klasificirati ovisno o njihovom kemijskom karakteru i prema svojstvima vezanima uz sam način bojenja.

Kemijska klasifikacija uzima u obzir konstituciju, kromoforne grupe i postupak dobivanja te dijeli bojila u sljedeće grupe:

- nitrozo
- nitro
- **azo: monoazo, diazo, poliazo** – *mauvein* pripada ovoj skupini bojila
- pirazolonska
- tiazolna
- trifenilmetanska
- ketonimidna
- ksantenska
- antrakinonska
- kinoniminska
- akridinska
- kinolinska
- sumporna
- indigoidna

Od svih nabrojanih skupina, azo bojila danas čine najveću i najraznovrsniju skupinu sintetskih organskih bojila. Prema mogućnostima primjene, sintetska bojila se dijele na:

- Bojila topljiva u vodi (bazna, kisela, supstrantivna ili direktna, kiselomočilska, metalkompleksna, reaktivna i leuko-esteri)
- Bojila netopljiva u vodi (redukcijska, disperzna, bojila topljiva u mastima i uljima, pigmentna i bojena lakovi)
- Bojila koja se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila i bojila za fotografije u boji) ^[5]

2.2. Katran kamenog ugljena

Ugljen (*eng. coal*), čvrsti, obično smeđi ili crni materijal bogat ugljikom koji se najčešće pojavljuje u slojevitim sedimentarnim naslagama. To je jedan od najvažnijih primarnih fosilnih goriva.



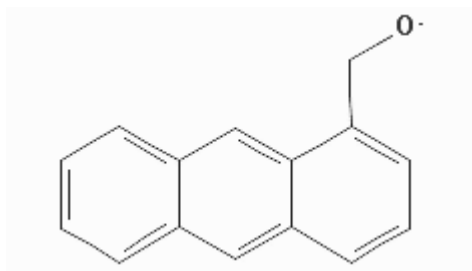
Izvor: <http://www.chemistryexplained.com/Ce-Co/Coal.html> (12. 9. 2017.)

Slika 13. Struktura ugljena; ugljik (C) =84,76% , vodik (H) =4,14%, kisik (O) =9,68% i dušik (N) =1,42%

Katran ili *tar* (*eng. coal tar*) je gusta ljepljiva tamna (smeđa do crne) tekućina, proizvod karbonizacije (suhe destilacije) fosilnih goriva; drva, treseta, ugljena i nekih drugih organskih supstanci. Po kemijskom sastavu to je smjesa ugljikovodika i njegovih derivata. Količina i kvaliteta katrana zavise najviše o temperaturi na kojoj se obavlja suha destilacija te o tipu i kvaliteti sirovine. Industrijski se proizvodi katran od antracita, lignita i drva. Za industriju je najvažniji katran od antracita, jer se od njega proizvode brojni komercijalno važni spojevi.

Katran antracita (kamenog ugljena) je crna gusta tekućina specifičnog mirisa, gustoće od 1,1 do 1,2 mg/cm³.^[6]

On je bazna sirovina za proizvodnju umjetnih boja, lijekova, eksploziva, polimera, otapala i brojnih drugih korisnih proizvoda. U odnosu na temperaturu destilacije, razlikuju se *visokotemperaturni* i *niskotemperaturni katran*.



Izvor: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/57358748> (12. 9. 2017.)

Slika 14. Struktura antracita



Izvor: 1) [https://sr.wikipedia.org/wiki/Kinin_\(lek\)](https://sr.wikipedia.org/wiki/Kinin_(lek))

Slika 15. Katran kamenog ugljena



Izvor: 2) <https://www.alibaba.com/showroom/tar-price.html> (12. 9. 2017.)

Slika 16. Nusproizvod suhe destilacije

Visokotemperaturni katran, u koji se ubraja katran što ga proizvode koksare, nastaje suhom destilacijom na temperaturi od 750 do 1300 °C.^[6] Sastoji se uglavnom od ugljikovodika aromatskoga reda: benzena, naftalena, antracena i njihovih derivata. Frakcijskom destilacijom

katran se rastavlja u više frakcija (nazivaju se uljima): lako, srednje, teško, antracensko ulje. Nakon destilacije zaostaje katranska smola, koje ima u katranu više od 50%. Daljnjom preradbom pojedinih frakcija (rektifikacijom i kemijskom obradbom) dobiva se cio niz tehničkih ili kemijski čistih trgovačkih proizvoda.

Iz *lakog ulja* dobivaju se benzen i njegovi derivati. Sirovi benzen, onečišćen toluenom i ksilenima, dolazi na tržište kao tehničko otapalo, čisti benzen upotrebljava se za proizvodnju bojila, toluen za proizvodnju eksploziva.

Srednje ulje sadrži fenol i veći dio u katranu sadržanoga naftalena. Fenol je jak antiseptik; upotrebljava se za proizvodnju pikrinske kiseline (eksploziva) i salicilne kiseline, sirovine za proizvodnju medicinskih preparata. Naftalen služi za proizvodnju bojila, ftalne kiseline i drugih derivata.

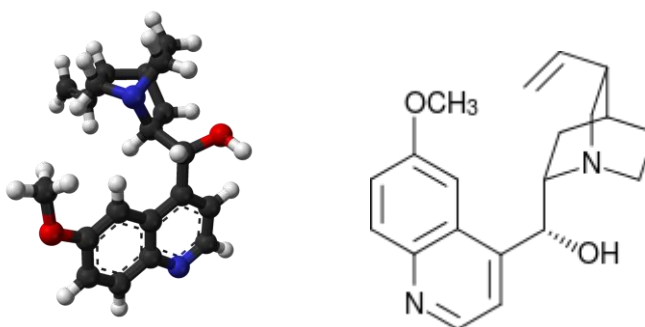
Teško ulje sadrži naftalen i mnoge druge organske spojeve, a upotrebljava se za impregnaciju željezničkih pragova i kao loživo ulje.

Antracensko ulje sadrži antracen, koji se hlađenjem i kristalizacijom izlučuje zajedno s drugim sličnim spojevima (fenatrenom, fluorenom i dr.). Zaostalo tekuće ulje upotrebljava se kao loživo ulje, za impregnaciju željezničkih pragova i za proizvodnju preparata za zaštitu drveća i voćaka (karbolineum).

Katranska smola upotrebljava se za izradbu izolacijskih masa, kitova, naliča za željezne konstrukcije, ugljenih briketa i sl. Daljnjom destilacijom dobiva se iz katranske smole koks bez pepela za izradu elektroda. Katran kamenog ugljena prva je tvar kojoj je kancerogeno djelovanje bilo znanstveno utvrđeno.

Niskotemperaturni katran dobiva se švelanjem, opreznom suhom destilacijom kamenog ugljena na temperaturi nižoj od 600 °C. Sastoji se od viših fenola i pretežito alifatskih ugljikovodika (nafteni, laki benzin), po čemu se znatno razlikuje od katrana visoke temperature, a sličan je katranu smeđeg ugljena i nafti.^[6]

2.3. Kinin (C₂₀H₂₄N₂O₂)



Izvor: [https://sr.wikipedia.org/wiki/Kinin_\(lek\)](https://sr.wikipedia.org/wiki/Kinin_(lek)) (1. 9. 2017.)

Slika 17. Formula kinina

Kinin, stereoizomer kinidina, je bijeli, kristalni alkaloid gorkog ukusa. U prirodi se nalazi u kori cinhona drveta. Ima višestruko djelovanje: kao antipiretik, antimalarik, analgetik te protuupalno.^[6] Medicinska svojstva cinhona drveta su otkrivena u Peruu i Boliviji. Peruanski indijanci su žvakali koru drveta za liječenje groznice. Početkom 17. stoljeća, jezuitski svećenici su koru drveta donjeli u Europu prilikom svog povratka iz Perua.

Još u 17. stoljeću kinin je korišten za liječenje malarije uzrokovane parazitom *Plasmodium falciparum*. U povijesti medicine, malarija je prva bolest za čije liječenje je korišten izolirani prirodni produkt - kinin.

Ukupna sinteza kinina bila je veliki izazov za mnoge kemičare. S obzirom na to da ima 4 stereogena centra i 16 stereoizomera, bilo je potrebno primijeniti visoke stereoselektivne reakcije kako bi se kinin dobio u suvišku u usporedbi s drugim stereoizomerima.^[6]

Pierre Joseph Pelletier i Joseph Caventou prvi put su 1820. godine izolirali kinin iz cinchon drva. Louis Pasteur izdvojio je kinotoksin, dobiven zagrijavanjem prirodnog kinina u prisutnosti kiseline 1853. godine. Paul Rabe i Karl Kindler 1918. godine sintetiziraju kinin iz d-kinotoksina, izoliranog iz kinina, Pasteurovom metodom.

1943. godine Prelog i Proštenik su sintetizirali d-kinotoksin kondenzacijom optički aktivnog derivata homomerokinina i etil-kininata. Ovaj postupak je sastavni dio Woodward-Doering/Rabe-Kindler-ove sinteze kinina.^[7]

2.4. Anilin (C₆H₅NH₂)

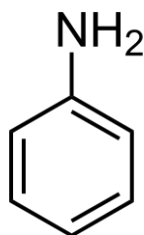
Anilin je organska baza koja se koristi za stvaranje boja, lijekova, eksploziva, plastike, fotografskih i gumenih kemikalija te ima veliku upotrebu u industriji boja. To je polazni materijal za mnoga azo bojila.^[8] Naziv ovog kemijskog spoja potječe od specifičnog naziva *Indigofera anil* (*Indigofera suffruticosa*) – biljke koja proizvodi indigo. Čisti anilin je vrlo otrovna, masna, bezbojna tvar s ugodnim mirisom.



Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Indigofera_suffruticosa#/media/File:Indigofera_suffruticosa_-_K%C3%B6hler%E2%80%93s_Medizinal-Pflanzen-076.jpg (12. 9. 2017.)

Slika 18. *Indigofera suffruticosa*

Anilin se, uglavnom, komercijalno pripravlja katalitičkom hidrogenacijom nitrobenzena ili djelovanjem amonijaka na klorobenzen.

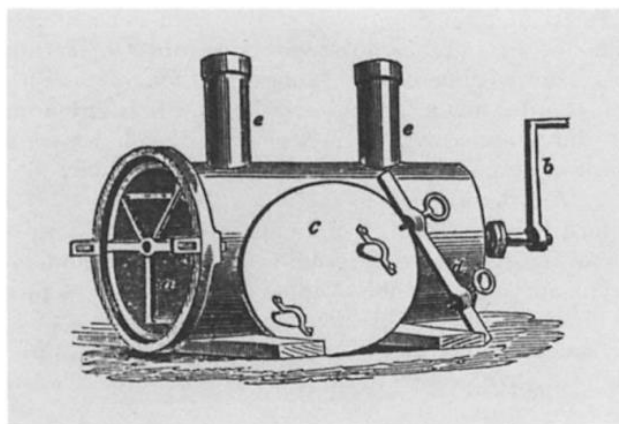


Izvor: <https://de.wikipedia.org/wiki/Anilin> (11. 9. 2017.)

Slika 19. Linijska formula anilina

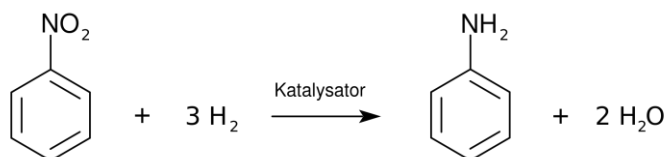
Primarni aromatski amin, *anilin*, je slaba baza i tvori soli s mineralnim kiselinama. U kiseloj otopini, dušična kiselina pretvara anilin u diazonijevu sol, koja je međuprodukt u

pripravi velikog broja boja i drugih organskih spojeva koje su od komercijalnog interesa. Kada se anilin zagrije s organskim kiselinama, daje amide, nazvane anilide, poput acetanilida iz anilina i octene kiseline. Monometilanilin i dimetilanilin se mogu pripremiti iz anilina i metil alkohola. Katalitička redukcija anilina daje cikloheksilamin. Različiti oksidacijski agensi pretvaraju anilin u kinon, azobenzen, nitrozobenzen, p-aminofenol i anilin crninu boje fenazina.^[9]



W. H. Perkin, "Cantor Lectures: On the Aniline or Coal Tar Colours," Journal of the Society of Arts 17 [January 1, 1869]: 101 (12. 9. 2017)

Slika 20. Cilindrični horizontalni reaktor od lijevanog željeza za nitriranje benzena. Koristili su ga Perkin i Sons te je identična oprema bila korištena u naknadnoj redukciji nitrobenzena u anilin.



Izvor: <https://de.wikipedia.org/wiki/Anilin> (11. 9. 2017.)

Slika 21. Dobivanje anilina

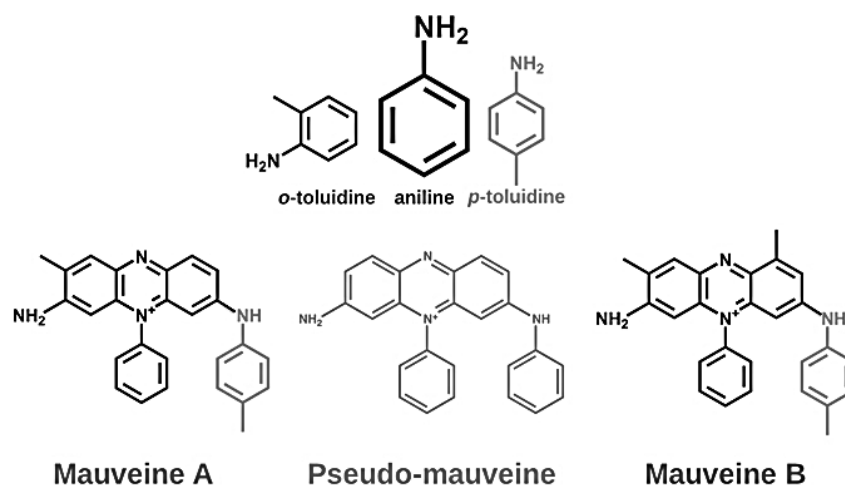
2.5. Mauvein i njegovo dobivanje

Naziv prema IUPAC-u : 3-amino-2, ±9-dimetil-5-fenil-7- (p-tolilamino) fenazinijev acetat ^[10]

Mauvein A (C₂₆H₂₃N⁴⁺ X⁻) uključuje 2 molekule anilina, jedan od p-toluidina i jedan od o-toluidina. **Mauvein B** (C₂₇H₂₅N⁴⁺ X⁻) sadrži jednu molekulu anilina, p-toluidina i o-

toluidina. Godine 1879. Perkin je pokazao *mauvein B* koji se odnosi na safranine oksidativnim / reduktivnim gubitkom p-tolilne skupine. ^[11]

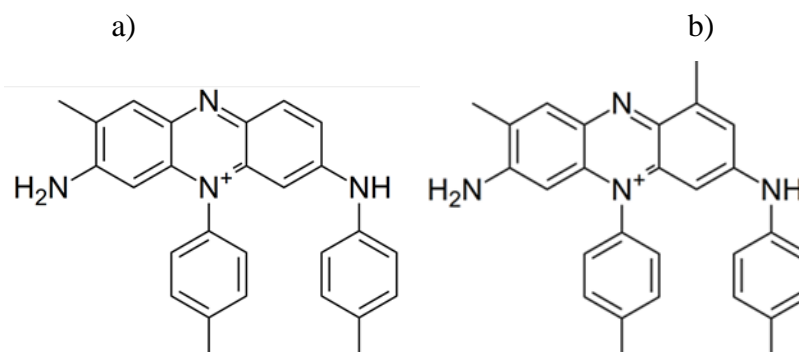
U 2008. godini otkrivene su dodatne verzije *mauveina* i *pseudomauveina*, čime je ukupan broj ovih spojeva do 12. ^[11]



Izvor: <https://www.nature.com/articles/s41598-017-07239-z> (9. 9. 2017.)

Slika 22. Kemijske strukture *anilina*, *o-toluidina* i *p-toluidina* korištene u sintezi *mauveina*.

Kombinacija tih polaznih materijala dovodi do *mauveina A* i *B*.



Izvor: 1) https://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Mauveine_b2_skeletal_org.svg, 2) https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mauveine_c_skeletal_org.jpg (8. 9. 2017.)

Slika 23. a) linijska formula Mauvena B2 i b) linijska formula Mauveina C

2.5.1. Anilin ljubičasta (*mauvein*)

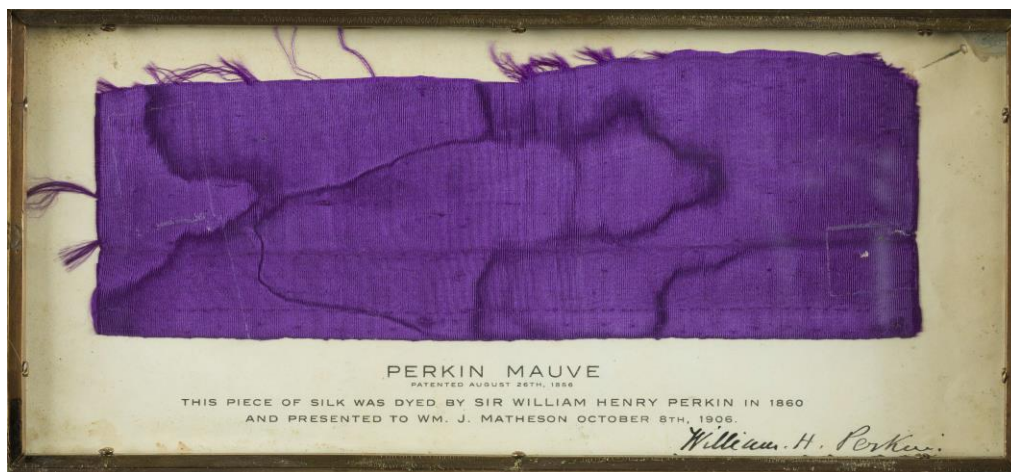
Perkin se upoznao s laboratorijskih tehnikama koje uključuju pretvaranje ugljikovodika katrana u dušične baze, amine. To je ostvareno u dva koraka: uvođenjem nitratne skupine (NO_2) praćenom redukcijom do amino skupine (NH_2).^[1]

Perkin je došao do anilin ljubičaste na drugačiji način od onog kojeg uglavnom predlažu razne literature o sintetskoj organskoj kemiji kao potencijalnom izvoru novih boja. No, mnogi se nisu podvrgli istraživanju i sintetiziranju ili su tražili zamjenu za kinin, zbog njegove visoke cijene.

Odlučio je pokušati sintetizirati kinin kemijskom kondenzacijom. A to je učinio oksidacijom alil toluidina, amina dobivenog iz toluena iz katrana kamenog ugljena.¹ Perkin je oksidaciju izveo kod kuće, tijekom Uskršnjih blagdana 1856. godine, tretirajući sulfatnu sol amina kalijevim dikromatom. Nastao je crvenkasto-smeđe obojeni mulj. Budući da eksperiment nije rezultirao bezbojnim alkaloidom, Perkin je izlio smjesu u slivnik. Perkinova radoznalost i upornost su ga natjerale na daljnje istrage same reakcije. Drugi put je oksidaciju izveo pomoću anilina te je nastao crni talog.

Prilikom ispiranja laboratorijskog suda mješavinom 95% etanola i 5% metanola, dobiven je produkt intenzivne purpurne boje^[1]

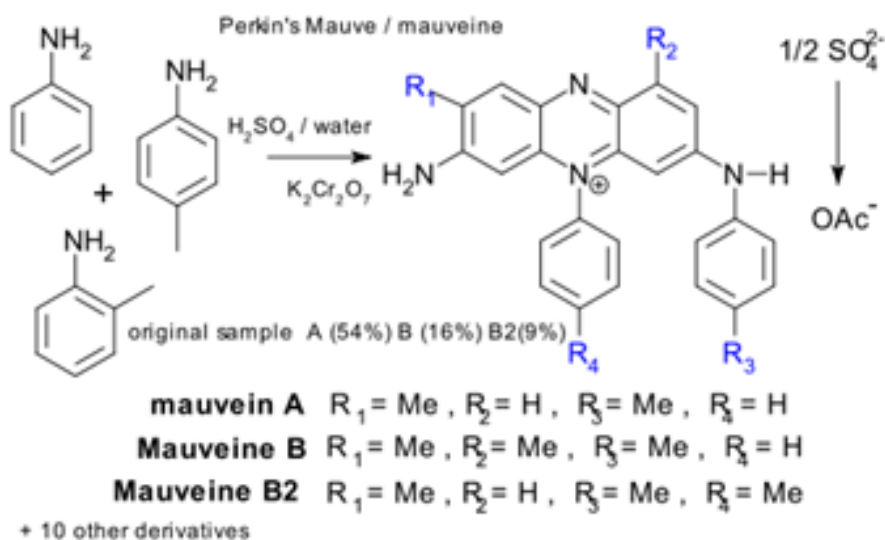
Perkinov interes su dodatno pobudila promatranja bojadisarskih svojstava otopine, možda nakon što je otopina došla u kontakt s krpom za čišćenje: "Na eksperimentiranju s tako dobivenim bojilom, otkrio sam da je vrlo stabilan spoj te bojadisanjem svile dobivamo prekrasnu ljubičastu nijansu koja se opirala svjetlu duže vrijeme, ..." ^[1]



Izvor: <http://insider.si.edu/2016/03/purple-accident-colorful-impact-modern-world/> (1. 9. 2017.)

Slika 24. Dio svilenog materijala kojeg je W. H. Perkin obojadio 1860. godine i predstavljen je Wm. J. Mathesonu 8. listopada 1906. godine

Portugalski i engleski tim preuzeli su na sebe prikupljanje gomile Perkinovih eksperimentalnih ostataka od nekoliko muzeja, od 1856. do 1906. godine. Nekoliko članova tima je u 2007. već identificiralo nekoliko novih komponenti u *mauve mješavini*, ali sada se ispostavilo da se boja sastoji od najmanje 13 derivata istog 7-amino-5-fenil-3- (fenilamino) fenaz-5-il jezgre koja se razlikuje samo u odnosu na uzorak metil supstitucije.^[10]



Izvor: http://chem.vander-lingen.nl/info/item/october_2008/id/138/mid/140 (11. 9. 2017.)

Slika 25. Reanaliza *mauve mješavine*: rezultat 13 derivata; 4. listopada 2008. godine

Mauvein je prva komercijalno sintetičko bojilo napravljeno 1856. godine, a njegova proizvodnja obilježila je rođenje industrije sintetičkih bojila. Otkrivač. William Perkin, utvrdio je da se materijal, koji je ekstrahirao oksidacijom anilinskog sulfata, mogao upotrijebiti kao ljubičasta boja. U početku je uspješno korištena na svili pod imenom *anilina purpurna* ili *Tyrian Purple*. (ovo posljednje ime bilo je netočno jer ima drukčiju strukturu od *mauveina*). U novije vrijeme reanaliza Perkinovih izvornih bojila pokazala je da je zapravo proizveo kompleksnu mješavinu molekula, *mauvein A*, *mauvein B*, *mauvein B2* i *mauvein C*, od kojih svi pojedinačno imaju maksimum apsorpcije u vidljivom spektru blizu 550 nm. Samo dvije molekule bojila *mauveina*, *mauveine A* i *mauveine B*, znatno doprinose boji *mauve*.^[12]

Perkin, je radio oksidaciju anilina kao osnovu za komercijalna sintetička bojila.^[1] No, novi Béchamp-ov redukcijski proces, koji se primjenjuje na nitrobenzenu, u velikoj će mjeri znatno smanjiti troškove i ubrzati proizvodnju anilina.

William Perkin čak smatra da se anilin može jeftino izlučiti izravno iz katrana kamenog ugljena (koji je kasnije pokušao). Unatoč malom iskorištenju oksidacije, unutar nekoliko tjedana imao spremnih par stotina miligrama u obliku paste da pokuša obojadisati materijale, a prijatelj ga je uputio vodećim bojadisarskim tvrtkama Škotskih bojitelja, John Pullar i Sin i Perth sa uzorcima obojadisanih tkanina u svrhu daljnjeg istraživanja.^[1]

Boja	Valna duljina [nm]
 Ljubičasta	390 - 455
 Plava	455 - 492
 Zelena	492 - 577
 Žuta	577 - 597
 Narančasta	597 - 622
 Crvena	622 - 780

Izvor: <http://e-kemija.blogspot.hr/> (12. 9. 2017.)

Slika 26. Intervali valnih duljina za pojedinu boju



Izvor: https://en.wikipedia.org/wiki/Bechamp_reduction (7. 9. 2017.)

Slika 27. Béchampov redukcijski proces

2.6. Povijest revolucije boje

Revolucija boja započinje s sintetskom kemijom boja (*Mauve i Indigo*) koje su imale veliki utjecaj na proces bojanja.

Nakon što je izumio bojilo *mauvein*, Perkin je još uvijek bio suočen s problemima podizanja kapitala za proizvodnju bojila, kako ga finije proizvesti ta prilagoditi ga bojadisanju pamuka. Potrebno je bilo i pridobiti povjerenje komercijalnih bojadisara i stvoriti javnu potražnju. Nagovorio je oca za početni kapital, a brata da mu bude partner te da se pridruži se u stvaranju tvornice. Perkin je izumio i mordant (tvar za trajno vezanje bojila za vlakno) za pamuk; davao je tehničke savjete industriji bojenja. Perkin, posudivši životnu ušteđevinu od oca, krenuo je u komercijalnu proizvodnju bojila.



IZVOR: https://www.google.hr/url?sa=i&rcrt=j&q=&esrc=s&source=images&cd=&ved=0ahUKEwj-ee5vp_WAhWDtBQKHYY7AEYQjhwIBQ&url=https%3A%2F%2Fwww.pinterest.com%2Fpin%2F33143747230918086%2F&psig=AFQjCNE2IB6vUD0HkpkUFDhYN3s8MAk9nw&ust=1505300219257168 (12. 9. 2017.)

Slika 28. Haljina iz 1870. godine obojadisana *mauveinom*



Izvor: <http://myhistoryfix.com/fashion/mauve-changed-world/> (12. 9. 2017.)

Slika 29. Vintage *mauve* haljina, iz knjige *Mauve* Simon Garfielda

Javna se potražnja povećavala kad je u Engleskoj usvojila sličnu boju i kraljica Viktora Eugénie i žena Napoleona III. u Francuskoj, kada je krinolina, čija je proizvodnja koristila veliku količinu tkanine, postala moderna. Uvijek moderna kraljica Victoria nosila je haljinu *mauve* nijanse na veliku izložbu iz 1862. Sve se činilo da pada na svoje mjesto bez napora, s malo sreće, Perkin je postao bogat. Nakon otkrića *Mauveine*, pojavile su se mnoge nove anilinske boje (neke ih je otkrio sam Perkin), a tvornice koje su ih proizvodile bile su konstruirane diljem Europe. Te je tako započela nova industrija.

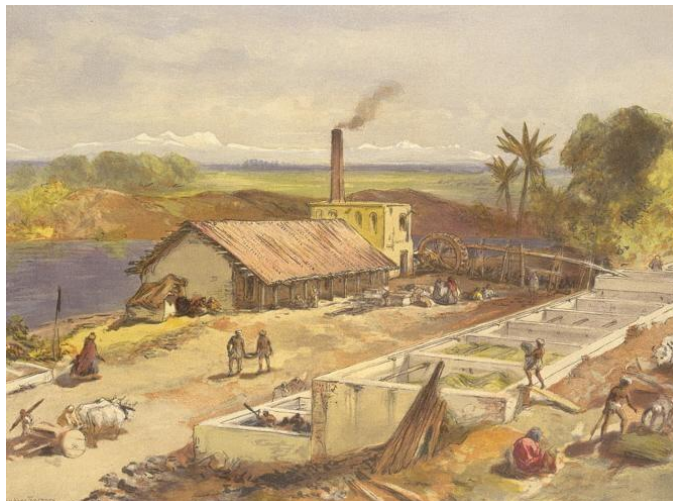
Biljne industrije boja nisu više mogle konkurirati zbog brže i lakše opskrbe potrošača materijalima obojanim sintetskim bojilima. To je bio slučaj s Indigom. Von Bayer sintetizirao je Indigo 1878. godine i nije ga prodavao do 1897. godine. Indigo boja je organski spoj s osebujnom plavom bojom.



Izvor: https://www.kingsofindigo.com/en_NL/about-us.html (12. 9. 2017.)

Slika 30. Indigo

Povijesno gledano, indigo je prirodna boja koja je izvađena iz biljaka, a taj je proces bio važan ekonomski jer su plave boje rijetke. Gotovo sva indigo boja proizvedena danas - nekoliko tisuća tona svake godine - je sintetička. ^[13]



Izvor: <https://dmsg.wordpress.com/2013/05/10/the-history-of-color-revolution-mauveine-and-indigo/> (12. 9. 2017.)

Slika 31. Tvornica indigo bojila u Bengalu

2.7. Utjecaj bojila na okoliš

Tijekom povijesti, različita bojila i pigmenti bili su jedan od glavnih proizvoda kojima se trgovalo. Industrija bojila imala je vrlo bitnu ulogu u razvoju strukturne organske kemije, koja je zauzvrat pružila znanstvenu podlogu industriji bojila. W. H. Perkin 1856. godine slučajno je sintetizirao prvo komercijalno sintetsko bojilo *mauvein*. Iako ovo bojilo nije bilo dugo u upotrebi, otvorilo je put sintezi brojnih novih bojila, prvenstveno baziranih na spojevima dobivenima destilacijom iz katrana. Metodom pokušaja i promašaja, reakcijama spojeva iz katrana dobivena su brojna nova bojila. Napredak u proizvodnji novih bojila omogućilo je otkriće strukture poznatih prirodnih bojila, što je postignuto zahvaljujući razjašnjenjima prirode benzenskog prstena i otkriću četverovalentnosti ugljika u organskim spojevima. Razvoj

petrokemijske industrije tridesetih godina 20. stoljeća omogućio je daljnji napredak u industriji bojila.



Izvor: <http://billmoyers.com/2014/02/14/this-is-what-it-looks-like-when-100000-gallons-of-coal-waste-spill-into-a-west-virginia-stream/> (12. 9. 2017.)

Slika. 32. Onečišćenje okoliša katranom dobivenim suhom destilacijom

Prve restrikcije za bojila korištena u hrani uvedene su već 1906.godine u Sjedinjenim Američkim Državama, a sljedećih 30 godina odvijao se proces daljnjeg izbacivanja iz upotrebe bojila za koja se smatralo da imaju štetan utjecaj na ljudsko zdravlje. Do 1938. godine preostalo je samo 15 sintetskih bojila dopuštenih za upotrebu u hrani, za razliku od njih 80 na početku stoljeća.. Od tada su otkrivena brojna nova sintetska bojila, a još ih je više zabranjeno za daljnju upotrebu. Uvedene su mnoge restrikcije i zakonske regulative kako bi se upotreba sintetskih bojila, osobito upotreba u hrani, stavila pod kontrolu.^[5]

Posebnu znanstveno-tehnološku pozornost zahtijevaju novosintetizirani ksenobiotici, poput azo bojila, koji su teško razgradivi u prirodi. Azo bojila su podložna bioakumulaciji, a zbog alergijskih, kancerogenih, mutagenih i teratogenih svojstava često su prijetnja zdravlju ljudi i očuvanju okoliša. Primjena fizikalno-kemijskih metoda za uklanjanje azo bojila iz otpadnih voda često je ograničena visokim cijenama (odlaganjem nastalog štetnog mulja ili nastanak toksičnih sastojaka razgradnje). Proces uklanjanja takvih spojeva, uz prije navedeno, je dugotrajan te složen, zbog čega je tvornicama (osobito onima tekstilne industrije, koje su najgori onečišćivači, uz samu proizvodnju bojila) lakše i puno jeftinije ispustiti onečišćene vode izravno u vodne resurse.



Izvor: <http://www.thealternative.in/lifestyle/living-dyeing-naturally-aura-herbal-wear/> (12. 9. 2017.)

Slika 33. Onečišćenje bojilima ispuštenih iz tvornica u okoliš

3. ZAKLJUČAK

Zahvaljujući Perkinovoj upornosti i dosjetljivosti, dobilo se prvo sintetsko bojilo, koje je potaklo revoluciju boje te dalo inspiraciju za nove modne pothvate. Komercijalnom proizvodnjom obojene tkanine i materijali su bili dostupni gotovo svima u širem spektru boja.

Posebnu pozornost treba obratiti na utjecaj bojila i drugih sredstava koja se koriste u bojanju tekstila. Ispuštanjem takvih štetnih i opasnih kemikalija onečišćuje se okoliš.

Upravo je to bio jedini način na koji bi znanje o organskoj kemiji moglo biti od koristi izvan laboratorija, sve dok se nisu pojavile valentnost i strukturne teorije koje su se razvile između 1858. i 1865. godine koje su pružile konkretno znanje o sintetičkim spojevima.

Do razvitka je došlo i u drugim područja poput medicine gdje su se bojila primjenjivala za bojanje do tada nevidljivih mikroba i bakterija, omogućujući istraživačima da identificiraju takve bakterije koje su uzrokovale razne bolesti. Danas bojila imaju veliku ulogu i u prehrambenoj, farmaceutskoj, no ponajviše u tekstilnoj i kemijskoj industriji.

LITERATURA

- 1) Travis, S. A.: Perkin's Mauve: Ancestor of the Organic Chemical Industry, Technology and Culture, Vol. 31, No. 1 (Jan., 1990), str. 51-82
- 2) Glogar, M. I., Sutlović, A., Živković, M. i sr.: Izložba "Moć boje", Etnografski muzej, Zagreb, 978-953-6273-40-9, Zagreb, 2009. str. 31-34
- 3) Izv. prof. dr. sc. M. I. Glogar: Predavanja iz kolegija Metrika boje, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet
- 4) Izv. prof. dr. sc. A. Sutlović: Predavanja iz kolegija Bojadisanje tekstila, Sveučilište u Zagrebu, Tekstilno-tehnološki fakultet
- 5) Gredelj, A.: Organska sintetska bojila u odabranim proizvodima za osobnu higijenu – negativan utjecaj na zdravlje i okoliš, str. 3-16
- 6) Leksikografski zavod Miroslav Krleža, „Katran“, <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=30916> (22_8_2017)
- 7) Klub mladih kemičara Srbije, Kinin, <http://www.knhem.net/archives/o1/quinine/> (6_9_2017)
- 8) Janović, Z.: Anilin, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, hrvatsko društvo za goriva i maziva, Jukić, A., 978-953-97942-2-2, Zagreb, 2011., str.478-482
- 9) Encyclopedia Britannica, Aniline, <https://www.britannica.com/science/aniline> (7_9_2017)
- 10) Chemistry, Perkins mauve reinvestigated 4 October 2008 - news (updated Oct. 19) http://chem.vander-lingen.nl/info/item/october_2008/id/138/mid/140 (10_9_2017)
- 11) Scientific reports, Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details, <https://www.nature.com/articles/s41598-017-07239-z> (11_9_2017)

- 12) Perkin, W. H. "On mauveine and allied colouring matters". *J. Chem. Soc. Trans.* **1879**: str.717–732. [doi:10.1039/CT8793500717](https://doi.org/10.1039/CT8793500717)
- 13) Chromatic Notes Understanding Science and Technology of Color, The history of “color revolution” : Mauveine and Indigo, <https://drnsg.wordpress.com/2013/05/10/the-history-of-color-revolution-mauveine-and-indigo/> (12_9_2017)
- 14) Srce, Hrčak – Portal znanstvenih časopisa republike Hrvatske, https://hrcak.srce.hr/index.php?show=toc&id_broj=5205 (12_9_2017)