

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ



SERİ B. CİLT IX. SAYI I : 1959

Naval stores production for extra forest income.
Agricultural Extension Service, University of Georgia
College of Agriculture Athens Bulletin 823, 1933.

Uyer, C. D.

Gum tanning a cash crop.
Florida Forest Service, Circular No. 8, 1932.

Gum naval stores industry present and future. Naval
Stores Research Section, Agricultural Research Service,
Forest Products Laboratory, Forest Products Research
Journal, vol. 18, No. 8, 1934.

Schubert, C. S.

KOLOFAN VE TEREBAŦIN YAĞINDAN ELDE EDİLEN YENİ TÜREVLER VE BUNLARIN ENDÜSTRİDEKİ ÖNEMİ⁽¹⁾

Yazan :

Dr. Savni HUŞ

Progress in development of efficient tanning
methods.
State Forester, No. 25, Southeastern Forest - Exper-
iment Station, Asheville, North Carolina.

Snow, A. G.

Use acid for more efficient gum production.

Genel olarak reçine terimi ile adlandırdığımız maddenin eteri yağ- lar grubuna dahil olan ve terebantın yağı ile abiyetik asitten ibaret bu- lunan kolofandan tereküp ettiği malumdur. Kolofan maddesi iki şekil- de elde edilmektedir. Bunlardan birisi ağaçlardan çeşitli metodlarla istih- sal edilmiş bulunan terebantının detillasyonu ile diğeri ise, çam ağaçları- nın bol miktarda reçine ihtiva eden dip kütük aksamını petrol türevlerin- den olan çözücülerle ekstraksiyona tâbi tutmak suretiledir. Her iki şekil- de elde edilen kolofan maddesi piyasaya arz edilirken renk esası üzerin- den kalite sınıflarına ayırılmaktadır. Nitekim bu renk, soluk sarıdan ko- yu kırmızı veya hemen hemen siyaha yakın renkler arasında olmak üze- re değişmektedir. Amerikada kolofanın standardizasyonunda bu renk kademelerine muayyen harfler verilmiş olup açık sarı renkte olan kolo- fan X, çok koyu renkte olanı da D harfile işaretlenmektedir. Bu iki ekstrem renk kademeleri arasında bulunan kolofan ise gittikçe rengi ko- yulaşmak suretile WW, WG, N, M, K, I, H, G, F, ve E harflerile rumuzlan- dırılmaktadır. Bu kalite sınıfları arasında en değerlisi açık renk grubuna girenidir Kolofanın işlenmesinde halen kalite derecesini iyileştirici me-

(1) Bu yazı ICA nin dâvetlisi olarak 1958 yılında Amerikada yaptığımız mes- leki tetkikat sırasında Madison'daki Forest Products Laboratory Orman mahsul- leri laboratuvarının Timber Processing seksiyonunda boyacılık mevzuu üzerinde araştırmalar yapan ilim adamlarıyla yaptığımız görüşmeler ve ayrıca Amerikanın reçine konusu üzerindeki çalışmalarla tanınan Floridanın Olustee bölgesinde ku- rulmuş olan «Naval Stores Research Section, Agricultural Research Service» Re- çine araştırma istisyanundaki değerli araştırmacılarından edindiğimiz bilgiler ve temin edilen zengin literatürden faydalanılarak yazılmıştır.

toğlar tatbik edildiğinden elde edilen kolofanın %80 i daha ziyade M sınıfına veya daha açık renkli sınıfa ait bulunmaktadır. Buna mukabil odunun ozucilerle ekstraksiyona tibi tutulması suretile bu ozucilerden doğrudan doğruya elde edilen odun kolofanı ise koyu kırmızı renkte olup FF kalite sınıfı olarak tefrik edilmektedir. Odun kolofanının tasfiye edilmesi suretile elde edilen ve çok koyu renkte olan kolofan ise umumi sınıflandırma gruplarına ithal edilmeyip sadece B sınıfı adıyla piyasaya arz edilmektedir.

Ağaçlardan çeşitli metodlarla istihsal edilen terebantın aslında renksiz bir madde olarak tanınmaktadır. Bu terebantinden elde edilen kolofanda meydana gelen renk ise destilasyon sırasında demirin sebep olduğu kirletme ve ayrıca oksidasyon dolayısıyladır. Odundan ekstraksiyon yoluyla elde edilen kolofanın koyu rengi de reçine asitleri ile odunun diğer organik maddelerinin ameliye sırasında oksidasyona maruz kalmış bulunmalarından ileri gelmektedir. Bilhassa odundan elde edilmiş bulunan kolofanda meydana gelen bu koyu renk özel metodlar yardımıyla izale edilerek daha açık renkli bir duruma getirilebilmektedir. Bu maksatla benzinde ozeltilen kolofan, sarı renkli özel bir kil tabakasından geçirilmektedir. Zamanla doygun bir hale gelmiş bulunan kil tabakası alkolle yıkanmak suretiyle yeniden bu maksat için kullanılmaktadır. Alkolün yıkayıp aldığı koyu renkli maddeye B reçinesi denilmektedir. Ağaç terebantinden elde edilen kolofanda aynı şekilde renk açma ameliyesine tibi tutulabilirse en iyi ve basit yol bu kolofanı renk koyulaşmasına sebebiyet veren maddelerden uzak tutmak ve bunlara karıştırmamaktır.

Bizatihi kolofan %90 reçine asitlerle %10 nyttir maddelerden terekküp etmektedir. Bunlardan reçine asitleri 990 nisbetinde labietic asitle izomer olup 20 kısım karbon, 30 kısım hidrojen ve 2 kısım oksijenden terekküp etmek üzere $C_{20}H_{30}O_2$ formülü ile ifade edilen bir bileşimdir. Reçine asitlerinin mtebağı %10 kısmında dihydroabietic acid $C_{20}H_{32}O_2$ ve dehydroabietic acid $C_{20}H_{28}O_2$ teşkil etmektedir. Kolofanın nyttir maddelerini teşkil eden kısmı hakkında tamamlanmış bir çalışma henüz mevcut değilse de bunların daha ziyade methyl chavicole, stilbene türevleri, terpene polimerlerinden aldehitlerden ve il, gibi maddelerden ibaret bulunduğu bilinmektedir.

Dünya kolofan istihsalinin %72 sini veren Amerikada bu maddenin dörtte  vernik, lk, sabun ve kâğıt istihsalinde kullanılmaktadır. Ayrıca kauçuk, linyolyum, yapıştırıcı maddeler, dökme kalıpları gibi sanayi kollarında da %3 nisbetinde kolofan istimal edilmektedir.

Kolofan bilhassa vernik imâlinde diğer reçineler arasında en ziyade kullanılan bir maddedir. Bilindiği üzere vernik, sentetik reçineleri veya

kolofanı sikatiflerle karıştırmak suretiyle yapılmaktadır. Sikatif ile reçine sıcakta yekdiğiyle karıştırılmakta ve bu ameliyeye sikatifin moleküllerinin istenilen derecede polimerize olması veya birleşmesi safhalarına rişinceye kadar devam edilmektedir. Bu karışım uygun bir kıvama geldikten sonra ilâve edilecek olan bir çözücü yardımıyla istenilen viskoziteye getirilerek seyreltmek suretiyle çeşitli vasıf ve kalitede vernik ihzar edilebilir. Ancak bu maksatla kullanılacak olan kolofanın erime noktasının yükseltilmesi ve asiditesinin de düşürülmesi icap etmektedir. Bunun içinde kolofan yerine daha ziyade bunun çeşitli türevleri kullanılmaktadır. Vernik ihzarı ameliyesinde kaynatma sırasında kolofanın bir türevi olan esteri teşkil edilmek suretile de bu maksadın sağlanması mümkün olabilmektedir. Bunun için de kolofan, sikatif ve polihidrik bir alkolle birlikte olarak, kolofanın esteri teşekkül edinceye ve sikatifin polimerizasyonu tamamlanıncaya kadar kaynatılır. Vernik imâlinde kullanılan kolofan daha ziyade esterleri, kolofan fenolformaldehit halindeki bileşimi, kireçlendirilmiş kolofan, çinko rezinatlar gibi bu tipteki türevleridir. Bu maksatla en çok kullanılan kolofan esteri glycerol ve pentaerythritol esterleridir. Bunlardan glycerol daha iyi çözünme kabiliyetindedir. İkincinin erime noktası ise daha yüksektir. Şâyet kolofan esterleştirilmeden önce maleic anhydride ile muamele edilirse elde edilen kolofanın erime noktası yükselmekte ve böylece tâdil edilmiş olan kolofanda glycerol veya pentaerythritol ile daha süratle birleşebilmektedir.

Fenol formaldehit reçinesi ile birleştirilen kolofanda vernik imâlinde geniş mikyasta kullanılmaktadır. Böyle bir kombinasyon ile elde edilen vernik reçinesinin hassaları, bu maksatla müstakil olarak kullanılan kolofan ve formaldehit reçinesinden katbekat üstündür. Bu suretle elde edilen vernik reçinesi bir de glycerol ile esterleştirilmek suretiyle asit endisi düşük ve erime noktası yüksek olan bir reçine elde edilmektedir. Böyle bir reçine ise 4 saat gibi kısa bir zamanda kuruma hassasına sahip olan bir verniğin ihzarını mümkün kılmaktadır.

Vernik imâlinde kullanılan ve elverişli bir vasıfta bulunan diğer bir kolofan türevidir kolofanın kireçle teşkil ettiği bir bileşimdir. Kolofanın kireçleştirilmesi basit bir şekilde olmak üzere verniğin imâli sırasında ve sikatifin mevcudiyeti halinde yapılmaktadır. Böylece verniğin tek kademelî bir ameliye halinde ihzarı mümkün olabilmektedir.

Çinko rezinatlar ise kireçli kolofana benzemekte ve kolofanın metal oksitleri veya tuzları ile birleştirilmesi suretiyle yapılmaktadır. Çinko rezinatların istihşali daha güçtür. Fakat buna mükabil suya dayanıklılık gibi vasıfları bakımından çok daha üstün bir durumdadır.

Kolofan türevlerinden bazılarında vernik ve boya imâlinde bizzat verniğin bileşimini teşkil eden maddelerin gördüğü vazife dışında olmak

üzere sikatif kurutucu olarak kullanılmaktadır. Nitekim bazı metal rezinatlar bu işi mükemmelen ifâ etmektedirler. Metal rezinat burada katalizatör vazifesi görmektedir. Vernik ve boyanın, tatbik edildiği satıh üzerinde uygun bir zaman içersinde kurumasını temin için az bir miktarda kurutucu maddelerin boya içersinde bulunması icap etmektedir. Ençok kullanılan kurutucu maddeler meyanında yağda çözünebilen kobalt, kurşun ve manganiz tuzlarıyla umumiyetle rezinatlar, naftenatlar ve linolat tuzları bulunmaktadır. Rezinatlar, metal oksit ve hidrokstitlerini yahutta asetatlarını erimiş olan kolofan içersine katmak suretiyle yapılır. Metal rezinatları, sodyum rezinat çözeltisini suda çözünebilen metal tuzlarıyla çöktirmek suretiyle de elde etmek mümkündür.

Kolofan ve onun çeşitli türevlerinin diğer bir kullanım yeri de matbaa mürekkeplerinin hazırlanmasındadır. Matbaa mürekkepleride bir nevi alelade vernik hüviyetinde olduklarından kolofanın bu sahada kullanımında vernikle bir benzerlik bulunmaktadır. Buna göre matbaa mürekkepleri de içersinde kolofan ve boya miktarları yüksek olan ve bir miktar da sulandırıcı maddeyi ihtiva eden bir vernik olarak mütalâa edilebilir.

Halen piyasada bulunan ispirotolu verniğin terkiibinde daha çok selüloz türevleri, reçineler, plâstikleştirici maddeler ve çözücüler bulunmaktadır. Bu maksatla kullanılan selüloz türevleri, selüloz nitrat ve selüloz asetat olup bunlar verniğin sürüldüğü eşya üzerinde bir flim tabakası teşkil ederler. Fakat bu selüloz türevleri yalnız başına yeter derecede viskoziteye ve yapıştırıcı vasfa sahip bulunmadıkları gibi parlak ve yumuşak bir satıh elde edilmesine de elverişli değillerdir. Verniğe ve hassaları kazandırmak maksadıyla tabii ve sun'i reçine, kolofan esterleri, kolofanlı fenolikler, maleikli kolofan esterleri gibi maddeler katılmaktadır. Buna göre meselâ %20 lik reçine esterleri çözeltisinin verniğin çözücüsü içersindeki viskozitesi çok düşük olmaktadır. Buna mukabil bu çözeltiye aynı konsentrasyonda ve müşabih çözücü içersinde çözülmüş bir nitro-selüloz katılırsa bu takdirde verniğin viskozitesi bunu işleyebilecek ve matlûba uygun bir duruma girmiş olur. Çünkü bizzatihi gerek nitro selüloz ve gerekse reçine, yalnız başlarına sert ve kolayca kırılıp ufalanabilecek vasıftadırlar. Bu bakımdan verniğin, tatbik edildiği satıhta düzgün ve parlak bir filim teşkiline yardım edecek olan plâstikleştirici maddelere ihtiyaç vardır. Bu maksadı sağlamak içinde ekseriya kolofanın metil esterleri ve diğer düşük crime derecesi bulunan kolofan esterleri kullanılmaktadır.

Kolofanın diğer önemli bir kullanım yeride kâğıt imâli sırasındadır. Malûm olduğu üzere kâğıt imâline kâğıda sıvı maddelerin nüfuzunu önlemek maksadıyla bazı katkı maddeleri ilâve edilmektedir. Bu maksadı

sağlamak üzere çok çeşitli maddeler mevcut olmasına rağmen kolofan bunlar arasında önemli bir yer işgal etmektedir. Kolofan, kâğıt imâli sırasında holenderlerde selüloza katılmaktadır. Burada 1 kısım kolofan 2 kısım şapla karıştırılmak suretiyle çökeltilmektedir. Bu maksatla kullanılan kolofan miktarı, selülozun tipine ve imâl edilen kâğıdın kalitesine göre değişmekte olup alelâde hallerde %0,2 - 2 ve özel kaliteli kâğıtların yapılmasında da %8 nisbetinde bulunmaktadır.

Kâğıt imâlinde yalnız kolofan yerine bunu mum, kazein, soya proteini veya yapıştırıcı maddelerle kombine etmek suretiyle hazırlanan karışık katğı maddeleri de kullanılmaktadır. Bu maksatla maleikli kolofanın alelâde kolofandan çok daha elverişli bulunduğu ve hattâ bu maddeden 1 kilogram kullanıldığı takdirde 4 Kg. kolofanın yaptığı işi görebildiği söylenmektedir.

Kolofan, çeşitli sabunların imâlinde de kullanılmaktadır. Kolofan sabunu, alelâde yağ asitleri ile yapılan sabunlara nazaran suda daha çok ve kolaylıkla çözünebilir. Bu bakımdan kolofan miktarı çok yüksek olan sabunlar daha ziyade sıvı halinde hazırlanır. Çamaşırdaki kullanılan sabunlarla, toz sabunlar daha ziyade yağ asitleri, kolofan ve az miktarda diğer komponentler katılmak suretiyle yapılırlar. Kolofan, sabunların köpürme, temizleme ve ıslanma derecesini ve hassalarını artırır. Kolofan sabunları bundan başka mikropları da öldürme hassasına da sahiptir. Tamamile kolofanın potasyum veya sodyum tuzlarıyla yapılmış bulunan sabunların özel bir kullanım yeri bulunmaktadır. Nitekim bu tip sabunlar, sentetik kauçuk istihsalinde butadien ve styrene'in polimerizasyonu sırasında emülziyonu temin etmek maksadıyla kullanılır. Çünkü bu sabunlar suda mükemmel bir şekilde çözünebilmekte ve bu sebeple bilhassa düşük sıcaklıkta butadien ve styrene'in polimerize olabilmelerini sağlamaktadır.

Kolofan sabunu sentetik kauçuğun polimerizasyonu ameliyesinde kullanılırken bizatihi kolofanda gerek tabii ve gerekse sentetik kauçuğun elde edilmesinde yumuşatıcı ve plâstikleştirici bir madde olarak istimal yeri bulur. Bilhassa kauçuğa kükürt, kömür, çinko oksit, katalizatör gibi maddeler karıştırıldığı takdirde yumuşatıcı maddenin ilâvesi lüzumlu bulunmaktadır. Tabii kauçukta yumuşatıcı maddenin rolü, ameliyeye bizat tesir etmesi, sentetik kauçukta ise kauçuğun içersine katılan maddelerin özelliklerine tesiri dolayısıyla mühim bir rol oynamaktadır. Bu maksatla kullanılan kolofanın içersine cüz'î bir miktarda terpen çözücülerini ilâve edilmektedir. Gerçekten önceleri bu maddeler katılmadan istihsal edilen sentetik kauçuğun evsafının yetersiz olduğu görülmüştür.

Kolofan, linoleum ve linoleum tipindeki döşeme örtülerinin imâlin-

de de kullanılmaktadır. Kolofanın buradaki rolü, linoleum imâlinde kullanılan jeleleşmiş yağı çözücü tesiri bulunması ve onu tekmi linoleum safihası içersinde mütesavi bir şekilde dağıtmasıdır. Bu sanayide rengin hususî büyük bir ehemmiyeti bulunmadığı için koyu renkli kolofan da bu maksatla kullanılabilir. .

Linoleum imâlinde evvelâ içersinde %20 nisbetinde kolofan, %80 nisbetinde sikatif ve az miktarda yağda çözülebilen kobalt, mangan ve kurşun tuzları bulunan bir karışım yapılır ve bunun içersinden 15 saat müddetle hava cereyanı geçirilir. Bu müddetin hitamında karışım lâstiğe benzeyen ve plâstikleşmiş bir madde haline inkılâp eder. Buna çimento da denilmektedir. Bu çimento linoleum safihalarının yapıştırıcı maddesi olarak kullanılır. Bu yapıştırıcı maddeye istenilen renk vermek üzere boya karıştırılır ve ayrıca üğütülmüş mantar yahutta odun talâşı ilâve edilir. Bunu müteakipte ağır merdanelerden geçirilerek safiha şekline getirilir. Bu safihalarda kalınlığına göre 1-10 hafta müddetle 65-95°C. temperatürdeki geniş kurutma dolaplarına asılarak kurutulur.

Kolofanın kuru olarak destillenmesi suretile elde edilen ve kolofan yağı denilen maddede lübrikant gres yağlarının elde edilmesinde kullanılır. Bu madde viskoz bir sıvı şeklinde olup reçine asitlerinden, çeşitli reçine asitlerinin dekarboksilasyonun mahsüllerinden ve nöytür pirolizis ürünlerinden tereküp etmektedir. Kolofan yağı ile yapılan lübrikant gres yağı, mineral yağı taktirben 50°C. gibi alçak bir temperatürde kolofan yağı ile karıştırmak ve yine bu karışımı kireç ve su müveccchesinde emulziyon haline getirmek suretile elde edilmektedir.

Kolofan ve türevlerinden çok çeşitli tiplerde yapıştırıcı maddelerde yapılmaktadır. Nitekim kolofan, kauçuk ve methyl abietate gibi plâstikleştirici bir maddenin terekübünden meydana gelen yapıştırıcı madde, çok mükemmel bir vasıftadır. Bu madde selofan, kâğıt, kumaş yahutta metal veraklarının yapıştırılmasında kullanılır.

Kolofan, kum zerrelere yekdiğerine tutunmasını, bağlanmasını temin etmek suretile model döküm kalıplarının hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Çelik döküm kalıplarının iç kısmında kullanılan kum ile modelin şekli verilmektedir. Kolofan, modelin yapıldığı kum zerrelere yekdiğerine bağlamak suretile ona gereken mükavemeti kazandırmaktadır. Bu maksatla çeşitli bağlayıcı maddeler kullanılmakta ise de bunlardan ençok revaç bulmuş olanı koyu renkli kolofandır. Bilhassa odun kolofanı bu maksat için çok elverişli bulunmaktadır.

Kolofanın %90 nı yukarıda belirtilen sahalarda kullanılmaktadır. Kolofan bunlardan başka daha az nisbette olmak üzere diğer çok çeşitli

maksatlar için de istimal edilmektedir. Bu meyanda yaylı sazların yaylarını reçinelemek için, derilerin bakımında, ayakkabı cilalarında, kayış ve kemerlerin yapıştırılmasında ve bakımında, mühür mumlarında, kunduracı mumlarında, dezenfektan ve enzektisit maddelerinin terki binde, şamdan mumlarının sertleştirilmesinde kolofan kullanılmaktadır.

Kolofan istimal edilmek suretile imâl ve ihzar edilen maddelerin kimyevî mahiyetlerinin açıklanması nisbetinde bu gibi özel kimyevî mahsüllere karşı olan talep miktarı da gittikçe artmaktadır. Eskiden kolofan herhangi bir tâdile uğratılmadan kullanılmakta ve bu sebeblede sarf yeri mahdud sahalara inhisar etmekte idi. Fakat özel maksatları karşılayacak kolofan türevleri ve mahsülleri belirli vasıflarıyla piyasaya arz edilip, istimalyeri bulalıberi kolofan müstesna bir önem kazanmış bulunmaktadır. Reçine üzerinde ilmi çalışmaları ile tanınmış bulunan Amerikanın Olustee, Florida bölgesinde kurulmuş bulunan reçine araştırma seksiyonu müntesipleri gerek kolofan ve gerekse terebantın yağında yeni yeni maddeler bulmak üzere hummalı bir faaliyet göstermektedirler. Kendi ifadelerine nazaran reçinecilik sanayiinin istikbali çok ümit verici görülmektedir.

Amerika reçine araştırmalarının önemli bir konusunu da terebantın yağı ve türevleri teşkil etmektedir. Bu bakımdan bu sahadaki çalışmaların umumî durumunu da gözden geçirmek faydalı olacaktır.

Bilindiği üzere terebantın yağı, uçucu bir yağ olup bazı çam türlerinin odunlarında bulunmakta yahutta bunlardan istihsal edilen terebantının destilasyonu suretile elde edilmektedir. Bu eterî yağda, umumî formülü $C_{10}H_{16}$ olan çeşitli terpenler bulunmaktadır. Buna göre her terpen molekülü 10 karbon ve 16 hidrojenden terekkiup etmektedir. Ancak bu 26 atomun bazı moleküllerde ayrı ayrı yerleşmiş ve dizilmiş şekilde bulunmaları sebebiyle terpenlerin açık formülleri de yekdiğerinden farklı görülmektedir.

Terebantın yağları istihsal edilmiş şekillerine göre yekdiğerinden farklı bulunmaları bakımından ayrı adlarla piyasaya arz edilmektedir. Buna göre terebantın yağı dikili gövdelerden elde edilen terebantından istihsal edilmiş ise buna «ağaç terebantın yağı,» reçineli odunların buharla destillenmesi yahut bir çözücü ile ekstraksiyonu tâbi tutulmasıyla elde ediliyorsa «buhar destilasyonu ile kazanılan odun terebantın yağı», şayet odunun kuru olarak ısıtılması suretile destillenmesi yoluyla istihsal edilmiş ise buna «odunun kuru takdiri suretiyle elde edilmiş odun terebantın yağı», yahutta sülfat metoduyla selüloz istihsalı sırasında meydana gelmiş olan tâli mahsüller meyanında elde ediliyorsa buna da «Sülfat odun terebantın yağı» denilmektedir.

Nazarı olarak $C_{10}H_{16}$ formülünde yüzlerce bileşik mevcut olmasına rağmen ancak bunlardan çok azı ticarî bir değeri haiz olmak üzere terebantın yağlarında bulunmaktadır. Meselâ bu meyanda α -Pinene, β -Pinene, Camphere, Δ^3 -Carene, dipenten ve terpinolen çok bilinen bileşiklerdir.

Muhtelif ağaç türlerinden elde edilen terebantın yağının bileşimleri ayrı ayrı olduğu gibi aynı ağaç türünden muhtelif zamanlarda elde edilen terebantın yağlarının bileşimleri de bazan değişik olabilmektedirler. Keza odunun su buharı ile destillenmesi suretiyle elde edilen terebantın yağının bileşimide bu maksatla kullanılan metod, teknik ve istihsal şartlarına göre değişik olabilmektedir. Bu böyle olmakla beraber sınıflandırmaya tâbi tutularak özel bir katagoriye konulmuş olan terebantın yağlarında zikredilen bu bileşim farkları çok cüz'îdir.

Petrolün tasfiyesi ameliyesi bir endüstri haline girmeden önce terebantın yağı, başlıca aydınlatmada kullanılan bir yakıt yağı vasfında idi. Halen ise bu madde daha ziyade bir çözücü olarak istimal edilmektedir. Keza bundan yarım asır önce terebantın yağı o zaman kullanılmakta olan ve bilinen çözücü maddeler arasında en üstün vasıfta olan makbul bir madde idi. Fakat kimya endüstrisinin gelişmesi ile paralel olarak bugün yüzden fazla çözücülerin elde edilmesi karşısında terebantın yağının yerini yeni maddeler almış bulunmaktadır. Bilhassa sentetik çözücülerin bulunuşu ve bunların önemli bir sanayi halini kazanışı terebantın yağı alış verişini bir hayli aksatmış bulunmaktadır. Nitekim petrolden ve kömür katranından elde edilen çözücüler gerek fiatlarının ucuzluğu ve gerekse çözücülük vasfının daha üstün bir durumda bulunması bakımından terebantın yağı ile rekabet halindedirler. Fakat buna rağmen terebantın yağı bilhassa boyacılık sanayiinde çözücü ve sulandırıcı olarak petrolden elde edilen çözücülere tercih edilmektedir. Kimyagerlerin aynı fikirde olmamalarına rağmen usta boyacılar bilhassa evlerin dış kısmı boyalarında terebantın yağı ile yapılmış boyaların daha dayanıklı ve fırçaya daha yatkın olduğuna inanmaktadırlar. Bu bakımdan boyacılar, terebantın yağını gerek çözücülük vasfı ve gerekse boyacılık tâbiri olarak kullanılan ıslatma ve sıvama kabiliyetleri bakımından menşei petrol olan çözücülere tercih etmektedirler.

Terebantın yağı, ötedenberi boya ve vernik imâlinde çözücü ve sulandırıcı bir madde olarak kullanılmış ve halende ençok istimal yeri de yine bu sahalar bulunmakta olmasına rağmen boya ve vernik sanayiinin büyük bir nisbette inkişafına ayak uyduramamaktadır. Nitekim bu sanayi mütetakkî bulunduğu memleketlerde koruyucu bir sath teşkil etmek üzere sürülen boyaların evsaf ve karakterleride eskiye nazaran de-

ğişmiş bulunduğundan bu maksatla daha ziyade yeni çözücüler ve bilhas-
sa petrolün tasfiyesi ile elde edilen maddeler kullanılmaktadır. Bu durum
ise terebantın yağının boyacılıkta kullanılan miktarı üzerinde azaltıcı bir
tesir meydana getirmiş bulunmaktadır.

Terebantının çözücü olarak kullanıldığı çok çeşitli diğer endüstri kol-
ları da mevcuttur. Meselâ balmumu ve benzeri mumları çözücü olarak
ayakkabı cilâlarında, mobilya ve döşeme cilâlarında, sıvı haldeki döşeme
ve otomobil cilâlarında, model mumlarında, resimcilikte kullanılan te-
beşir veya kömürden yapılmış yumuşak kalemlerin yapılmasında, ağaçla-
rın aşılınmalarını müteakip sürülen mumların hazırlanmasında kullanı-
lır. Terebantın yağı ayrıca seramikte renkli işlerin yapılmasında ve ca-
mın oyulması, taşa tutulması gibi ameliyeler sırasında kullanılan lubri-
can yağların hazırlanmasında istimal edilmektedir. Terebantın yağı az
bir miktarda olmak üzere tıbbî maksatlar için de kullanılmaktadır. Bu-
nun için terebantın yağı meselâ antiseptik madde olarak yalnız başına
yahutta dahilen veya haricen kullanılan ilâçların içersine katılmak sure-
tiyle istimal edilir. Birçok enzektisitler de, çözücü ve böcekleri öldürücü
hassaları dolayısı ile terebantın yağı ihtiva etmektedirler.

Terebantın yağının üzerinde durulacak önemli bir vasfıda bundan
çok değerli bazı kimyevî maddelerin yapılmasıdır. Gerçekten terebantın
yağının mensup bulunduğu kimyanın terpen grubu çok çeşitli kimyevî
maddelerin yapılmasında zengin bir kaynak teşkil etmektedirler. Filha-
kika terpenlerden yüzlerce türevlerin yapıldığı ve bu konuda binlerce
makalenin yayınlandığı görülmektedir. Kimyanın bu çok enteresan şubesi
üzerinde yapılmış olan çalışmalarla birçok Nobel mükâfatları kaza-
nılmış bulunmaktadır. Bunlardan biri ve en meşhuru terpen kimyası üze-
rindeki çalışmalarıyla tanınan OTTO WALLACH (1847-1931) dir.

Terpen kimyası üzerinde yapılan araştırmaların çoğu endüstriye bir
değer taşımaktan ziyade akademik bir önemi haiz bulunmaktadırlar. En-
düstride önem kazanmış ve terebantın yağı için çok değerli bir kullanım
yeri olarak tanınmış bulunan türevlerden birisi sentetik kâfuru olmuş-
tur. Bu maddenin başarılı bir şekilde elde edilmesi için birçok güçlükler-
in bertaraf edilmesi icap etmiştir. Nitekim meselâ Amerikada 1900 yılın-
da başlayan sentetik kâfuru istihsalâtı, terebantın yağının ucuz olması-
na rağmen randıman düşüklüğü dolayısıyla başarılı olmamıştır. Keza bi-
rinci cihan harbi sırasında da tabii kâfurunun pahalı bulunması dolayısı-
yla yapılan ikinci bir teşebbüs, harbi müteakip tabii kâfurunun ucuz-
laması ve Japonların monopolu altına geçmesi sebebiyle başarısızlıkla
neticelenmiş ve bu yöndeki faaliyete son vermek durumu hâsıl olmuştur.
1930 yılında yeniden bir teşebbüse geçilerek kâfuruyu Japon monopolun-

dan kurtarmak üzere gayretler sarfedilmiştir. Bu meyanda araştırmalara ve metodda ıslâh edici çalışmalara hız ve önem verilmiştir. Fakat bütün bu gayretlere rağmen sentetik kâfuru istihsali terebantın yağı ham maddesinin fiyatına uymak durumunda kalarak mütemadî bir alçalma ve yükselme göstermiş ve istihsale daha ziyade fiatın düşük bulunduğu devirlerde hız verilmiştir. Bu istikrarsız durum, araştırmalar maksadıyla ayırtılmak istenilen para miktarının arttırılmasında tereddütleri mucip olmuştur. Hernekadar endüstriyel araştırmalar teknik bakımdan yeni maddelerin geliştirilmesinin mümkün olduğunu göstermiş ise de bunun tatbikatını yapacak olan sanayici istihsal edeceği yeni maddelerin fiyatının da ham maddenin artan fiyatıyla mütenasip olarak yükseleceğini düşünerek piyasada her zaman tedariki mümkün olan madde ile rekabet imkânının mevcut olamayacağı endişesini izhar etmektedir.

Terebantın yağı ile kimyevî bir yakınlığı olan Isoprene maddesinden sentetik kauçuk istihsalinde aktüel bir çalışma konusu olmuştur. Isoprene maddesi kimyevî formülü C_5H_8 olmak suretiyle terebantın yağının kimyevî formülü olan $C_{10}H_{16}$ nın yarı molekülüne sahiptir. Bu madde kauçuk kuru olarak ısıtıldığı zaman meydana geldiği için ameliyeyi ters istikamete çevirmek suretiyle izoprene ni sun'î kauçuk haline koymak mümkün olabileceği düşünülmüş ve bu yönde çalışılmıştır. Bu maksat için lüzumlu olan isoprene maddesinin kazanılması bakımından terebantın yağı, tabii bir kaynak olarak telâkki edilerek bu maksada erişmek için de birçok denemelere girişilmiştir. Nitekim İkinci Cihan Harbi sırasında terebantın yağından isoprene ve isoprene'den de sentetik kauçuk istihsaline müteallik metodlar geliştirilerek başarı elde edilmiş ve iyi kalitedeki sentetik kauçuğun böylece elde edilmesi mümkün olmuştur. Fakat harbi müteakip yeniden serbest piyasanın vücut bulması dolayısıyla terebantın yağının fiyatı artmış ve bu sebeple terebantın yağından elde edilen isoprene onda bir nisbetinde ucuz tedarik edilen petrol ile rekabet edemeyecek bir duruma gelmiştir. Halen isoprene bu sebeple petrolden elde edilmekte ve ucuzluğu dolayısıyla petrolden elde edilen isoprene'nin tasfiyesinin, terebantın yağından elde edilen isoprene'nin tasfiyesinden çok daha zor olmasına rağmen bu maksat için petrol daha ziyade tercih edilmektedir.

Terpenlerin ihtiva ettikleri α -Pinene ile β -Pinene'in meydana getirdiği reaksiyonların mahsulü olan ve endüstrideki tatbikatı bakımından önemi bulunan bazı maddeler mevcut bulunmaktadır. β -Pinene kolaylıkla α -Pinene'e tahvil edilebilmekte ise de bunun aksi yani α -Pinene'in β -Pinene'e çevrilmesi mümkün değildir. Bu bakımdan α -Pinene'den yapılan herhangi bir maddenin de β -Pinene'den yapılması mümkündür.

Gerek α ve gerekse β - Pinene'den izomerizasyon yoluyla **dipentene** maddesi elde edilebilir. Bu maddenin çok çeşitli kullanım yerleri mevcuttur. Meselâ çözücü olarak yahut boyaların üzerinde zar teşkiline mâni olmak üzere, eskimiş kauçuğun yenileştirilmesi ameliyesinde yardımcı bir madde olarak dipentene kullanılır.

İzomerizasyonda daha da ileri gidilerek dipentene'den **terpinolene** ve bundanda **terpinene** elde edilir. Gerek terpinolene ve gerekse terpine çok elverişli çözücü oldukları gibi aktif kimyevî maddelerin vasfını da hâizdirler. Meselâ maleic anhydride, kükürt ve kükürt ihtiva eden bileşikler, fenoller, formaldehid, halogenler ve oksijenle reaksiyonlar yaparak kimya endüstrisi tatbikatında elverişli olan maddeler meydana getirirler. Meselâ maleic anhydride ile meydana getirdiği reaksiyon vernik reçinelerinde, matbaa mürekkeplerinde kullanılan ve ticarî mahiyette istihsal edilen asitlerin esasını teşkil eder.

Bundan başka bizzathi **dipentene** birçok kimyevî maddelerle birleşerek faydalı mahsüller meydana getirir. Meselâ fenol ile reaksiyon yaparak etyhl cellulose'm stabilize edilmesinde kullanılan metyhl phenol'un istihsalini mümkün kılar.

Keza dipentene'den dehidrogenasyon yoluyla **P - Cymene** denilen bir madde elde edilirki bu da gayet kuvvetli bir çözücüdür, aynı zamanda da birçok kimyevî reaksiyonları meydana getirebilecek vasıf ve kabiliyette dir. Nitekim bu madde diğer aromatik bileşiklerde olduğu gibi klorlandırılır, nitratlandırılır, sülfonlandırılır ve okside edilebilir. Bunlardan klorlandırılmış P - Cymene, odun emprenye maddesi ve enzehtisit olarak kullanılır. Sülfonlandırılmış P - Cymene ise **thymol** maddesini verirki bu da eczacılıkta menthol istihsaline yarar. Nitratlandırılmış P - Cymene, nitrocymene'i ve böylece amine'leri teşkil ederki bu da boyacılıkta ve bir de yakıt içersine katılarak motörlerin çarpma ve vurma suretiyle ses çıkarmalarına mâni olucu maddelerin imâlinde kullanılır.

P - Cymene'in hava ile oksidasyonu suretiyle bundan bir seri entere san bileşimler elde edilmektedir. Meselâ bunlardan **Cumic acid** maddesi benzoic acide'e benzemekte olup birçok kullanım yerlerinde bunun yerine kâim olur.

Diğer bir oksidasyon mahsulü de **terephthalic acid** olup plâstikleştirici madde ve koruyucu vir satth teşkilinde kullanılan reçinelerin elde edilmesinde kullanılır. Bu asidin bilhassa büyük miktarda istimal yeri bulunduğu saha İngiliz mamulâtı olan terylene namiyle maruf sentetik lif istihsalidir.

P - Cymene'in değişik bir şartla oksitlenmesile elde edilen diğer bir maddede **dimethyl tolyl carbinol** ile **methyl acetophenone** dır. Bunlardan carbinol bir alkol olup çözücü olarak kullanılmaktadır. Bu alkol aynı zamanda mutedil bir dezenfektandır ve hoş kokulu bir maddedir.

P - Cymene'in oksidasyonu ile dimethyl tolyl carbinol'un elde edilmesi sırasında methyl acetophenone meydana gelirken bu da sabunların kokulandırılmasında kullanılır.

α - Pinene'in 450°C. gibi yüksek temperatur müvacehesinde ısıtılması neticesinde bir izomerizasyon mahsulü olarak **alloocimene** maddesi meydana gelir. Bu bileşimin kimya bakımından özel ve enteresan bir durumu mevcuttur. Zira molekülünde mevcut üç çifte bağ benzol halkası şeklinde değil açık bir zincire bağlı olarak tekli bağları takip etmek üzere dizilmişlerdir. Alloocimene den çeşitli reçineler, çözücüler ve parfüm preparatları yapılmaktadır.

α - Pinene'in diğer bir izomerizasyon mahsulüde **camphene** dir. Bu madde istihlâki ile mütenasip olmak üzere bol miktarda istihsal edilmektedir. Böylece elde edilen camphene doğrudan doğruya kullanılmayıp bundan sentetik kâfuru elde edilmek yahutta klorlandırılmış camphene haline kalbedilmek suretiyle değerlendirilmektedir. Klorlandırılmış camphene bilhassa ziraî enzektisit olarak pamuk zararlılarına karşı kullanılmaktadır. Yahutta kompleks thiocyno acetate haline kalbedilerek evlerde ve hayvanlara musallat olan böceklerle mücadele işlerinde istimal yeri bulur.

α - Pinene hidratlaştırılarak α - **terpineol** elde edilir. Bu madde isleylek kokusunu andırdığı için - sabunların kokulandırılmasında, ayrıca alkolün denatüre edilmesinde yahut dezenfekten olarak veya kazein veya hayvanî tutkalı bozulmadan koruyabilmeyi sağlamak maksadıyla kullanılır.

Buraya kadar sayılanların dışında olarak α - Pinene'den istihsal edilen sentetik çam yağı terpene hydrate, terpene ether ve sülfürleştirilmiş bileşimler gibi maddeler, tekstil sanayiinde, madencilik ve eczacılıkta çeşitli şekillerde istimal edilmektedir.

β - **Pinene**'den kimyasal yünden faydalanmaya son zamanlarda başlanmış bulunmaktadır. Yukarıda söylendiği gibi β - Pinene, α - Pinene'e çevrilebilir. Bu bakımdan α - Pinene'den elde edilen her madde β - Pinene dende istihsal edilebilir. Bu maddenin polimerizasyonu ile elde edilen yüksek erime noktalarına sahip olan hidrokarbon reçinesi geniş mikyasta endüstride tatbikat sahası bulmaktadır. Bu madde bu basfıla muhtemelen tereblntin yağına enbaşta gelen bir kullanım yeri açmış olacaktır.

β - Pinene, **myrcene** maddesi haline de kalbedilebilmektedir. Bu maddeden polimerizasyon yoluyla sentetik kauçuk elde etmek mümkündür. β - Pinene'in formaldehid ile reaksiyona tâbi tutulması neticesi olarak Nopol denilen bir alkol elde edilmektedir. Bu maddeden çözücü olarak faydalanılmakta ve ayrıca plâstikleştirici madde hazırlanmakta ve çok çeşitli yeni terpen türevleri yapılmaktadır.

β - Pinene'den elde edilen tanınmış bir madde de bunun karbon tetra klörür ile basit bir şekilde muamelesi neticesinde elde edilen ve **7-trichlorometyhl-8-chloro- Δ^1 -p-menthene** adı verilen bileşimdir. Bu madde çözücü ve birde ateş söndürücü olarak çok kullanılır.

Yukarıda ana hatlarıyla belirtilmiş bulunan kolofan ve terebantın yağı ve bunların türevleri üzerinde Amerikada yapılmakta olan araştırmalar, sistemli bir şekilde çalışan bir teşkilât tarafından sevk ve idare edilmektedir. Bu mevzudaki çalışma araştırmalarıyla tanınan istasyonlardan birisi Florida bölgesindeki Olustee de çam ormanlarının ortasında kurulmuş bulunan «Naval Stores Station of the Southern Utilization Branch of Agricultural Research Service» müessesesidir. Bu araştırma istasyonundaki 21 seçkin ilim adamı terebantın ve bunun bileşikleri üzerinde araştırmalar yapmakta ve çalışmalarını bilhassa bu ham maddenin en iyi bir şekilde değerlendirilmesi mevzuu üzerine teksif etmektedirler. Bu istasyonda modern araştırmaların gerektirdiği her çeşit âlet ve teçhizat bulunmaktadır. Bu sayede ötedenberi tanınan ve maddenin hüviyetini tam mânasıyla açıklamak bakımından yeterliği bulunmayan destilâsyon, kristalizasyon, ekstraksiyon gibi klâsik metodların yerine âletlerin yardımıyla yeni ve seri metodlar ikâme edilmiş ve böylece terebantından yeni yeni maddelerin tecrit edilerek etüd edilmesi mümkün kılınmıştır. Meselâ kromotografik araştırmalar sayesinde reçinenin içersinde bulunan ve bugüne kadar malûm olmıyan maddeler bulunmuştur. Meselâ palustric acid bu metod yardımıyla keşfedilmiştir. Keza terebantın yağının ihtiva ettiği çeşitli kimyevî maddelerde bu metod sayesinde tecrit edilebilmiştir. Bu istasyonda kullanılan modern âletlerden birisi de infrared spectrophotometer dir. Bu âlet yardımıyla kolofan, terebantın yağı veya bunların türevlerine ait alınan küçük bir nümune, âletin özel ıskalası üzerine konulup infrared şuaına arzedildiği takdirde ışık, nümunenin özelliğine göre absorbe edilmekte ve makine kendiliğinden bu durumu kâğıt üzerine otomatik olarak kaydetmektedir. Böylece bir bileşime ait bulunan bileşikler bir dakika gibi kısa bir müddet içersinde teşhis edilebildiği gibi herhangi bir kimyevî reaksiyondan meydana gelen değişmelerde derhal tanınabilmektedir. Bu âletlerden başka analiz metodlarında daima kullanılmakta olan Ultraviolet spectrometer, hassas refractometer ve polarimeter gibi âletlerde mevcut bulunmaktadır.

Bu teçhizat ve malzeme sayesinde yapılan araştırmalarla bir taraftan yeni maddeler keşfedilirken diğer taraftan da reçinenin endüstri alanında çeşitlik şekillerde kullanılışı sırasında rastlanması muhtemel şekiller ve problematik hususlar açıklanmakta ve böylece tatbikat için lüzumlu bilgi hazırlanmaktadır.

Araştırma istasyonunda bu hususa müteallik tetkik edilen konulardan birisi meselâ kolofanın artan temperatur müvacehesindeki durumunun incelenmesi olmuştur. Gerçekten Amerikada istihsal edilen kolofanın takriben yarısının endüstride 200-300°C. dereceler arasında bir ısıtma ameliyesine tâbi tutularak bundan çeşitli türevler elde edilmek suretiyle kullanıldığı anlaşılmaktadır. Isıtma ameliyesinin devamı müddetince kolofanın bünyesinde vukua gelen her safhadaki tahavvülâtı ait özelliklerin tesbiti hususu endüstride müşkülât doğuran bir durum teşkil etmektedir. Bu bakımdan kolofanın ısıtma ameliyesinin çeşitli safhalarına ait bir bilginin verilmesi ile bu maddenin başka maddelerle muamele edilmesi suretile türevlerini istihsal eden endüstriye önemli bir yardım sağlanmış bulunmaktadır.

Bu reçine Araştırma Enstitüsününün çalışma mevzularından birini de terebantın yağından sentetik lübrikantların istihsali teşkil etmiş bulunmaktadır. Kimya diliyle adı Pinic asit ester'i denilen bu madde terebantın yağının içersinde çok miktarda bulunan alpha-pinene'in uygun bir oksitleyici madde ile muamele edilmesi ve meydana gelen asidin de yüksek kaynama derecelerine sahip olan bir alkolle esterleştirilmesi suretile istihsal edilmektedir. Yapılan denemeler sonunda verilen raporlara göre bu lübrikant maddenin turbo-jet makinelerinde meydana gelen 260°C. derece gibi yüksek temperaturler müvacehesinde stabil durumunu, -54°C. derecede de sıvı halini muhafaza ettiği anlaşılmaktadır.

Pinic acid ester ayrıca plâstik endüstrisinde plâstikleştirici ve yumuşatıcı hassası dolayısıyla kullanılmaktadır. Mamafi maddenin bu maksatla kullanılması henüz ekonomik bir safhaya girmemiş olup araştırmalara devam edildiği anlaşılmaktadır.

Reçine araştırma istasyonununun müsbet çalışmaları neticesi olarak bulunan ve endüstride kullanılan diğer kimyevî bileşimler arasında Maleopimaric acid, yeni metal rezinatlar, Pinane hydroperoxide, Menthan hydroperoxide gibi maddeler bulunmaktadır.

Bunlardan Maleopimaric acid terebantından istihsal edilmekte ve boyacılıkta, matbaa mürekkeplerinin imâlinde, plâstikleştirici maddeler meyanında istimal yeri bulmaktadır. Ayrıca bir fabrikatör de Maleopimaric acid'i fotoğrafcılıkta developman işlerinde kullanmak suretile bu mad-

de için önemli bir kullanım sahası daha sağlamış bulunmaktadır. Metal rezinatlar ise boya, vernik ve matbaa mürekkeplerinin imâlinde ve bir de milli savunmada alev cihazlarında istimal edilen maddelerin ihzarında kullanılmaktadır.

Pinane hydroperoxide, her çeit terebantın yağından ekonomik bir şekilde ve kolaylıkla istihsal edilebilen bu madde bilhassa reaksiyonu hızlandırıcı bir katalizator olarak soğuk kauçuk istihsalinde istimal edilmektedir.

Mentane hydroperoxide de keza katalizator olarak kullanılmaktadır. Bu madde gerek dikili gövdelerden elde edilen terebantın yağından ve gerekse odunun su buharı ile destilasyona tâbi tutulması suretile kazanılan odun terebantın yağından istihsal edilebilmektedir.

Olustee reçine araştırma istasyonunda, reçinenin destilasyonuna ait metodların islahı yolunda da çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Eski metoda göre doğrudan doğruya ateşle ısıtılmak suretile destillenen reçineden elde edilen kolofan, koyu renkli ve düşük kaliteli bulunmakta idi. Keza terebantın yağı da ekseriyetle destilasyon sırasında sıçırarak geçmiş bulunan ve maddenin asiditesini yükseltmek suretile kalitesini düşürmeye sebep olan terebantın ve reçine yağı zerrecelerini ihtiva etmekte idi. Bahis konusu mahzurları bertaraf edici tertibat bir örnek destilasyon cihazı tesis edilmek suretile bu istasyonda irae edilmiş bulunmaktadır. Bu tesis meyânında bilhassa terebantının temizlenmesine ait tertibat endüstride Olustee metodu adı verilmek suretile tanınmış ve şöhret bulmuştur. Bu tertibat sayesinde elde edilen kolofan mahsulünün rengi eski metolla elde edilen kolofanın rengine nazaran çok daha açık sarı renklidir. Bu durum, şüphesizki mahsulün kalite üstünlüğü dolayısıyla, kolofanın daha yüksek bir gelir sağlamasını mümkün kılmış bulunmaktadır.

Islâh edilmiş bulunan bu yeni tesisat sayesinde keza yüksek kaliteli terebantın yağı da elde edilebilmektedir. Bu maksatla destilasyon kazanıyla kondensatör arasına konulan bir tertibat yardımıyla elde edilen terebantın yağının uzun müddet depolanması sırasında asiditesi yükselmemekte, rengi bozulmamakta ve böylece terebantın yağı kaybı önlenmiş bulunmaktadır. Bu yeni destilasyon tesisi atmosfer basıncı altında devamlı olarak işliyebilmekte ve buhar sarfiyatı da eski metoda nazaran yarı yarıya az bulunmaktadır. Keza uygun kontrol âletleri ile teçhiz edilmiş bulunan bu cihazın idaresi de az işi icabettirecek derecede kolay bulunmaktadır.