

**ALDEHIDI**, organski spojevi koji sadržavaju grupu  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$  izravno vezanu za drugi atom ugljika. Zajednička im je formula dakle  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ , gdje je R vodik ili bilo kakva alifatska ili ciklička organska grupa.

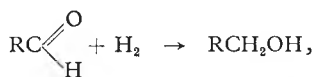
**Nomenklatura, značaj, nalazišta.** Klasu organskih spojeva koji se nazivaju aldehidi otkrio je u prvoj polovici XIX st. njemački kemičar Justus Liebig. On im je dao i ime koje podsjeća na njihovo podrijetlo, tj. da su to *al*(koholi) *dehid*(rogegnirani). Nazivaju se na dva načina: imenu ili korijenu latinskog imena odgovarajuće kiseline dodaje se »aldehid«, npr. mravlji aldehid, derivat mravlje kiseline (acidum formicum) = formaldehid; octeni aldehid = acetaldehid, propionski aldehid = propionaldehid itd.; ili se, prema ženevskoj nomenklaturi, imenu temeljnog ugljikovodika dodaje »al«, pri čemu se, ako je potrebno, brojkom označuje na koji je ugljikov atom vezana grupa COH: metanal (= formaldehid), etanal (acetaldehid), buten-2-al-1 (krotonaldehid) itd. Neki aldehidi imaju trivijalna (nesistematska) imena. U novije vrijeme ta se imena modificiraju tako da završavaju na -al; npr. mjesto furfural kaže se furfural itd.

Značaj aldehida u industriji postaje posljednjih godina sve veći. Novijim sintetskim, pretežno katalitičkim metodama dobivaju se oni u sve većim količinama i sve većem broju. Oni se samo rijetko direktno upotrebljavaju kao takvi, već nalaze svoje mjesto u brojnim sintezama za dobivanje otapala, plastičnih masa, omekšivača, boja itd.

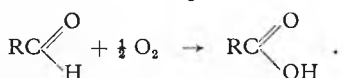
U prirodi se aldehidi nalaze dosta često, ali samo u malim količinama, npr. u raznim eteričnim uljima. Aldehidna grupa nalazi se i u šećerima (aldozama) u obliku poluacetalata.

**Fizikalna i kemijska svojstva.** Formaldehid je plinovit; aldehidi od  $C_2$  do  $\sim C_{12}$  su tekućine, viši su čvrste tvari. Niži a. imaju oštar miris i draže sluzokožu. S porastom ugljikova lanca postaje miris sve blaži i ugodniji; viši a. su tražene mirisne tvari, a najviši su praktički bez mirisa. Niži su a. topljivi u vodi (do  $C_3$ ), svi se dobro tope u većini organskih otapala.

Aldehidi pripadaju među najreaktivnije organske spojeve. Redukcijom, obično katalitičkim hidrogeniranjem, prelaze u alkohole:



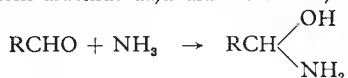
a oksidirani molekularnim kisikom prelaze u karbonske kiseline



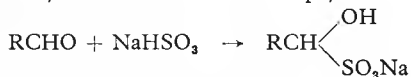
Međuprodukti te oksidacije jesu perokiseline  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RC} \\ \diagup \\ \text{O—O—H} \end{array}$  i kiselinski anhidridi  $(\text{RCO})_2\text{O}$ .

Poznate su brojne adicione reakcije aldehida, od kojih se navode neke važnije:

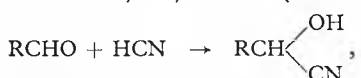
S amonijakom aldehidi daju aldehid-amonijak



S bisulfitima daju kristalinične adicione spojeve

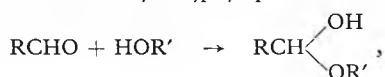


Sa cijanovodikom nastaju cijanhidri (hidroksinitrili)

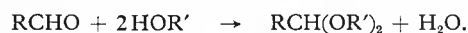


koji dehidracijom lako prelaze u nezasićene nitrile.

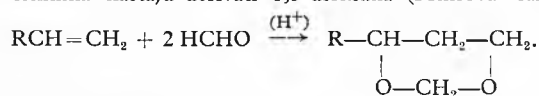
S alkoholima nastaju najprije poluacetalati:



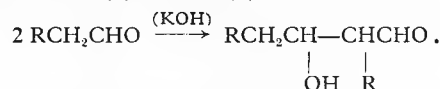
a onda acetalati:



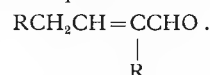
S olefinima nastaju derivati 1,3-dioksana (Prinsova reakcija):



Oni aldehidi koji imaju slobodni vodik u  $\alpha$ -položaju (tj. vodikov atom na ugljikovu atomu u susjedstvu aldehidne grupe) reaguju u lužnatom mediju tako da se dvije molekule povežu u *aldole* (aldolska kondenzacija, aldolizacija)



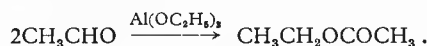
Aldoli gubitkom vode lako prelaze u nezasićene aldehide



Mnogi se aldehidi, prvenstveno aromatski (npr. benzaldehid i furfural, a također formaldehid), lužinama disproporcioniraju u alkohol i kiselinu (oksidoredukcija, Cannizzarova reakcija):

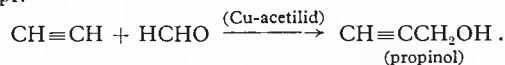


S aluminijevim alkoksidima nastaju esteri, npr. etilacetat iz etanala (Tiščenkova reakcija):

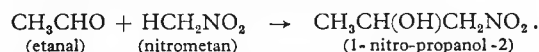


S kiselinama kao katalizatorima lako nastaju razni polimerni aldehidi.

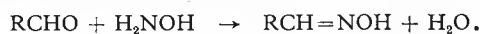
S acetilnom daju aldehidi (i ketoni) acetilenske alkohole *in-ole*, npr.



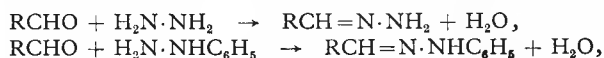
S nitroparafinima nastaju nitroalkoholi, npr.:



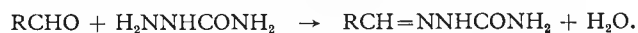
S hidroksilaminom nastaju oksimi:



S hidrazinom (odn. fenilhidrazinom) aldehidi daju hidrazone (odn. fenilhidrazone):



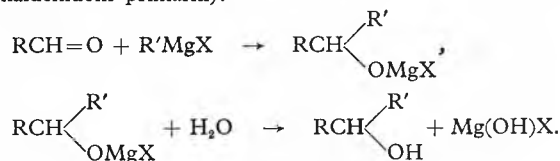
a sa semikarbazidom nastaju semikarbazoni:



S kiselinama koje imaju slobodne  $\alpha$ -vodike aldehidi se kondenziraju dajući nezasićene kiseline. Ta se reakcija zove Perkinova sinteza i zbiva se u prisutnosti kiselinskih anhidrida; npr. benzaldehid i natrijev acetat daju natrijevu sol cimetne kiseline:



S Grignardovim reagentima nastaju sekundarni alkoholi (s formaldehidom primarni):



U tim formulama X označuje halogen.

**Analitičko dokazivanje.** Kvalitativno se a. obično dokazuju fuksumporastom kiselinom. Ako se otopina koja sadržava aldehide doda otopini fuksinata prethodno odbojadisanom uvođenjem sumpornog dioksida, nastaje crvena do ljubičasta boja. Za kvantitativno određivanje služi obično volumetrijska titracija solne kiseline koja se oslobađa kad aldehid reagira s hidroksilamin-hidroksidom:



(indikator bromfenol-plava). Za identifikaciju prevode se aldehidi u oksime, fenilhidrazone, dinitrofenilhidrazone, semikarbazone i spojeve s dimedonom, koji su redovito kristalizirani spojevi karakteristična tališta.

**Metode dobivanja.** Za dobivanje aldehida upotrebljava se u industriji i u laboratoriju više metoda. Koja će se od njih u danom slučaju primijeniti, zavisi od pristupačnosti i cijeni pojedinih sirovina. Najvažnije su metode za dobivanje aldehida:

*Dehidrogeniranje alkohola.* Prevođenjem para primarnih alkohola preko bakra, dobivenog redukcijom iz oksida, odnosno preko tzv. Raney-bakra, nastaju aldehidi:



Reakcija se odvija na  $\sim 300^\circ$  i endotermna je sa  $\sim 15$  do 20 kcal/mol, već prema alkoholu. Više se temperature ne smiju upotrijebiti jer dolazi do raspada stvorenog aldehida prema jednadžbi:



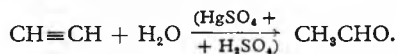
Konverzija nije nikad potpuna. Od etanola se dobiva oko 50% aldehida, a neproreagirani alkohol vraća se u reakciju. Za dobivanje formaldehida ta metoda nije upotrebljiva, jer se nad spomenutim katalizatorima on u potpunosti raspada u  $H_2$  i CO.

*Oksidacija alkohola s pomoću uzduha:*



Reakcija se ubrzava raznim katalizatorima kao što su npr. bakar ili, bolje, srebro u duktilnoj formi (mrežice ili zrnca) na  $\sim 500^\circ$ , ili oksidi molibdena i željeza na  $\sim 350^\circ$ . Za dobivanje formaldehida iz metanola oksidacija je jedina upotrebljiva metoda. Reakcija je egzotermna sa  $\sim 38$  kcal/mol. Oksidacija s pomoću bikromata upotrebljava se samo izuzetno u laboratoriju, isto tako i oksidacija s pomoću dušične kiseline, npr. za dobivanje glioksala.

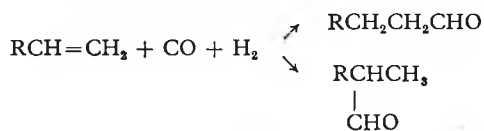
*Hidratacija acetilena.* Ovom se metodom dobiva samo acetaldehid iz acetilena, jer drugi alkinii nisu tehnički pristupačni. Reakcija se zbiva prema jednadžbi



*Hidroliza alkilviniletera.* Iz acetilena i metanola dobiva se u dobrom iskorišćenju metilvinileter, koji hidrolizom daje acetaldehid i metanol (sinteza prema Reppeu):



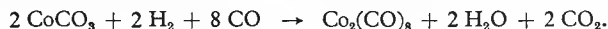
*Oksosinteza.* Oko 1940 opazio je njemački kemičar O. Roelen da u prisutnosti kobaltnog katalizatora dolazi do reakcije između olefina, ugljičnog monoksida i vodika prema općoj shemi



uz stvaranje aldehida. Iz početka se mislilo da pored aldehida nastaju i ketoni (tj. općenito »okso«-spojevi), stoga je ta sinteza dobila preširoki naziv *oksosinteza*. Danas se ona radeje i ispravnije naziva *aldehid-sinteza* ili *hidroformilacija*. Iz etilena se dobiva tom sintezom jedinstveni produkt — propanal, a ostali, nesimetrični olefini daju dva izomera. Propilen daje npr. smjesu butanala i 2-metilpropanala (izobutiraldehida). Kasniji je studij te reakcije pokazao da stvarni katalizator nije sam metalni kobalt, već spoj kobalta i ugljičnog monoksida, dikobaltoktakarbonil  $Co_2(CO)_8$  (monomerni  $Co(CO)_4$  zbog elektronske konfiguracije kobalta ne postoji). Dikobaltoktakarbonil pripravlja se ili iz fino razdijeljenog metalnog kobalta ili iz kobaltnih soli. Prema prvom načinu na suspenziju se kobalta (u obliku tzv. Raney-kobalta ili kobalta dobivenog redukcijom iz oksida) u organskom otapalu (benzenu, eteru i sl.) uvodi ugljični monoksid pod pritiskom od 40 at. više na temperaturi od  $\sim 125\text{--}160^\circ$ . Uvodi li se smjesa  $CO + H_2$ , nastaje pored  $Co_2(CO)_8$  još i kobalt-hidrokarbonil  $HCo(CO)_4$ , koji je također aktivan katalizator u toj sintezi. Budući da su ti karbonili kobalta topljivi u organskim otapalima, radi se tu o slučaju homogene katalize.

Kad se za pripremu karbonila upotrebljavaju kobaltne soli (karbonati, naftenati), treba primijeniti nešto više temperature;

radi li se iznad  $150^\circ$  i pod  $\sim 200$  at, može se upotrijebiti gotovo svaka kobaltna sol. Nastajanje dikobaltoktakarbonila iz kobaltova karbonata može se prikazati ovom jednadžbom

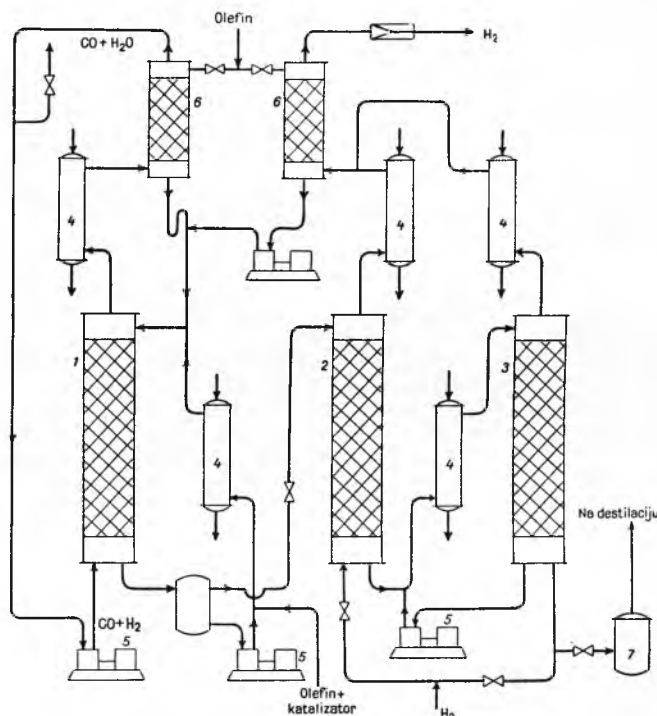


Ta se reakcija može provesti laboratorijski u autoklavu u koji se stavi kobaltov karbonat i petroleter pa se u nj uvodi uz miješanje  $H_2 + CO$  na  $150\text{--}160^\circ$  i pod 200 at. Nastali dikobaltoktakarbonil daje tamno obojenu otopinu.

Dikobaltoktakarbonil se pod atmosferskim pritiskom već na  $53^\circ$  rastvara u metalni kobalt i ugljični monoksid. Pod povišenim pritiskom on je stabilan i na višim temperaturama; temperatura rastvaranja zavisi od pritiska.

Termodinamika ukazuje na to da je aldehidsinteza favorizirana niskim temperaturama. Reakcija  $C_2H_4 + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CHO$  je egzotermna,  $\Delta H = -34\,800$  kcal/mol, a promjena slobodne energije dana je izrazom  $\Delta G = -34\,800 + 58,1 T$ , odakle se izračunava da je na  $500^\circ K (= 227^\circ C)$ , dakle na temperaturi nešto višoj od one koja se upotrebljava u praksi, ravnotežna konstanta  $K_p = 324$ . S višim aldehidima reakcija je manje egzotermna te iskorišćenje s porastom temperature naglje opada nego u slučaju etilena.

Kao ilustracija jednog od mogućih načina tehničke izvedbe aldehidsinteze prikazano je na slici 1 postrojenje u kojem se jedan tekući olefin, recimo hepten (dobiven iz propilena i butilena) konvertira u odgovarajući aldehid, koji se odmah hidrogenira u alkohol; iz heptena se dakle dobiva smjesa oktanola.



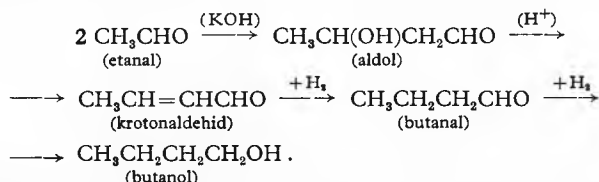
Sl. 1. Oksosinteza. 1 reaktor za oksosintezu, 2 toranj za dekokaltiranje, 3 reaktor za hidrogeniranje, 4 hladila, 5 pumpe, 6 tornjevi za apsorpciju  $Co_2(CO)_8$ , 7 rezervoar sirovog alkohola

Olefin, u kojem je otopljen kobaltni naftenat, pumpa se na vrh reaktora 1; u njemu on teče protustrujno prema sinteznom plinu ( $CO + H_2$ ), koji ulazi odozdo. Toranj 1 napunjen je zrcima plovućca na kojemu je istaloženo nešto kobalta. Jedan dio toga kobalta prelazi za vrijeme reakcije u karbonil te u otopljenju formi sa stvorenim aldehidom odlazi iz reaktora 1; taj se gubitak nadoknađuje kobaltovim naftenatom što ga donosi olefin. Velik se dio sirova aldehida pumpom hladila vraća na vrh reaktora 1, da bi se odvela reakciona toplina. Neproreagirani plinovi najprije se ispiru olefinom od kobaltoga karbonila i potom vraćaju pumpom u reaktor 1. Olefin koji je služio za ispiranje kobaltoga karbonila ulazi također u reaktor 1. U tornju 2 vrši se dekokaltiranje, tj. razlaganje kobaltoga karbonila koji je ostao otopljen u aldehidu u metalni kobalt i ugljični monoksid. To se vrši tri-

ranjem vodikom pod  $\sim 200$  at i na  $120\text{--}150^\circ$ . Metalni se kobalt taloži na punjenju tornja 2, a vodik (s nešto CO) koji napušta toranj 2 ispire se olefinom analogno kao i prije. Tekućina koja napušta toranj 2 vodi se na hidrogeniranje u reaktor 3, gdje se uz novi katalizator, obično bakreni kromit, aldehidi hidrogeniraju u alkohole, koji se vode u rezervoar 7, a odatle na čišćenje rektifikacijom.

Oksosinteza ima najveće praktičko značenje u proizvodnji alkohola iz olefina dobivenih pri krekovanju nafte. Ti se alkoholi upotrebljavaju za sintezu estera koji služe kao otapala, omekšivači itd. Cijeni se da je proizvodnja oksalkohola u USA 1957 iznosila oko 40 kt.

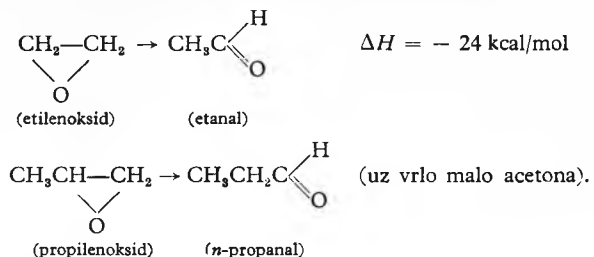
**Aldolizacija.** S pomoću aldolizacije, dehidratacije aldola i selektivnog hidrogeniranja nastalih nezasićenih aldehida dobivaju se aldehidi s dvostrukim brojem C-atoma. Iz acetaldehida se tako veleindustrijski dobiva butanal (i butanol) ovim reakcijama:



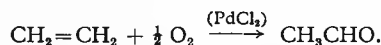
Iz butanala se ponovnom aldolizacijom (uz dehidrataciju) dobiva 2-etilheksen-2-al-1,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHO}$ , koji se hidrogeniranjem prevodi u zasićeni alkohol 2-etilheksanol.

Ime *aldol* sastavljeno je od »ald« i »ol«, kako bi se naznačilo da se u istoj molekuli nalaze aldehidna i alkoholna skupina. Aldolizacija se katalizira alkalijama, a budući da je to egzotermna reakcija, treba se pobrinuti za dobro odvođenje reakcione topline.

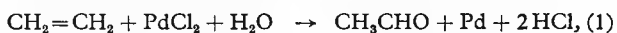
**Izomerizacija epoksida.** Prevođenjem para 1,2-epoksida preko  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na  $\sim 200^\circ$  dobivaju se odgovarajući aldehidi (Ipatjev):



**Oksidacija etilena.** Uvođenjem smjese uzduha i etilena u vodenu otopinu paladijeva klorida dobiva se s iskorišćenjem od 85% acetaldehid:

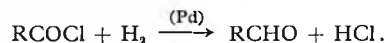


Reakcija se zbiva preko ovih međustupnjeva:



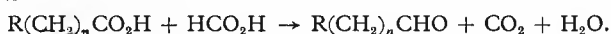
Reakcija (2) ubrzava se dodatkom bakrenih soli. Iz propilena se na isti način dobiva aceton, a ne propanal.

**Hidrogeniranje kiselinskih klorida** (Rosenmund) uz paladijski katalizator daje aldehide:



Po toj se reakciji pripravlja viši aldehidi iz odgovarajućih kiselina, koje se prethodno prevedu u kloride.

**Destilacija Ca-formijata i Ca-soli viših masnih kiselina** može imati neku važnost za laboratorijske svrhe. Mjesto da se suho destilira smjesa kalcijevih soli, može se reakcija provesti i katalitički, prevođenjem para više masne kiseline i mravlje kiseline preko MnO:



**Oksidacija nižih ugljikovodika.** Pri oksidaciji plinovitih alifatskih ugljikovodika (najbolje butana) uzduhom dobiva se smjesa nižih aldehida i alkohola. Glavni su produkti formaldehid, acetaldehid i metanol.

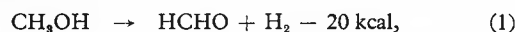
## INDUSTRIJSKI VAŽNIJI ALDEHIDI, DOBIVANJE I UPOTREBA

### Zasićeni aldehidi

**Formaldehid**, metanal, HCHO, najjednostavniji je alifatski aldehid. Prvi ga je dobio Butlerov 1859 hidrolizom metilendiacetata, a 1868 pripremio ga je A. W. Hofmann katalitički, oksidirajući metanol uzduhom nad platinom. Kasnije su kao katalizatori za tu svrhu predloženi bakar (Loew 1886), srebro (Blank 1910), zatim smjesa oksida željeza i molibdena (Adkins i Peterson 1931). Čisti formaldehid je plin, t. t.  $-118^\circ$ , t. k.  $-19,2^\circ$ , lako se polimerizira u čvrsti polimer, polioksimetilen, zvan i *paraformaldehid*. Formaldehid se lako otapa u vodi, s kojom stvara monohidrat *metilenglikol*  $\text{CH}_2(\text{OH})_2$ , kao i polioksimetilenglikole. Vodena otopina formaldehida, unatoč njegovoj hidrataciji, reagira kao aldehid. U trgovinu dolazi obično kao 37% tna vodena otopina, stabilizirana dodatkom 6--15% metanola protiv izlučivanja polimera (*formalin*). U industriji se upotrebljava i 30% tna vodena otopina formaldehida, kojoj su potrebne samo vrlo male količine metanola za stabilizaciju. Koncentracijom vodenih otopina formaldehida u vakuumu dobiva se čvrsti paraformaldehid.

Industrijski se formaldehid proizvodi ponajviše katalitičkom oksidacijom metanola, a kao katalizator upotrebljava se srebro (u obliku mrežica ili zrnaca) ili — rjeđe — smjesa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MoO}_3$ .

**Proces sa srebrnim katalizatorom.** Kad se upotrebljava srebro kao katalizator, dolazi paralelno do dehidrogeniranja i do oksidacije metanola:



i to tako da se stvarni proces sastoji po prilici od 45% dehidrogeniranja (1) i 55% oksidacije (2), te je prema tome slabo egzoterman. Obično se metanol ispari i pomiješa sa zrakom u takvu omjeru da se dobije smjesa koja sadržava iznad 30, pa sve do 50% vol. metanola. Važno je da ta smjesa bude izvan granica eksplozivnosti, koje su na  $300^\circ$  približno 10 i 30% vol. metanola. Stehiometrijska smjesa prema (1) sadržavala bi oko 29% vol. metanola. Smjesa metanol-uzduh dolazi s temperaturom od  $\sim 80^\circ$  na katalizator, koji se prethodno zagrije na  $\sim 600^\circ$ , a potom se toplinom reakcije sam održava na toj temperaturi. Po izlasku iz reaktora plinovi se ohlade, i pošto se protustrujno iz njih vodom isperu formaldehid i metanol, puštaju se u atmosferu. Isprani plinovi sadržavaju 18--20% vodika i manje od 1% kisika. Dobivena vodena otopina formaldehida i metanola vodi se obično na rektifikaciju, gdje se odstrani višak metanola. To odjeljivanje metanola moguće je zbog toga što vodene otopine formaldehida sve do 40% formaldehida imaju tačku ključanja od  $\sim 100^\circ$ , a metanol  $64,7^\circ$ . Pri tom postupku jedan dio reakcione topline ostaje u reakcionim produktima a drugi se odvodi na okolni uzduh preko zidova reaktora. Promjer reaktora stoga ne može biti veći od 10--15 cm, te u pogonima velikog kapaciteta ima i do stotinjak malih jedinica. Da bi se moglo raditi s katalitičkim konvertorima većeg kapaciteta, potrebno je povećati toplinski kapacitet reaktanta. To je bilo primijenjeno u jednom postupku u Njemačkoj, gdje se oksidaciji podvrgavala smjesa metanol-voda u omjeru 55 : 45, a katalitička komora imala je oko 1 m u promjeru. Odvođenje reakcione topline kroz zidove reaktora tu je dakle beznačajno. Iskorišćenja su oko 85%.

**Proces s oksidnim katalizatorima.** Adkins i Peterson našli su 1931 da smjesa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  +  $\text{MoO}_3$  djeluje vanredno selektivno pri oksidaciji metanola u formaldehid. Kad se upotrebljavaju ti katalizatori, može se raditi i s velikim suviškom uzduha, tako da plinska smjesa ima 8% vol. metanola ili još manje, te se nalazi ispod donje granice eksplozivnosti. Konverzije su u tom postupku već nakon jednog prijelaza preko kontakta praktički potpune, a iskorišćenja 90% i više. Katalizator je smješten u cijevnom izmjenjivaču topline koji se hlađenjem podesnim tekućinama održava na konstantnoj temperaturi između 250 i  $400^\circ$ . Jedan se dio otpadnih plinova vraća u krugu ponovo u reakciju, da bi se procent kisika u reakcionim plinovima smanjio ispod granica eksplozivnosti. Taj se postupak primjenjuje u nekoliko tvornica u USA i u jednoj u Italiji.

Najveći dio formaldehida proizvodi se jednim od opisanih načina oksidacije metanola. Već odavna su, međutim, istraživači

obratili svoju pažnju i na jeftinije sirovine kao izvor formaldehida, a to su plinoviti ugljikovodici iz zemnog plina, od metana do butana. Tu ima međutim niz teškoća. Temperatura na kojoj se alifatski ugljikovodici počinju oksidirati dovoljnom brzinom pada s porastom molekularne težine. Metan, npr., počinje se oksidirati tek na  $\sim 600^\circ$ , a formaldehid se u znatnijoj mjeri raspada već iznad  $400^\circ$ . Viši ugljikovodici počinju se oksidirati već oko  $400^\circ$  ili još niže, što omogućuje izoliranje formaldehida u većim količinama. S višim ugljikovodicima pojavljuje se, međutim, nova teškoća: stvara se mnoštvo raznih oksidacionih produkata, alkohola, aldehida, ketona i kiselina, koje treba odjeliti u trgovačke produkte zamršenom rektifikacijom. Kao sirovine se, vjerojatno, najviše upotrebljavaju propan i butan. 100 kg butana daje prema raspoloživim podacima, na  $350^\circ$  i pod 7 at, 31 kg acetaldehida, 33 kg formaldehida i 20 kg metanola kao najvažnije produkte. Katalizatori se ne upotrebljavaju. Taj se postupak, koliko je poznato, industrijski primjenjuje samo u USA.

**Upotreba.** Formaldehid se upotrebljava najvećim dijelom za proizvodnju kondenzacionih produkata s fenolima, karbamidom i melaminom, koji predstavljaju mnogo upotrebljavane plastične mase. Nadalje se dobiva iz njega pentaeritrit, koji služi za proizvodnju eksploziva, plastičnih masa i sušivih ulja. Osim toga se formaldehid upotrebljava i za proizvodnju galalita itd.

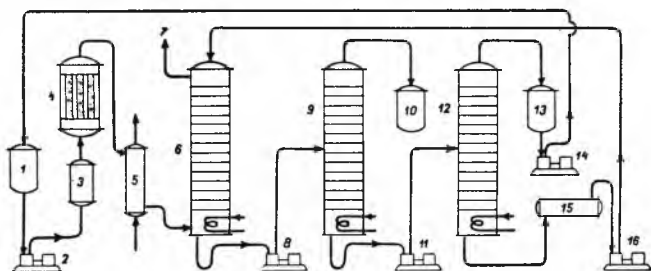
U USA se 1955 proizvodilo oko 550 kt, a 1956 u Saveznoj Republici Njemačkoj oko 220 kt, u Italiji oko 45 kt, a u Francuskoj oko 35 kt, sve računato na 37%tni formaldehid. U našoj se zemlji glavina formaldehida zasad uvozi; domaća proizvodnja, na bazi metanola od suhe destilacije drveta, iznosi oko 500 t/god. Cijena za 37%tni formaldehid iznosila je u USA 1959 oko 0,09 US-\$/kg.

**Zaštita pri radu.** Pare formaldehida nadražuju sluznice očiju, nosa i grla. Otopina njegova uzrokuje otvrdnjavanje kože i može izazvati upalu. Uzduh u kojem čovjek boravi osam sati dnevno ne bi smio sadržavati formaldehida više od 0,012 mg/l na  $25^\circ$  i pod 760 mm Hg. U koncentracijama većim od navedene formaldehid već osjetljivo nadražuje sluznice, pa nije potrebna druga indikacija. U prostorijama gdje se proizvodi ili upotrebljava formaldehid treba predvidjeti dobru umjetnu ventilaciju.

**Acetaldehid,** etanal,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , opazio je prvi Scheele 1774 kad je djelovao sa  $\text{MnO}_2$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na etanol. Njegovu je konstituciju razjasnio 1835 Liebig, dobivši ga oksidacijom etanola kromnom kiselinom, i dao mu ime aldehid. T. t. —  $124,6^\circ$ , t. k. +  $20,8^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,783,  $n_D^{20}$  1,33157, toplina isparivanja 6,035 kcal/mol.

Acetaldehid je kemikalija koja se proizvodi u velikim količinama u većini tehnički naprednih zemalja. U obzir dolaze uglavnom ovi postupci: dehidrogeniranje ili oksidacija etanola; hidratacija acetilena; vinilacija metanola acetilenom i hidroliza metilviniletera; oksidacija ugljikovodika; oksidacija etilena kisikom u prisutnosti  $\text{PdCl}_2$ .

**Dobivanje iz etanola.** Ovaj se postupak primjenjuje najviše u zemljama koje obiluju jeftinim etanolom, dobivenim iz etilena ili kat-



Sl. 2. Dobivanje acetaldehida hidrogeniranjem etanola. 1 rezervoar za etanol, 2 pumpa za etanol, 3 isparivač za etanol, 4 katalitička komora, 5 hladilo, 6 apsorpciona kolona, 7 izlaz vodika, 8 pumpa za vodu u otopinu, 9 destilaciona kolona za acetaldehid, 10 rezervoar za acetaldehid, 11 pumpa za vodu u otopinu etanola, 12 destilaciona kolona za etanol, 13 rezervoar za povratni etanol, 14 pumpa za etanol, 15 hladilo za apsorpcionu vodu, 16 pumpa za vodu

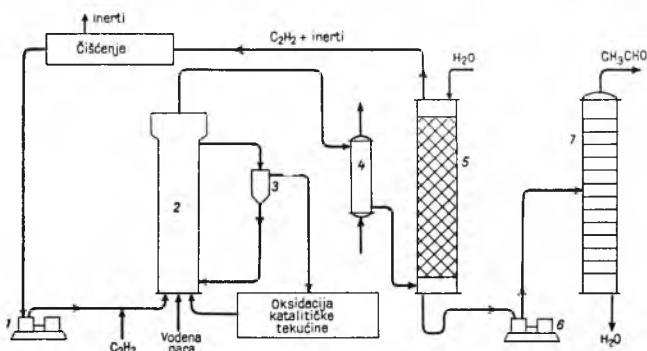
kada vrenjem. Dehidrogeniranjem  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$  proizvodi se acetaldehid kad se vodik dobiven kao nusprodukt može korisno upotrijebiti (npr. u sintezi butanola). Inače je povoljniji oksidativni postupak,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ ,

u kojemu, zbog egzotermnosti reakcije, ne treba zagrijavati reaktor kao pri dehidrogeniranju, koje je endoterman proces.

Dehidrogeniranje se vrši tako da se pare etanola prevode na  $\sim 300^\circ$  preko bakra dobivenog redukcijom iz oksida. Takav bakar može sadržavati male količine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kao promotor, a može se upotrijebiti i skeletni bakar (Raney). Reakcija je endotermna sa  $\sim 15$  kcal/mol. Konverzija iznosi 30–50%, ali nastaje samo vrlo malo nusprodukata (etilacetat i sl.), tako da je iskorišćenje 90% i više. Prijelazom preko bakrenog katalizatora dolazi do djelomičnog dehidrogeniranja etanola i iz konvertora izlazi smjesa etanola, acetaldehida i vodika (s nešto nusprodukata). Ta se smjesa ohladi i apsorbira u vodi. U vodi ostaju otopljeni etanol i acetaldehid, a vodik izlazi iz apsorpcionog sistema i upotrebljava se eventualno za hidrogeniranje. Iz dobivene vodene otopine izdvoji se rektifikacijom najprije acetaldehid, a potom u drugoj koloni etanol, koji se vraća u proces. Taj proces prikazan je shematski na slici 2.

Acetaldehid ne pokazuje pri destilaciji vodenih otopina anomalije kao formaldehid, već se ponaša normalno.

Oksidativni proces dobivanja acetaldehida po svojoj je katalitičkoj strani sličan dobivanju formaldehida. Kao katalizator upotrebljava se obično srebrna mrežica, koja — jednom zagrijana



Sl. 3. Dobivanje acetaldehida hidratacijom acetilena. 1 pumpa za vraćanje neproreagirano acetilena, 2 reakcioni toranj, 3 odvajač žive, 4 hladilo, 5 toranj za ispiranje aldehida vodom, 6 pumpa za smjesu aldehida i vode, 7 kolona za razdvajanje smjese aldehida i vode destilacijom

na  $\sim 500^\circ$  — zbog egzotermnosti procesa ostaje automatski na podesnoj temperaturi. Acetaldehid i nepromijenjeni etanol izoliraju se na isti način kao što je naprijed opisano kod dehidrogeniranja.

**Hidratacija acetilena.**  $\text{CH}\equiv\text{CH}(\text{plin}) + \text{H}_2\text{O}(\text{tek.}) \xrightarrow{(\text{HgSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4)} \text{CH}_3\text{CHO}(\text{tek.})$ ,  $\Delta H = -33,7$  kcal/mol.

Da nastaje acetaldehid kad se acetilen uvodi u zakiseljenu vodenu otopinu živinih soli — otkrio je 1881 Kučerov. Dosad nije uspjelo živin sulfat na tehnički zadovoljavajući način zamijeniti kojim drugim katalizatorom. Tehničko ostvarenje toga postupka proveo je N. Grünstein oko 1910 u Njemačkoj. Teškoća tehničkog dobivanja acetaldehida iz acetilena prema navedenoj jednačbi jest u tome što se stvoreni acetaldehid u kiseloj otopini živina sulfata brzo kondenzira i polimerizira. Te reakcije, koje su skupčane sa znatnim gubicima, izbjegavaju se prema ideji Grünsteina time što se kroz toplu ( $70\text{--}100^\circ$ ) vodenu otopinu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HgSO}_4$  provodi acetilen tako velikom brzinom da se samo jedan dio ( $\sim 25\%$ ) hidratizira u acetaldehid, i taj se viškom acetilena direktno odnosi iz reakcione tekućine. Iz reaktora izlazi dakle plinska smjesa acetilena i acetaldehida, koja se ohladi i vodi na apsorpciju u vodi. Tu se apsorbira acetaldehid, a nepromijenjeni acetilen (nakon pročišćavanja) vraća se u proces. Iz vodene se otopine rektifikacijom dobiva čisti acetaldehid. Reakcija se danas obično provodi u tornjevima od plemenitih čelika, oko 10 m visokim i 1 m promjera, napunjenim vodenom otopinom živina sulfata i sumporne kiseline (+ ferisulfat), u koje se odozdo uvode acetilen i vodena para, a odozgo izlaze acetilen, acetaldehid i nešto vodene pare, koja se kondenzira i vraća u reaktor.

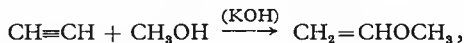
Djelovanjem acetaldehida živin se sulfat postepeno reducira u metalnu živu. Da se održi potrebna koncentracija živinih iona u otopini, dodaje se ferisulfat, koji sa živom reagira prema jednačbi

$$\text{Hg} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+},$$

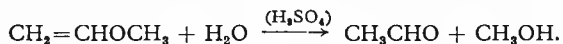
reducirajući se u ferosulfat. Jedan se dio reakcione tekućine neprekidno izvodi iz reaktora i s pomoću dušične kiseline se u njoj oksidira ferosulfat u ferisulfat. U reakcionom se tornju dakle stalno na dnu nalazi metalna živa, a u vodenoj otopini sumporna kiselina i Hg(II)-, Fe(II)- i Fe(III)-sulfati. Konačno je iskorišćenje oko 95%.

Postrojenje za dobivanje acetaldehida hidratacijom acetilena prema naprijed opisanom postupku prikazano je shematski na slici 3.

**Hidroliza viniletera.** Da bi se izbjegao rad s otrovnom živom i njenim spojevima, izradio je W. Reppe 1930—37 novu sintezu acetaldehida: acetylen se veže na metanol u prisutnosti KOH pod pritiskom na 150...180°, dajući metilvinileter:



koji se hidrolizira slabo zakiseljenom vodom u acetaldehid i metanol:



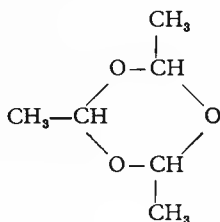
Iskorišćenje je vinilacije oko 97%, a hidrolize oko 99%, računato na acetylen, ukupno dakle oko 96%.

U tom postupku otpada i skupocjena regeneracija katalitičke tekućine, koja je potrebna kad se radi sa živinim katalizatorom. U tehničkom mjerilu bio je izvođen, koliko je poznato, samo u Ludwigschafenu u Njemačkoj za Drugoga svjetskog rata.

**Oksidacija ugljikovodika.** Oksidacijom ugljikovodika, prvenstveno butana, dobiva se u USA također acetaldehid, ali zajedno s drugim kemikalijama, kako je to bilo opisano kod formaldehida.

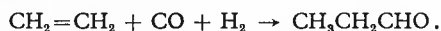
**Direktna oksidacija etilena kisikom.** Razumljivo je da je ova reakcija, koja je već dosta dugo poznata, privukla pažnju tehnologa, jer se direktnom oksidacijom etilena u acetaldehid ušteduje hidratacija etilena u etanol. To je u skladu s razvojnim smjerom velike organske kemijske industrije, koja danas nastoji što više proizvodnje bazirati na jeftinim olefinima, dobivenim pri predradi nafte ili zemnih plinova. Kemizam te oksidacije, koja se odvija u prisutnosti paladijeva klorida, već je prikazan. Treba vidjeti da li će taj postupak moći zauzeti svoje mjesto u kemijskoj industriji. U poluindustrijskom mjerilu iskušan je nedavno u Saveznoj Republici Njemačkoj.

**Polimeri acetaldehida.** *Paraldehid*, tekućina t. t. 12,6°, t. k. 124°, nastaje polimerizacijom acetaldehida sumpornom kiselinom kao katalizatorom. Služi, zbog svoje visoke tačke ključanja, kao podesna forma za transport acetaldehida, u koji se opet lako prevodi destilacijom u prisutnosti kiselina. On ne pokazuje reakcije aldehidne grupe, već odgovara kemijski spoju 2,4,6-trimetil-1,3,5-trioksanu



**Metaldehid** je čvrsti polimer acetaldehida. Nastaje, pored paraldehida, ako se acetaldehid polimerizira u prisutnosti HBr i CaBr<sub>2</sub> na niskim temperaturama. Iskorišćenje je najviše 8%. Metaldehid se destilacijom u prisutnosti kiselina opet depolimerizira u acetaldehid. Metaldehid se upotrebljava kao čvrsto gorivo za planinare i sl.

**Propionaldehid**, propanal, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO, t. k. 48,8°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8066, industrijski je pristupačan tek u novije vrijeme oksosintezom iz etilena i CO + H<sub>2</sub>:



Treba vidjeti u kojoj će se mjeri u budućnosti upotrebljavati za sintezu otapala, omeškivača itd.

**n-Butiraldehid**, butanal-1, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHO, t. k. 75,7°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8048, važna je kemikalija za različite kemijske sinteze. Za njegovo dobivanje upotrebljava se nekoliko spomenutih načina: selektivno hidrogeniranje krotonaldehida u plinskoj fazi nad

bakrenim katalizatorom ili u tekućoj fazi nad niklenim katalizatorom na niskim temperaturama; oksosinteza iz propilena, pri čemu nastaje i izobutiraldehid (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHO; dehidrogeniranje ili oksidacija butanola. Ta metoda gubi svoje industrijsko značenje jer se butanol sve manje dobiva fermentacijom ugljikohidrata. n-Butiraldehid služi za dobivanje maslačne kiseline (za proizvodnju acetat-butirata celuloze), za polivinilbutiral (međusloj za sigurnosno staklo, naliči), za dobivanje butanola i 2-etilheksanola itd. Oksosinteza bi s vremenom mogla postati najznačajniji izvor butanala.

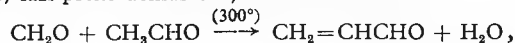
**Izobutiraldehid**, 2-metilpropanal, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHO, t. k. 64,5°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,794, dobiva se u novije vrijeme, pored butanala, oksosintezom. Služi za slične svrhe kao i normalni aldehid.

**Aldehidi C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub> i C<sub>10</sub>** dobivaju se u novije vrijeme s pomoću oksosinteze iz odgovarajućih olefina, na bazi krekning-plinova nafte. To nisu čisti kemijski individuali već smjese različitih izomera, što međutim ne smeta za praktičnu upotrebu. Tako npr. hepteni (dobiveni iz propena i butena) daju smjesu raznih izo-oktanala. Dimer butilena (diizobutilen) daje nonilaldehid (3,3,5-trimetilheksanal), a trimer propena (nonen) daje smjesu dekanala. Hidrogeniranjem tih aldehida dobivaju se odgovarajući alkoholi, koji se upotrebljavaju u znatnoj mjeri za sintezu omeškivača (estera sa ftalnom, adipinskom, sebacinskom i sličnim kiselinama) za polivinilklorid. Kao praktična granica oksosinteze s obzirom na molekularnu veličinu olefina navodi se 15 do 19 ugljikovih atoma. Aldehidi C<sub>12</sub> do C<sub>18</sub> mogli bi biti značajni za dobivanje sredstava za pranje (Na-soli sulfata njihovih alkohola).

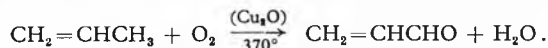
Od aldehida sa 8 C-atoma treba spomenuti još i 2-etilheksanal CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CHO, tekućinu t. k. 163,4°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8205. Dobiva se kad se selektivno hidrogenira 2-etil-heksen-2-al-1, CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH=C(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CHO. Služi za dobivanje 2-etilheksanske kiseline, koja se u maloj mjeri upotrebljava za dobivanje njezinih manganskih, kobaltnih i drugih soli kao sikativa za sušiva ulja.

#### Nezasićeni aldehidi

**Akrolein**, propenal, akrilaldehid, CH<sub>2</sub>=CHCHO, tekućina t. k. 52,6°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,8427, najjednostavniji je nezasićeni aldehid. To je otrovna kemikalija, nesnosno neugodna mirisa. Sve do nedavno dobivao se isključivo dehidratacijom glicerola, novije metode polaze od jeftinijih sirovina. Alilalkohol daje oksidacijom nad srebrnim katalizatorom akrolein s iskorišćenjem od 83%. Akrolein se dobiva također kondenzacijom formaldehida i acetaldehida u plinskoj fazi preko dehidratirajućih katalizatora:

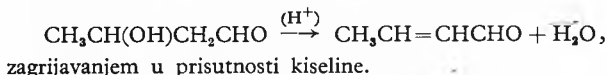


također oksidacijom propena molekularnim kisikom nad Cu<sub>2</sub>O:



Proizvodnja akroleina iznosi u USA i u Saveznoj Republici Njemačkoj po ~ 20 t mjesečno. Upotrebljava se za proizvodnju nekih aminokiselina i medikamena. Velike potencijalne mogućnosti akroleina za proizvodnju plastmasa nisu zasad još iskorišćene.

**Krotonaldehid**, buten-2-al-1, CH<sub>3</sub>CH=CHCHO, tekućina t. k. 102,3°, d<sub>4</sub><sup>20</sup> 0,853, kemikalija je vrlo neugodna mirisa. Proizvodi se dehidratacijom aldola:



zagrijavanjem u prisutnosti kiseline.

Proizvodnja se obično nadovezuje na samo dobivanje aldola. Acetaldehid se u prisutnosti male količine 10% tne otopine NaOH aldolizira na 5...20°, pri čemu se ostvaruje konverzija od ~ 50%:

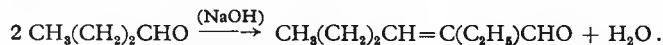


Reakcija je egzotermna i treba predvidjeti dobro odvođenje reakcione topline.

Sirovi aldol (sa 50% acetaldehida) zakiseli se octenom ili fosforom kiselinom i podvrgne frakcioniranoj destilaciji. Najprije prelazi acetaldehid, koji se vraća u proces, a potom krotonaldehid i voda.

Krotonaldehid se upotrebljava u znatnim količinama za dobivanje butanala i butanola, iako u novije vrijeme ima na tom području konkurenta u oksosintezi, koja te iste kemikalije proizvodi iz propena i  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Upotrebljava se osim toga za proizvodnju krotonske kiseline, maleinske kiseline i raznih drugih kemikalija. U USA se, međutim, glavina (90%) troši za dobivanje *n*-butanola. Cijena mu je oko 0,46 US-\$/kg.

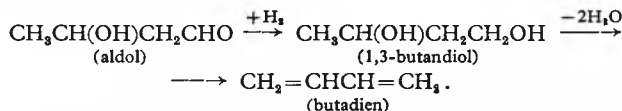
**2-etil-heksen-2-al**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$ , tekućina t. k.  $175,0^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,852, dobiva se aldolizacijom i naknadnom dehidratacijom butanala u prisutnosti vodene otopine natrijeva hidroksida:



Proces se obično vodi tako da se najprije na  $\sim 40^\circ$  butanal kondenzira u butiraldol, a potom se povišenjem temperature na  $60^\circ$  u istom aparatu vrši dehidratacija butiraldola u 2-etilheksenal. Iskorišćenje je vrlo dobro, 90...95%. Taj se aldehid upotrebljava najvećim dijelom za dobivanje 2-etilheksanola [za proizvodnju omekšivača di(2-etilheksil)-ftalata], a u maloj mjeri za dobivanje zasićenog aldehida 2-etilheksanala. Postrojenje za proizvodnju 2-etilheksanala postoji u našoj zemlji u tvornici »Jugovinil«, u okviru sinteze 2-etilheksanola iz etanola.

### Hidroksialdehidi

**Aldol** (acetaldol), 3-hidroksibutanal-1,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CHCHO}$ , jest tekućina t. k.  $83^\circ$  (20 mm Hg),  $d_4^{16}$  1,109, viskozna i lako topljiva u vodi. Proizvodi se aldolizacijom acetaldehida, kako je već opisano kod krotonaldehida. Osim za proizvodnju krotonaldehida i njegovih derivata, velika količina aldola upotrebljavala se za Drugoga svjetskog rata u Njemačkoj za dobivanje butadiena i sintetskog kaučuka. Aldol se hidrogenira u 1,3-butandiol, koji dehidratacijom daje butadien:



Maksimalna proizvodnja aldola ostvarena je u Njemačkoj 1943 sa 266 kt.

**Butiraldol**, 2-etilheksanol-3-al-1,

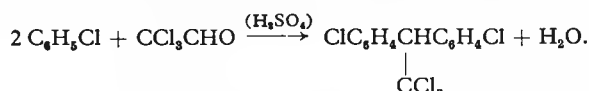


t. k.  $100^\circ$  (10 mm Hg),  $d_4^{20}$  0,963, netopljiv u vodi, dobiva se aldolizacijom butanala, kako je već naprijed opisano, pri čemu je iznijeta i njegova upotreba za proizvodnju 2-etilheksanala i sintezu omekšivača. Hidrogeniranjem se od njega dobiva 2-etilheksandiol-1,3, koji ima insekticidno djelovanje.

### Neki drugi aldehidi

**Kloral**, trikloretanal,  $\text{CCl}_3\text{CHO}$ , t. t.  $-57,5^\circ$ , t. k.  $98^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,512. Dobiva se kloriranjem etanola ili acetaldehida odnosno paraldehida. S vodom daje kloralhidrat  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ . Kloriranje etanola vrši se tako da se klor uvodi u 95%tni ili čisti etanol, pri čemu se hlađenjem drži temperatura na  $78\text{--}95^\circ$ . Reakcija se vrši u emaljiranom kotlu. Reakcioni produkt sastoji se uglavnom od kloral-poluacetal  $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})\text{OC}_2\text{H}_5$ , etilklorida, neproreagirano etanola i manjih količina drugih reakcionih produkata. Destilacijom u prisutnosti sumporne kiseline dobije se čisti kloral. Reakcijom se oslobađa klorovodik, koji se apsorbira u vodi. Upotreba acetaldehida odnosno paraldehida ima pred upotrebom etanola prednost što se troši manje klora (teoretski tri mola prema četiri mola na mol klorala).

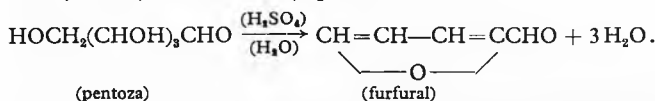
Kloral se upotrebljava najvećim dijelom za proizvodnju insekticida DDT, i to kondenzacijom s klorbenzenom:



Proizvodnja klorala u USA iznosila je 1955 oko 24 kt; cijena je bila oko 0,50 US-\$/kg. U našoj zemlji proizvodi kloral »Zorka«, Šabac, i »Chromos«, Zagreb.

**Furfural** (furfurol), t. t.  $-38,7^\circ$ , t. k.  $161,7^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,16. Dobiva se iz vegetabilnih sirovina koje sadržavaju pentozane.

Kuhanjem s vodenom parom u prisutnosti sumporne kiseline dolazi najprije do hidrolize pentozana u pentoze, koje dehidratacijom na  $150\text{--}170^\circ$  daju furfural. On se izdestilira kao 4...6%tna vodena otopina i potom koncentrira rektifikacijom. Osnovna se reakcija sastoji u dehidrataciji pentoza:



Kao sirovine se upotrebljavaju zobene ljuske, kukuruzni klipovi, drveni otpaci i sl. Iz 1 t kukuruznih klipova može se dobiti oko 100 kg furfurala. Računato na pentoze, iskorišćenje je oko 50%.

Furfural se upotrebljava za proizvodnju heksameten-diamina (za najlon), kao selektivno otapalo za rafiniranje mazivih ulja, za selektivnu ekstrakciju butadiena, za proizvodnju plastmasa itd. Proizvodnja furfurala u USA iznosila je 1955 oko 40 kt, a cijena mu je bila oko 0,25 US-\$/kg. U našoj zemlji se proizvodi u tvornici tanina, Sisak, i u manjim količinama u poljoprivrednoj zadrugi Vinkovci.

**Benzaldehid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , tekućina t. t.  $-26^\circ$ , t. k.  $179^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,046, izoliran je već 1802 iz ulja gorkih badema. Proizvodi se industrijski uglavnom na dva načina:

1. Hidrolizom benzalklorida:



Benzalklorid se dobiva kloriranjem toluena. Hidroliza se vrši u prisutnosti male količine bilo kiseline bilo alkalija kao katalizatora.

2. Katalitičkom oksidacijom toluena uzduhom:



Oksidacija se vrši na  $300\text{--}500^\circ$  u prisutnosti oksidnih katalizatora; kao najbolji katalizator spominje se smjesa 93% uranoksida i 7% molibdenoksida. Iskorišćenje je 30...50%. Benzaldehid se upotrebljava u industriji životnih namirnica, u kojoj je potpuno potisnuo prirodno ulje gorkih badema, zatim u industriji boja (trifenilmetanske boje), raznih medikamenata itd.

Proizvodnja benzaldehida nije velika; u USA iznosila je 1955 oko 750 t, a cijena mu je oko 1 US-\$/kg (za tehničku robu).

**Gliksal**, etandial,  $\text{OCHCHO}$ , najjednostavniji je dialdehid.

To je tekućina t. t.  $+15^\circ$ , t. k.  $51^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,14. Čisti gliksal se lako polimerizira u smolastu tvar i zbog toga se prodaje kao  $\sim 30\%$ tna vodena otopina. Industrijska proizvodnja počela je tek 1946, kad je uspjelo u plinskoj fazi katalitički oksidirati etilenglikol u gliksal:



Dehidrogeniranje etilenglikola daje acetal a ne gliksal. Zanimljivo je napomenuti da dehidrogeniranje 1,4-butandiola također ne daje dialdehid, već lakton



Gliksal se upotrebljava da se proteinske tvari (tutkala, kazein itd.) u industriji papira učine netopljivima, nadalje da se viskozni da dimenzionalna stabilnost, za sintezu raznih lijekova, boja itd.

LIT.: M. Orchin i W. C. Schroeder, Hydroformylation (oxoreaction) u: P. H. Groggins (ed.), Unit processes in organic syntheses, New York 1952. — F. Klages, Lehrbuch der organischen Chemie, Berlin 1959. I. Ba.

**ALIFATSKI UGLJIKOVODICI.** Ugljikovodici su najjednostavniji organski spojevi: sastoje se od svega dva elementa, ugljika i vodika. Mogu se smatrati matičnim tvarima svih organskih spojeva, jer se svaki organski spoj može zamisliti da je nastao od nekog ugljikovodika supstitucijom njegovih vodikovih atoma i/ili zamjenom nekih njegovih ugljikovih atoma drugim elementima. U svim ugljikovodicima je ugljik četverovalentan, a vodik jednovaleantan.

Ugljikovodici se klasificiraju u tzv. homologne redove, tj. grupe kojima pojedini članovi imaju doduše različit broj atoma ugljika, ali imaju zajedničku opću formulu, istu osnovnu građu