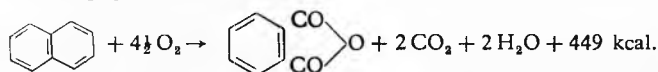


Proizvodnja kumena u USA navedena je u tablici 9.

Para-diizopropilbenzen ($(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, koji se također dobiva od propilena i benzena, privlači u novije doba sve više pažnju kao potencijalna sirovina za dobivanje tereftalne kiseline $\text{HOCO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$, u koju prelazi različitim oksidativnim metodama. Tereftalna kiselina služi za proizvodnju sintetskog vlakna Terylena.

Naftalen se dobiva praktički isključivo iz katrana kamenog uglja. Katran se frakcionirano destilacijom razdijeli na više frakcija, od kojih ona s vrelištem od 200 do 250° služi za dobivanje naftalena. U katranu kamenog uglja nalazi se oko 10% naftalena, a to je mnogo više nego bilo koje druge pojedine kemijske komponente. Kada se frakcija katrana koja ključa između 200 i 250° ohladi, iz nje iskristalizira sirovi naftalen, koji se pranjem vodom može pročistiti od fenolnih sastojaka; takav naftalen prikladan je za dobivanje ftalnog anhidrida oksidacijom uzduhom preko V_2O_5 -katalizatora:



Za neke se potrebe naftalen još dalje rafinira, sve do t. t. 79°C.

Struktura potrošnje naftalena u USA 1954 bila je ovakva: ftalni anhidrid 80%, beta-naftol 9%, kao sredstvo protiv moljaca 5%, razno 6%.

Proizvodnja naftalena u USA iznosila je 1955 oko 200 kt. Sav taj naftalen potječe iz destilacije kamenog ugljena, pri čemu se iskorišćenja kreću od 3 do 5,5 kg po 1 t ugljena. Kako su cijene naftalena u stalnom porastu (od 1936 do 1956 porasle su za preko 3,5 puta), za proizvodnju ftalnog anhidrida, na koju se troši najviše naftalena, postaju sposobne za konkurenciju i druge sirovine, npr. o-ksilen. Za proizvodnju međuprodukata za organska bojila, kao što su beta-naftol itd., danas se troši razmjerno mali dio ukupne potrošnje naftalena. Nekim procesima hidrogenacije ugljena mogu se dobiti znatne količine aromatskih spojeva, među njima i naftalena, ali ti se postupci zasada ne provode u većem industrijskom mjerilu. Različite dibazične kiseline, koje mogu zamijeniti ftalni anhidrid pri proizvodnji alkidnih smola i omeškivača, mogu se pripremiti i iz nearomatskih sirovina. Takve su kiseline npr. adipinska, sebacinska, jantarna itd. (v. *Kiseline, organske*).

Antracen, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$, otkrili su 1832 Dumas i Laurent u teško isparljivim frakcijama katrana kamenog ugljena. Veliko ekonomsko značenje dobio je antracen pošto su Graebe i Liebermann 1868 uspjeli dokazati da je alizarin, važna crvena prirodna boja, derivat antracena, i pošto je uskoro poslije toga pošlo za rukom alizarin sintetski dobiti od antracena. Antracen služi praktički isključivo za dobivanje antrakinona i, preko njega, mnoštva antrakinonskih bojila (v. *Bojila*).

Proizvodnja aromatskih ugljikovodika u Jugoslaviji. Kao nusprodukt dobivanja koksa u koksarama Lukavac i Zenica dobivaju se i stanovite količine aromatskih ugljikovodika, i to približno godišnje: benzena 8500 t, toluena 1000 t, ksilena (uključivši solvent-naftu) 750 t, naftalena sirovog 1700 t. I. Ba.

ARSEN (arsenicum, As, at. br. 33, at. tež. 74,9216), kemijski element koji je u prosječnom sastavu Zemljine kore zastupan malim procentom (~0,0002%), ali je tako raširen da se bar tragovi arsena mogu naći gotovo svagdje, a na mnogim mjestima se nakupio u znatnijoj koncentraciji. Njegovi su spojevi vrlo otrovni i radi primjene te otrovnosti se uglavnom proizvode (~80% cjelokupne proizvodnje arsena).

Prirodni sulfidi arsena bili su poznati i upotrebljavani kao slikarske boje, za skidanje dlaka i dr. već prije naše ere: spominje ih Aristotel (pod imenom *σαυδαράχη* sandarahe), Teofrast ih naziva *αρσενικόν* arsenikon, «muževno», zbog njihove reaktivnosti s metalima. Kod Plinija se nalazi naziv «auripigmentum» za žuti sulfid arsena. Ime «arsenikon» prešlo je kasnije od arsenov oksid (arsenik) i na elementarni arsen. Oksid arsena otkriven je u Srednjem vijeku u dimu od prženja ruda, u čistom stanju su ga dobili arapski alkemičari oko godine 700, a arapski liječnik Abu Bekr er Razi (850--923) preporuča ga kao lijek. Stojčevićima se upotrebljava za uništavanje miševa (na što ukazuje narodno ime «mišomor» i rusko ime za arsen: *мышьяк*), a počevši od Srednjeg vijeka obilno se njime služe zločinci-trovači. Smatra se da je elementarni arsen poznavao već Albertus Magnus u XIII st.; njegovo je dobivanje opisao Lémery 1675. Brandt je 1733 dokazao da je arsenik «zemlja» (oksid) elementarnog arsena.

Poznat je samo jedan prirodni izotop arsena, ^{75}As . Elektron-ska konfiguracija spoljnih ljusaka njegova atoma je ova: $3s^2, 3p^4 3p^{10}, 4s^2 4p^3$. U periodnom sistemu elemenata nalazi se u

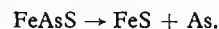
grupi Va (N, P, As, Sb, Bi) te ispoljuje metalni karakter u većoj mjeri nego fosfor a u manjoj mjeri nego antimon. U svojim je spojevima trovalentan i peterovalentan.

Najvažniji mineral arsena je arsenopirit, izomorfna smjesa $\text{FeS}_2\cdot\text{FeAs}_2$ (obično se piše FeAsS). Često prati rude srebra, kositra, olova, bakra, kobalta i nikla. Uz arsenopirit se nalazi, ali rjeđe, i leukopirit ili lelingit (löllingit), FeAs_2 . Prirodni sulfidi arsena, rompski auripigment As_2S_3 i monoklinski realgar As_2S_3 , pojavljuju se primarno u znatnim količinama na mnogim mjestima i sekundarno u oksidacionoj zoni arsenopirita. Rjeđi minerali su samородni arsen, koji također ponekad prati rude srebra, olova, nikla i kobalta; kobaltin ili kobaltit CoAsS , smaltit CoAs_2 , nikelin ili nikolit NiAs , kloantit NiAs_2 , gersdorfit NiAsS i eritrit $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, koji su bitne sastojke kobaltinih i niklenih ruda; enargit Cu_3AsS_4 , koji se nalazi u nekim rudama bakra; tennantit (Cu, Fe, Zn, Ag) $_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ u nekim rudama bakra i srebra; arsenolit As_2O_3 kao sekundarni mineral, postao oksidacijom drugih minerala. Danas praktično sav industrijski proizvedeni arsen potječe kao nusproizvod iz talionica bakra, olova, kositra i nikla. Tako potrebe USA pokrivaju uglavnom talionice olova i bakra u Meksiku i Montani a u talionici bakra i zlata Rönnskär u sjevernoj Švedskoj, koja preraduje rude iz rudnika Boliden sa prosječno 10% As, otpada toliko arsenika da bi se time mogla pokriti cjelokupna svjetska potražnja; budući da taj produkt uz današnje cijene ne podnosi velike transportne troškove, u Rönnskäru se tokom godina nagomilalo u golemim skladištima oko pola miliona tona arsenika.

Elementarni arsen pojavljuje se u nekoliko alotropskih modifikacija. Stabilni oblik je γ -arsen, sivi ili metalni, vrlo krta čelično siva masa metalnog sjaja, d^{20} 5,721, tvrdoće 3...4 po Mohsu. Kristalizira u romboedrima izomorfno s metalnim antimonom i bizmutom. Pod normalnim pritiskom sublimira na 633°C a da se ne rastali, pod pritiskom od 36 at tali se na 817°C. Gustoća pare arsena do 800°C odgovara formuli As_2 , iznad 1700°C formuli As_4 . Srednja specifična toplina između 0 i 100°C mu je 0,0822 cal/g°C, specifična električna vodljivost 2,56 MS/m, tj. 4% vodljivosti srebra ili oko polovice vodljivosti olova. Vlažnim uzduhom se na običnoj temperaturi oksidira a zagrijan na uzduhu gori modrikastim plamenom uz miris po češnjaku i dajući gust dim arsenova trioksida. Na običnoj temperaturi se spaja izravno s fluorom i klorom, zagrijan također s bromom, jodom i sumporom. S većinom metala se legira, dajući u mnogo slučajeva spojeve određenog stehiometrijskog sastava, *arsenide*. S dušikom, borom, silicijem i ugljikom se ne spaja. Solna kiselina na nj malo djeluje, ali ga razrijeđena dušična kiselina, zlatotopka, koncentrirana sumporna kiselina i smjesa solne kiseline i kalijeve klorata lako oksidiraju u arsenisku kiselinu.

Druge alotropske modifikacije arsena jesu žuti arsen (α) i crni (β). Prvi se dobiva kad se para arsena naglo kondenzira tekućim uzduhom. Kristalizira teseralno, tvori mekanu žutu masu sličnu bijelom fosforu i poput ovog topljivu u sumporougljiku. Nestabilan je te zagrijan ili izložen svjetlu prelazi u sivi arsen; tu pretvorbu kataliziraju također jod, brom i druge tvari. Crni ili amorfni arsen, d 4,7, dobiva se sublimacijom arsena u odsutnosti uzduha, nastaje npr. kao «arsensko zrcalo» pri rastvaranju arsenovodika u Marshovoj probi za dokazivanje malih količina arsena. Grižanjem na 360° pretvara se u sivi arsen uz razvoj topline.

Metalni arsen dobiva se danas redovito redukcijom arsenika: As_2O_3 se grije na 650...700°C s ugljenom u glinenim posudama pokritim željeznim šljemom; arsen sublimira i kondenzira se na šljemu. Iz arsenopirita dobiva se žarenjem u retortama prema jednadžbi:

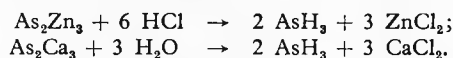


Čisti se ponovnom sublimacijom u odsutnosti uzduha.

Upotrebljava se u razmjerno malim količinama kao dodatak bakru, olovu i nekim legurama, da im se poveća otpornost, tvrdoća ili sjaj. Tako se dodaje olovu za proizvodnju sačme ~ 0,3% arsena (često u obliku legure s olovom, dobivene taljenjem olova s arsenikom); ono time postaje tvrde, osim toga se lakše tali i talini se povećava napetost površine, što pogoduje dobivanju savršeno sferičnih zrna. Bakar sa 0,3...0,5% As otporan je prema vatri (služi npr. za ognjišta lokomotiva), arseniska bronza (0,8...1,4% As) služi većinom za ležajeve, mesing s arsenom ima

velik sjaj (zrcalni mesing). Godišnja proizvodnja arsena u USA iznosi svega ~100 t, cijena je 1960 bila 0,60 \$/lb.

Arsenovodik AsH_3 , arsin, ne stvara se djelovanjem molekularnog vodika na elementarni arsen, ali nastaje uvijek kad se vodik razvija u otopini koja sadržava arsenastu kiselinu ili neki arsenit, također hidrolizom nekih arsenida. Najjednostavnije se dobiva djelovanjem kiseline na cinkov arsenid ili vode na natrijev ili kalcijev arsenid:



To je bezbojan plin mirisa po češnjaku, izvanredno otrovan. Zapaljen gori, ali nije samozapaljiv. Zagrijan se raspada na arsen i vodik, jako je reduktivno sredstvo. U vodi je slabo topljiv dajući neutralnu otopinu. Nema tehničke primjene, ali ima značenje u industrijskoj toksikologiji jer može nastati i izazvati akutna otrovanja gdje se metali nagrizaju kiselinama, ako jedni ili drugi sadržavaju tragove arsena.

Arsenov trioksid, As_2O_3 ili As_4O_6 , najvažniji je spoj arsena. Pojavljuje se u jednoj amorfnoj modifikaciji (*bijelo arsenko staklo*) i u dvije kristalne: teseralnoj (oktaedarskoj), kao mineral zvanog arsenolit, i monoklinskoj, klodetit (*claudetit*). Potonja je termodinamički stabilna na običnoj temperaturi, ali je brzina prelaza od arsenolita u klodetit vrlo malena, pa tehnički produkt (*arsenik*, sićan, mišomor) dolazi na tržište ili kao brašno sastavljeno od oktaedarskih kristala ili kao staklasta masa. Prvo nastaje kad se para arsena naglo ohladi do ispod tačke sublimacije (218°C) a drugo kad se para ohladi samo do ispod tačke ključanja (465°C), tako da se kondenzira najprije kao tekućina. Oktaedarski As_2O_3 ispada i iz vodenih otopina. Njegova je gustoća d 3,646, klodetita 3,9...4,2. Amorfni arsenik u prisutnosti vlage prelazi uz razvijanje topline u kristalnu modifikaciju. Gustoća para arsena do 800°C odgovara sastavu As_4O_6 ; iznad 1800°C su molekule potpuno disocirane u As_2O_3 .

Iz plinova nastalih pri prženju ruda koje sadržavaju arsen dobiva se sirovi arsenik brzim hlađenjem do 150°C i taloženjem u prašnim komorama i elektrofiltrima. Rafinira se resublimacijom iz peći plamenica, pri čemu se dobiva u obliku brašna, ili destilacijom u kotlovima spojenim s kondenzatorima koji se drže na takvoj temperaturi da nastaje staklasta masa.

Arsenik se upotrebljava najviše kao sirovina za izradu sredstava za tamanjenje štetočina, uništavanje korova i konzerviranje drveta, krzna i nadjevenih životinja, osim toga za proizvodnju moćila u bojadarstvu, u proizvodnji stakla i za proizvodnju drugih arsenikih spojeva, naročito organskih arsenikalija koje služe kao lijekovi (v. *Kemoterapeutika*). Insekticide na bazi arsena u novije vrijeme potiskuju organski insekticidi pa stoga i potražnja za arsenikom općenito opada. Svjetska potrošnja iznosi danas ~50 kt, od čega polovicu pokrivaju USA i Švedska.

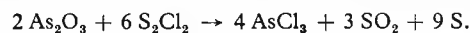
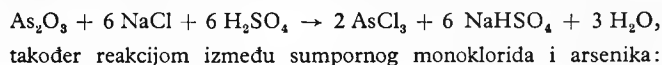
Arsenasta kiselina i arseniti. Arsenov trioksid se slabo otapa u vodi (kristalni do ~2% po težini, staklasti nešto više). Otopina je slabo kisela te se pretpostavlja da sadržava arsenastu kiselinu (H_3AsO_3 ili HAsO_2), ali ona nije izolirana. To je vrlo slaba kiselina, otprilike kao borna. Od njezinih soli — *arsenita* — alkalijske su topljive u vodi, zemnoalkalijske su slabije topljive a arseniti teških metala su netopljivi. Otopina natrijeva arsenita, dobivena otapanjem smjese arsena i natrijske lužine u vodi, služi za uništavanje insekata i korova, također za konzerviranje sirovih koža i sl. *Švajnfurtsko zelenilo* je bakreni arsenit-acetat $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})\text{AsO}_3$. Dobiva se taloženjem otopine arsena i sode otopinom modre galice. Služi kao umjetnička boja i — u sve manjoj mjeri — kao insekticid i moćilo u bojadarstvu.

Arsenov pentoksid, arsenka kiselina i arsenati. Oksidacijom arsenova trioksida s pomoću dušične kiseline i uparivanjem nastale otopine do $d \sim 2$ (75°Bé) dobiva se prodajna *arsenska kiselina*. Daljim odvodnjavanjem može se dobiti u obliku higroskopnih kristala sastava $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ili $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; ovi grijani na $180\text{--}200^\circ\text{C}$ daju *arsenov pentoksid* As_2O_5 ili As_4O_{10} , higroskopnu masu lako topljivu u vodi. Grijan na još višu temperaturu, ~ 400°C , arsenov se pentoksid raspada na trioksid i kisik.

Arsenska kiselina je srednje jaka kiselina, nešto slabija od fosforne. Za razliku od fosforne kiseline ona je trobazna. Jaki je oksidans pa se kao takav upotrebljava u industriji, npr. mnogo se nekad trošila u proizvodnji fuksina. Njezine su soli *arsenati*,

(arsenijati); osim orto-arsenata, koji se odvođe od kiseline H_3AsO_4 , ima piro- i meta-arsenata, koji se odvođe od hipotetskih kiselina $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ i HAsO_3 . Arsenati su izomorfni fosfatima, a i topljivosti su im slične. Dobivaju se redovito od arsenске kiseline (odn. $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$) i metalnih oksida a služe — naročito natrijev, kalcijev i olovni ortoarsenat — prvenstveno kao insekticidi (protiv štetočina na pamuku, krompiru i voćkama). Natrijev arsenat dobiva se u znatnim količinama i pri rafinaciji olova po postupku Harrisa. Kalijev arsenat KH_2AsO_4 (Macquerova sol) dobiva se kalciniranjem arsena s kalijevom salitrom, izluživanjem taline i uparivanjem dobivenog luga. Služi kao insekticid, za konzerviranje kože i u bojadarstvu. Arsenka se kiselina upotrebljava i u proizvodnji organskih arsenikalija.

Arsenov triklorid, AsCl_3 , bezbojna je, uljasta, vrlo otrovna tekućina koja se na uzduhu dimi zbog hidrolize na HCl i As_2O_3 . Otapa se lako u kloroformu, tetraklorometanu, benzenu i homolozima, hlapljivim i masnim uljima. T. k. 130°C , d^{20} 2,167. Proizvodi se tako da se suhi klorovodik vodi preko As_2O_3 na $180\text{--}200^\circ\text{C}$ ili da se destilira smjesa arsena, kuhinjske soli i sumporne kiseline:



Služi u organskoj sintezi za halogeniranje i u proizvodnji organskih arsenikalija, također bojnih otrova, npr. luizita (lewisita).

Arsenovi sulfidi. *Arsenov disulfid*, As_2S_2 , crveno arsenko staklo, sandarak, arsenki rubin, kao mineral: realgar, tvori poput rubina crvene kristale ili poput zumbula crvenu masu, d^{10} 3,506, t. t. 267°C , t. k. 565°C . Netopljiv je u vodi, grijan s alkalijskim ili alkalijskim sulfidima rastvara se. Trgovački artikl nema sastav koji odgovara formuli As_2S_2 (70% As i 30% S), nego ima promjenljive količine arsena (61...64%) i sumpora (39...36%). Tržnu vrijednost određuje ljepota i čistoća boje, a ne sadržaj arsena. Može se dobiti taljenjem arsena i sumpora u odgovarajućem omjeru, industrijski se proizvodi tako da se sirovine koje sadržavaju arsen i sumpor (redovito rude arsena i sumpora) zajedno tale pa disulfid sublimira. Međuprodukt dobiven prvim taljenjem i sublimacijom ponovo se rastali uz dodavanje sumpora, čime se tek postizava lijepa crvena boja. Crveno arsenko staklo služi u kožarstvu za skidanje dlaka, naročito pri dobivanju fine kože za bijele rukavice, ali također za ševro i boks-kalf. Upotrebljava se i u pirotehnici za bijelu (grčku ili indijansku) vatru.

Arsenov trisulfid, As_2S_3 , žuto arsenko staklo, kao mineral: auripigment, žuta masa sedefasta sjaja, d 3,46, tali se na 300°C dajući crvenu talinu koja ohlađenjem očvrstne u crvenu masu d 2,76. Ispada kao žuti talog pri uvođenju sumporovodika u solno kiselo otopinu arsenita. U industriji se taljenjem arsena sa 3...4% sumpora proizvodi žuta masa koja sadržava 2,7...3,4% As_2S_3 i upotrebljava se kao insekticid, za skidanje dlake u kožarstvu, u pirotehnici za modru vatru. *Arsenov pentasulfid*, As_2S_5 , poput limuna žuti prah, nema tehničkog značenja.

Na području naše zemlje vršila se eksploatacija arsenikih sulfidnih ruda od antičkog doba s prekidima do pred Drugi svjetski rat (Lojan i Rožden-Alšar u Makedoniji, Kreševo, Hrmza i dr. u Bosni). Muslimansko stanovništvo upotrebljavalo je realgar i auripigment kao kozmetička depilatorna sredstva (*hrmza*).

Industrijska toksikologija arsena. Metalni arsen nije otrovan, ali vrlo otrovno djeluju njegovi spojevi ako prodru u tijelo čovjeka bilo dišnim putovima, bilo probavnim kanalom, bilo kroz sluznicu ili kožu. Arsenovodik je krvni otrov, on djeluje razarajući crvena krvna tjelešca; inače arsen oštećuje stanice i paralizira centralni nervni sistem. Maksimalni dopušteni sadržaj arsenovodika u uzduhu radionice je 0,000 05%, opasno je udisanje arsenovodika u razrjeđenju 1 : 20 000. Pri uzimanju arsena kroz usta javljaju se izraziti znaci trovanja već pri dozi od 0,01...0,05 g; smrtonosna je doza 0,1...0,15 g. (Arsenofagi, tj. ljudi koji stalno uzimaju male količine arsena, podnose i dvostruku letalnu dozu bez posljedica.) Pri akutnom otrovanju smrt nastupa ponekad brzo, ali većinom po isteku više sati ili dana. Kronična trovanja (arsenizam) dovode do smrti tek po isteku mjeseci ili godina bolovanja. Izloženi su opasnosti trovanja arsenom rudari i metalurški radnici; radnici u pogonima gdje se proizvode

arsenski spojevi, arsenski pigmenti i štamparske boje s arsenom; kožari i krznari; bronzeri i radnici u proizvodnji sačme; radnici u fabrikama stakla koje upotrebljavaju arsenik za obojavanje staklene mase; poljoprivredni radnici pri opravljanju kultura itd. Danas se trovanje arsenom uspješno liječi 2,3-dimerkapto-propanolom (BAL — British Anti-Lewisite), koji s arsenom daje stabilne i inaktivne komplekse.

LIT.: Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System-Nr. 17: Arsen, Weinheim 1952. D. Kh.

ASFALT, prema definiciji usvojenoj u Evropi, prirodna ili umjetna mješavina određenih bitumena (asfaltnih bitumena) i mineralnih tvari. U USA asfaltom se nazivaju i sami asfaltni bitumeni bez mineralnih tvari (v. *Bitumen*).

Već u dalekoj prošlosti asfalt je bio ne samo poznat nego i veoma široko upotrebljavani materijal. Arheološki nalazi ukazuju na to da je on već tada bio upotrebljavane za sve svrhe za koje se upotrebljava i danas, a pored toga i za svrhe za koje se danas više ne upotrebljava (skulpture, грнčarstvo i sl.). Stanovnici Ura upotrebljavali su prirodni asfalt kao vezivo u građevinama već pred šest do sedam hiljada godina. Ostaci i iskopine mnogih građevina iz drevne prošlosti Mezopotamije i s područja rijeke Inda pokazuju da je asfaltni mort ondje bio upotrebljavan već pred više od pet hiljada godina za razne građevne svrhe (izolacije zidova, podova, kupališta i sl., zatim za građenje odvodnih kanala, temelja, zidova, svodova, stupova, mostova itd.). Asirci su već prije više od tri hiljade godina iskorištavali taj materijal čak i za obalutvrde (obalni zid u Assuru), u koje se svrhe asfalt u moderno doba počeo upotrebljavati tek u posljednjim decenijama ovoga stoljeća. Pri izgradnji odvodne kloake Babilona primjenjeni su u doba Nebukadnezara čak i prefabricirani asfaltni blokovi. Pod u palači Nabopolazara imao je, na podlozi od deset slojeva opeka u asfaltnom mortu, sloj od opeke penetriran bitumenom, što u stvari već predstavlja prvi penetrirani asfaltni makadam. U Khafaiji su već pred više od četiri hiljade godina (a kasnije i u Babilonu i drugdje) izrađivani podovi i pločnici asfaltnim mastiksom po sastavu sličnim današnjem. Pronađeni reljefi, kipovi, vazе, muzički instrumenti s intarzijama i drugi ukrasni i umjetnički predmeti iz drevne prošlosti ukazuju na to da je asfalt bio upotrebljavan u umjetnosti već prije ~ 5500 godina. Laboratorijske analize asfaltnih mješavina upotrebljanih u Mezopotamiji i u dolini rijeke Inda prije četiri do pet hiljada godina pokazuju da se granulometrijski sastavi pojedinih od tih starih asfalta gotovo posve podudaraju s granulometrijskim sastavima sadašnjih pješčanih asfalta i sheet-asfalta (uporedi linije 2, 4 u sl. 1 sa linijama 1, 2 u sl. 4). U znatno manjoj mjeri prenesena je kasnije upotreba asfalta u Evropu, i to u Grčku. Još manje značenje imala je upotreba asfalta u Rimljanima, koji su za svoje građevine upotrebljavali odličan mort od pucolana, dok su u brodogradnji umjesto bitumena primjenjivali drveni katran. Od vremena klasične epohe asfalt se u Evropi sve manje upotrebljava, a kasnije (već u Srednjem vijeku) praktično posve nestaje iz upotrebe u građevinarstvu.

Ponovno poznavanje i praktično iskorištavanje asfalta u Evropi i Americi došlo je do izražaja tek u posljednjih nekoliko stoljeća, iako se prvi znakovi poznavanja tog materijala, pa čak i njegove upotrebe, javljaju mnogo ranije. Prema nekim autorima peruanski su Inke gradili ceste slične današnjim asfalt-makadama već u vrijeme između X i XIV st. God. 1535 otkriven je prirodni asfalt na Kubi; trinidadska asfaltna jezera poznata su već od 1595.

Pravi početak ponovne ere šire primjene prirodnih asfalta u građevinarstvu pada tek u početak devetnaestog stoljeća. Prvih godina tog stoljeća počinju se iskorištavati nalazišta prirodnog asfalta kod Pyrimonta u Francuskoj. Taj materijal, pod imenom «Sayssel» (Sysse), bio je upotrebljavan za izradu mastiksa i primjenjivan za izradu pješčanih staza i mostovskih kolovoza. Desetak godina kasnije upotrebljavan je isti materijal već za pokrivanje krovova, za zalijevanje površnice u taracima itd. G. 1838 izrađivani su u Filadelfiji prvi pločnici od uvezenog prirodnog asfalta, a 1849 upotrijebio je Merian u Francuskoj taj materijal za prvi pokus nabijenog asfalta (asphalte comprimé, Stampfasphalt), na cesti između Traversa i Pontaliera. Prvi pločnici od asfalta u Londonu i New Yorku izvedeni su tek 1869, do tada je u Parizu bilo već više od 280 000 m² takvih asfaltnih pločnika.

Belgijanac Smedt pokušava da sastavi mješavinu Seyssel asfalta, prirodnog asfalta iz Virginije i pijeska, pa 1871 i 1872 izvede prve pokusne površine s takvim asfaltima. Time je stvorena osnova prvih valjanih asfalta, a ujedno i prva osnova umjetnih asfalta u Evropi. Već 1873 uvode se u St. Louisu asfaltni blokovi, a 1883 pješčani asfalt. God. 1876 izvodi se u Washingtonu prvi sheet-asfalt uz upotrebu Trinidad-asfalta, itd.

Uslovi i mogućnosti najlijeg razvika asfaltnih kolovoza, kao i uslovi ostale primjene asfalta u građevinarstvu stvoreni su tek razvitkom industrijske prerade sirove nafte, tj. upotrebom umjetno proizvedenih bitumena (v. *Bitumen*). Prirodni asfalt iskorištava se danas, uglavnom, samo još kao dodatni sastavni materijal mješavinama umjetnih asfalta.

Prirodni asfalti su prirodne mješavine samorodnog bitumena i mineralnih čestica. O njihovu postanku postoji više teorija. Prema jednoj, pod uticajem velikih geoloških pritisaka i visokih

temperatura došlo je u dubljim slojevima zemljine kore do isparivanja lakših frakcija nafte, te je oksidacijom i polimerizacijom ostataka stvoren prirodni bitumen. Onečišćenjem tog bitumena zemljanim i drugim mineralnim česticama (većinom glinenim i vapnenačkim, rjeđe kvarcnim), ili njegovim penetriranjem u vapnence (rock asphalt), stvoren je prirodni asfalt. Prema drugoj teoriji nastao je prirodni asfalt taloženjem sapropela (gnjilježnog mulja uginulih planktona) zajedno sa glinenim ili vapnenim mljem. O odnosu količine jednih i drugih taložina zavisila je vrsta stvorenog prirodnog asfalta (asfaltna mješavina ili asfaltni kamen).

Prirodni asfalt nađen je u jezerima, u kopnenim nalazištima nastalim preplavlivanjem iz jezera, u vrelima (koja daju mekani bitumen), u pukotinama tla i stijena (asfalti s tvrdim bitumenom, grahamiti, gilsoniti itd.) i u stijenama penetriranim bitumenom. Procenat bitumena u prirodnim asfaltnim mješavinama kreće se od nekoliko procenata pa do gotovo 100%, dok se u prirodnom asfaltnom kamenu taj procenat zadržava u granicama poroznosti kamena i rijetko prelazi 10...12%.

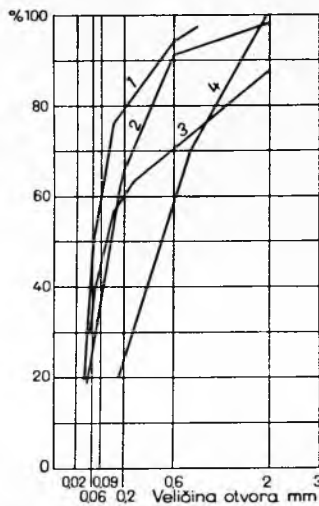
Najveće nalazište prirodnog asfalta je Asfaltno jezero (Pitch lake) na otoku Trinidadu u Karipskom moru. Ono ima 600 m u promjeru (40 ha površine) i duboko je u sredini 40 m. Tamo izvire bitumen u polutekućem stanju; na površini je dovoljno čvrsti i tvrd te se kopa primitivnim načinom. Sirov sadržava 39% topljivog u CS₂, 27% mineralnih tvari, 29% hlapljivog na 100°C. Čisti se pretaljanjem (pri čemu se ispare lako hlapljive tvari) i onda (kao Trinidad épuré) sadržava 56% bitumena sastava: 80...82% C, 10...11% H, 6...8% S, 1% N; t. t. 90°C. Godišnje se tamo proizvodi oko 200 kt asfalta.

Od drugih poznatijih nalazišta prirodnog asfalta neka budu spomenuti samo neki: u Americi (Venezuela), prednoj Aziji (Mrtvo more i dr.), Albaniji (Selenica), Italiji (Sicilija, Abruzzi), Francuskoj (Seysse), Njemačkoj (Vorwohle). Veoma mnogo nalazišta prirodnog asfalta ima i Jugoslavija, npr. kod Vrgorca, Trogira, Dolca, Dračeva, Vranja, Valjeva, Buštrenja, na Braču i Hvaru, a i drugdje, osobito u Dalmaciji i na otocima.

Umjetni asfalt proizvodi se miješanjem asfaltnog bitumena sa mineralnim agregatom i sitnim mineralnim materijalom kao punilom.

Asfalt u građenju cesta. Svojstva i karakteristike asfalta stvorile su široke mogućnosti njegove praktične primjene, naročito u građevinarstvu. Najšire se asfalt primjenjuje u građenju cesta. Asfaltni kolovozi su veoma trajni, prouzrokuju veoma malo saobraćajne buke, dobro prigušuju vibracije i udarce saobraćaja, ne propuštaju vodu, bez oštećenja se prilagodeju manjim slijeganjima i deformacijama cestovne podloge, otporni su prema gotovo svim kiselinama itd. Velika prednost tih kolovoza je i u tome što se mogu izvoditi i u obliku sasvim tankih i jeftinih konstrukcija, pa se asfalt danas u velikom procentu upotrebljava u izradi kolovoza za sve vrste i težine saobraćajnih opterećenja, kako u gradovima tako i na otvorenim cestama. Mana mu je što benzin i ostali derivati nafte otapaju bitumen pa stoga nisu pogodni za saobraćajne površine uz benzinske stanice i sl. Osim toga, u poređenju s cementbetonskim kolozovima, asfaltni kolovozi iziskuju znatno jaču cestovnu podlogu, jer sami po sebi imaju neuporedivo manju čvrstoću.

Konstitucija asfaltnih mješavina i gotovog asfaltnog kolovoza slična je, u jednu ruku, konstituciji koherentnog tla (naročito što se tiče odnosa njegove otpornosti za smicanje i njegovih elasto-plastičnih svojstava), a u drugu ruku slična je konstituciji betona (naročito u pogledu karakteristika njegovog granulometrijskog sastava). Sa stanovišta građevinarstva naročito su važna svojstva elasto-plastičnosti i kohezivnosti asfalta. Zbog toga je obračena velika pažnja na problem upoznavanja jasno određenih granica tih karakteristika materijala, kao i problemu postizavanja optimalnih njihovih vrijednosti. Potonji problem nije još ni do danas u potpunosti riješen, naročito za asfalte koji se polažu na betonske podloge. Kao optimalna vrijednost treba da se smatra ono stanje plastičnosti u kojem je asfalt još dovoljno plastičan da bez štete slijedi manje deformacije podloge (slijeganje fleksibilnog podloga, širenje i stezanje dilatacionih reški i pukotina u betonskoj podlozi i sl.), ali da pri tom pruža i dovoljan otpor stvaranju trajnih plastičnih deformacija uslijed utjecaja saobraćajnih opterećenja.



Sl. 1. Analize 4000...5000 godina starih asfalta iz Tell Asmara. 1 asfaltni pločnik kupaonice hrama (←2900...3000) debljine 6...10 mm, 2 mastiks-namaz na pragu jedne palače (←2200) debljine 25...30 mm, 3 zidni asfaltni mort (←3000...3200) debljine 30 mm, 4 asfaltni pod u kupaonici jedne privatne kuće (←2500...3000) debljine 10...12 mm