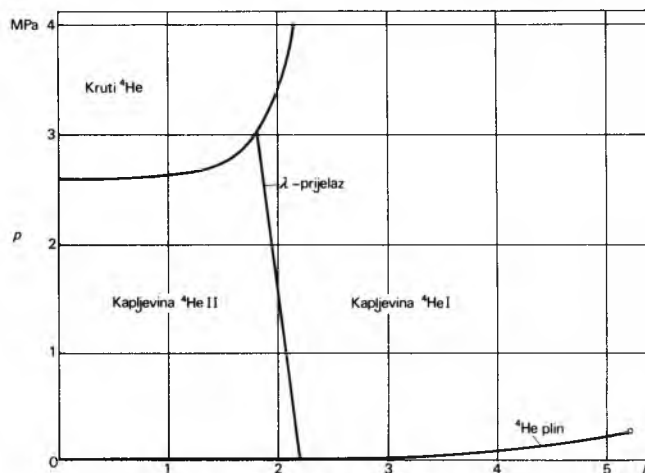


dimenzija (čvrsti sol), a moguće je i izokoloidno stanje kad su i dispergirane čestice i disperzijsko sredstvo istog kemijskog sastava, ali zbog nedovoljno sredene strukture njihova se fizička stanja razlikuju (G. Tammann, 1930). Staklasto se stanje također može smatrati i *amorfnom* čvrstom tvari, u kojoj je slijed međusobnog povezivanja konstituenata isti kao u kristalu, ali kojoj, međutim, nedostaje pravilnost mrežaste strukture kristala, što bi se slikovito moglo prikazati većim i manjim *oknima* u prostornoj mreži kristalne rešetke. *Okna* se, naime, sastoje od većeg ili manjeg broja međusobno povezanih konstituenata. Struktura se staklastog stanja prema tome doima kao *istegnuta* i *zgužvana* nepravilna prostorna mreža (W. H. Zachariasen, 1932, v. *Čvrsto stanje*, TE3, str. 129, sl. 1). Pomanjkanje pravilnosti u strukturi uzrokuje u staklastom stanju difuznost linija rendgenske interferencije, te pojavu da tvar u takvom stanju pri zagrijavanju postepeno omekšava uz odgovarajuće smanjivanje viskoznosti. Za razliku od kristala, koji imaju oštro određenu temperaturu taljenja (talište), u staklastom stanju, zahvaljujući nepravilnosti u strukturi, uz kontinuirani porast temperature postupno se razara struktura na pojedinim mjestima i time postupno omekšava. Svojestvo stvaranja staklastog stanja posjeduje niz tvari, kao npr.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  (također i u smjesi s oksidima alkalijskih te zemnoalkalijskih metala),  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BeF}_2$ , a od organskih spojeva npr. glicerol i glukoza.

### SUPRAFLUIDNOST

To je pomanjkanje unutrašnjeg trenja (viskoznost  $\eta = 0$ ). Jedino kapljevine helij II ima to svojstvo. Helij se u prirodi pojavljuje kao smjesa izotopa  $^4\text{He}$  i  $^3\text{He}$  (u koncentracijskom omjeru  $10^6:1$ ), a suprafluidna kapljevine He II neobičnih svojstava u stvari je  $^4\text{He}$  u određenim uvjetima faze ravnoteže (sl. 9). Čvrsti helij nastaje pri vrlo niskoj temperaturi i odgovarajućem tlaku, koji je znatno viši od ravnotežnog tlaka zasićene pare. Između područja čvrste faze i područja plina nalazi se područje dviju različitih kapljeviti faza, He I i He II (također anormalna pojava), a područja njihovog postojanja međusobno su razgraničena krivuljom, tzv. lambda prijelaza. Kapljevine He I ponaša se normalno, a suprafluidna kapljevine He II pokazuje niz osobitosti. Već prema načinu određivanja, dobivene su bitno različite vrijednosti za viskoznost kapljevine He II. Metoda protjecanja daje izvanredno nisku vrijednost ( $\eta$  manji od  $10^{-12}$  Pas, P. Kapitza, 1938), i ta se pojava naziva suprafluidnost, dok metoda prigušivanja oscilacija diska daje oko stotinu tisuća puta veću vrijednost za  $\eta$  (E. Andronikashvili, 1946). Zapaženo je da se kapljevine He II ponaša kao da je sastavljena od dvaju međusobno različitih fluida: suprafluida za zanemarivo niske viskoznosti (koji je dao vrijednost za  $\eta$  u metodi protjecanja) i normalnog viskozno fluida (koji je prigušivao oscilacije diska i dao znatno veću vrijednost za  $\eta$ ). Ta je predodžba dovela do modela dvaju fluida koji se međusobno prožimaju. Normalni je fluid nosilac entropije kapljevine, što je poslužilo i za teorijsku razradbu predodžbe o kapljevitem heliju i suprafluidnosti kapljevine He II (L. Tisza, 1947, L. S. Landau). Transformacija He I u He II i obratno (tzv. lambda prijelaz) nije popraćen niti toplinskim niti volumnim promjenama, ali se mijenja specifična toplina i volumni koeficijent ekspanzije. Nenormalno ponašanje kapljevine He II odražava se i u vrlo visokoj vrijednosti toplinske vodljivosti, u mehaničko-termičkim pojavama (zbog temperaturnog gradijenta nastaju razlike tlakova, J. F. Allen i H. Jones, 1938) i pojavljuje se *efekt vodoskoka* pa kapljeviti He II visoko štrca (J. F. Allen i J. Reekie, 1939), u *mehanokaloričnom efektu* (razlika tlakova uzrokuje temperaturni gradijent, J. G. Daunt i K. Mendelssohn, 1939), a napose u pojavi suprafluidnog filma na površini čvrstog tijela. Kad dolazi do dodira s čvrstim tijelom, kapljevine He II stvara suprafluidni film, koji bez trenja teče po površini čvrstog tijela. Ako se radi o praznoj posudi u doiru s kapljevnom He II, suprafluidni film He II teče po vanjskoj stijenci posude, prelijeva se u posudu i puni je do izjednačenja razine kapljevine u posudi i izvan nje. Ako se posuda, napunjena kapljevnom He II, izdigne, suprafluidni film He II uspinje se s unutrašnje strane posude do ruba, prelijeva se na

vanjsku stranu i u kapljicama se cijedi s vanjske strane dna dok se posuda ne isprazni (J. G. Daunt i K. Mendelssohn, 1939). Predodžbu o modelu dvaju fluida u kapljevini He II podupiru i eksperimenti širenja zvuka (longitudinalna oscilacija). *Prvi zvuk* se širi normalno uz odgovarajuće promjene u gustoći, a *drugi zvuk* samo uz odgovarajuće promjene u temperaturi (a ne u gustoći), kako su predvidjeli L. Tisza (1938) i L. S. Landau (1941), a zapazio V. P. Peshkov (1946).



Sl. 9. Fazni dijagram za  $^4\text{He}$

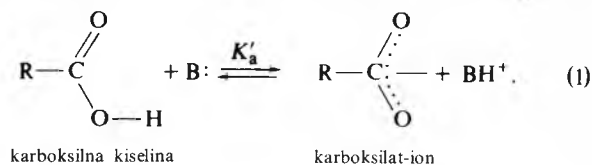
Pojava tekućeg helija i suprafluidnosti He II izotopa  $^4\text{He}$  predmet je niza matematički razrađenih studija i teorija. Kvantnu teoriju kapljevine He II razradili su L. S. Landau, F. London i R. P. Feynman na osnovi raspodjele kvantata vibracijske energije (fonona) te kvanta rotacijskog vrtložnog gibanja (rotona). Pojava suprafluidnosti  $^4\text{He}$  povezana je s parnim brojem elementarnih čestica u jezgri za koju vrijedi Bose-Einsteinova statistika, dok se u slučaju  $^3\text{He}$  ne javlja suprafluidnost zbog neparanog broja elementarnih čestica u jezgri, pa tada vrijedi Fermi-Diracova statistika (v. *Fizika*, TE5, str. 457).

Sustav kapljeviteg helija nailazi na primjenu pri postizavanju i održavanju izvanredno niskih temperatura (ispod 0,1 K).

LIT.: S. Gleston, Udžbenik fizičke hemije. Naučna knjiga, Beograd, 1967. (prijevod). — Physical chemistry, An advanced treatise, Volume VIII A/Liquid state. D. Henderson (Ed.), Academic Press, New York-London, 1971. — Physical chemistry, An advanced treatise, Volume VIII B/Liquid state. D. Henderson (Ed.), Academic Press, New York-London, 1971. — W. J. Moore, Physical chemistry. Longman, 1974. — McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology. McGraw-Hill Inc., New York 1971.

R. Wolf

**KARBOKSILNE KISELINE**, vrsta ugljikovih spojeva sa jednom ili više karboksilnih grupa ( $-\text{COOH}$ ) vezanih na ostatak molekule R. Karboksilna grupa, karakteristična za te spojeve, nosilac je kiselih svojstava koja potječu od relativno lakog heterolitičkog cijepanja  $\text{O}-\text{H}$  veze uz nastajanje  $\text{H}^+$  iona koji se veže s bazom B, a to je molekulska vrsta s barem jednim slobodnim elektronskim parom (npr. voda,  $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ ):



Karboksilne kiseline raširene su u prirodi u biljnim i životinjskim organizmima u slobodnom stanju ( $\text{RCOOH}$ ) ili u obliku njihovih derivata od kojih su najčešći: soli ( $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ , gdje je M atom nekog jednovalentnog metala), esteri ( $\text{RCOOR}'$ , v. *Esteri*, TE5, str. 352) i amidi ( $\text{RCONR}'_2$ , v. *Amidi*, TE1, str. 263).

**Svojstva karboksilnih kiselina.** Disocijacija karboksilnih kiselina općenito prikazana jednadžbom (1) daleko je od potpune, pa su karboksilne kiseline slabe u usporedbi s potpuno disocijiranim jakim anorganskim kiselinama, ali znatno jače od nekih drugih organskih spojeva kiselih svojstava u kojima nema takve rezonantne stabilizacije nastalog aniona. Jakost kiseline može se kvantitativno opisati pomoću konstante ravnoteže

$$K_a = K'_a [\text{BH}^+] = \frac{[\text{H}^+][\text{RCOO}^-]}{[\text{RCOOH}]}, \quad (2)$$

odnosno s pomoću vrijednosti

$$pK_a = -\log K_a. \quad (3)$$

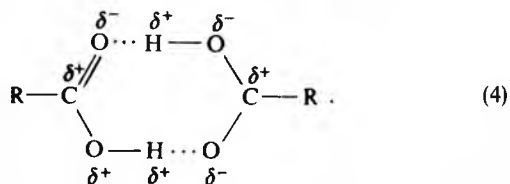
Za većinu je jednostavnih, nesupstituiranih karboksilnih kiselina na sobnoj temperaturi  $K_a \sim 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ , ( $pK_a = 5$ ). Međutim, neki atomi ili grupe vezani na ugljikov kostur u blizini karboksilne grupe mogu bitno promijeniti tu vrijednost. Oni obično povećavaju stupanj disocijacije a time i kiselost spoja. Halogeni elementi kao i grupe koje imaju sposobnost privlačenja elektrona više stabiliziraju karboksilat-ion, koji je nastao disocijacijom, i zbog toga potpomažu disocijaciju. Taj efekt poznat kao induktivni efekt (I-efekt) ovisi o broju i vrsti tih grupa te o njihovoj udaljenosti od karboksilne grupe. Induktivni efekt je to jači što je tih grupa više, a to manji što su one više udaljene od karboksilne grupe (tabl. 1).

Tablica 1  
UTJECAJ SUPSTITUCIJE VODIKA ATOMIMA KLORA I FLUORA NA DISOCIJACIJU OCTENE I MASLAČNE KISELINE

Kiselina	Struktura	$pK_a$
Octena	$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.8
Kloroctena	$\text{ClCH}_2\text{COOH}$	2.9
Dikloroctena	$\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$	1.3
Trikloroctena	$\text{Cl}_3\text{CCOOH}$	0.7
Trifluoroctena	$\text{F}_3\text{CCOOH}$	0.2
$\beta$ -klormaslačna	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.1

Postoje i suprotni efekti negativno nabijenih i alkilnih grupa koji nepovoljno utječu na disocijaciju i smanjuju kiselost.

**Fizička svojstva karboksilnih kiselina** u znatnoj su mjeri posljedica asocijacija molekula stvaranjem vodikovih veza. Te su veze jače nego u alkoholima, jer je veza  $\text{O}-\text{H}$  u kiselinama jače polarizirana ( $\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$ ), a osim tog postoji mogućnost nastajanja vodikove veze s dosta negativnim kisikovim atomom karbonilne grupe. Posljedica je vodikovih veza postojanje karboksilnih kiselina u krutom, tekućem pa djelomično i u plinovitom stanju u obliku dimera sljedeće strukture:



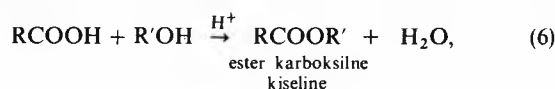
Vodikove su veze odgovorne za relativno visoka vrelišta karboksilnih kiselina (u usporedbi sa spojevima sličnih molekularnih težina), a također za visoku topljivost u vodi najjednostavnijih spojeva ove vrste. Što je, međutim, ugljikovodični (hidrofobni) dio molekule (R) veći po duljini i razgranjenosti, to je topljivost u vodi manja.

**Kemijska svojstva karboksilnih kiselina** određena su reaktivnošću karboksilne grupe i utjecajem te grupe na najbližu okolinu u molekuli. Reakcije karboksilnih kiselina pripadaju jednom od sljedećih osnovnih tipova:

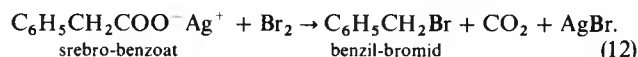
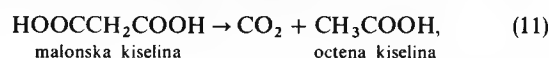
a) Reakcije koje su posljedica cijepanja  $\text{O}-\text{H}$  veze u karboksilnoj grupi, npr. reakcije nastajanja soli:



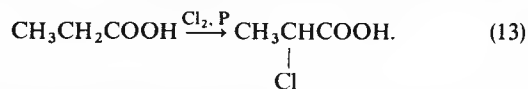
b) Reakcije supstitucije ili adicije na karboksilnoj grupi (reakcije nastajanja estera, amida, acilhalogenida, redukcije u alkohole), npr.:



c) Reakcije dekarboksilacije kiselina ili njihovih soli, npr.:

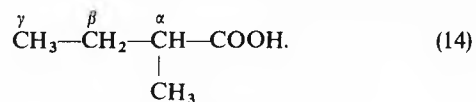


d) Reakcije na aktiviranom ugljikovom atomu u susjedstvu karboksilne grupe (u  $\alpha$  položaju), npr. pri halogeniranju kiselina:



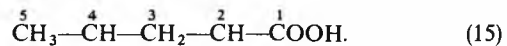
**Nomenklatura karboksilnih kiselina.** Kao za sve organske spojeve tako i za karboksilne kiseline upotrebljavaju se i običajna (trivialna) i sistematska nomenklatura po pravilima IUPAC (Internacionalna unija za čistu i primijenjenu kemiju), rjeđe druge.

*Trivialna imena karboksilnih kiselina* najčešće potječu od imena prirodnog izvora tih spojeva ili neke njihove osobine, a ne kažu ništa o strukturi spoja. Tako se npr. spoj s formulom  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  naziva maslačnom kiselinom (vonj užeženog maslaca ili sireva potječe od te kiseline). Položaj neke grupe u molekuli u ovoj se nomenklaturi označava grčkim slovom, npr.



$\alpha$ -metilmaslačna kiselina

**Sistematska imena karboksilnih kiselina** opisuju ujedno i strukturu spoja. Pri tome kiselina dobiva ime prema imenu najduljeg lanca ugljikovih atoma u molekuli. Tako se npr. već navedena maslačna kiselina naziva butanskom kiselinom (butan-kiselinom). Položaj neke grupe u molekuli u ovoj se nomenklaturi označava rednim brojem ugljikovog atoma na koji je ona vezana, a brojenje počinje od ugljikovog atoma karboksilne grupe, npr.



2-klor-4-metilpentanska kiselina

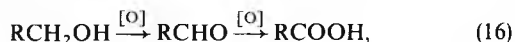
**Ostala imena karboksilnih kiselina** ne smatraju se terminima nekih sistema nomenklature, izuzevši možda imena koja one mogu dobiti dodatkom riječi karboksilna kiselina na ime ugljikovodičnog lanca na koji je karboksilna grupa vezana. Tako se npr. već navedena butanska (maslačna) kiselina naziva još i propankarboksilnom kiselinom.

**Reakcije dobivanja karboksilnih kiselina.** Izbor laboratorijske ili industrijske metode dobivanja karboksilnih kiselina ovisi o

vrsti raspoloživih polaznih materijala i o iskorištenju tih materijala u za to nužnim reakcijama.

**Laboratorijske metode.** Najčešće laboratorijske metode dobivanja karboksilnih kiselina zasnivaju se na hidrolizi njihovih derivata i drugih spojeva (npr. nitrila), oksidaciji primarnih alkohola, aldehida i alkena, reakcijama organometalnih spojeva s ugljik(IV)-oksidom i reakcijama alkilhalogenida s esterima malonske kiseline.

Oksidacija primarnih alkohola i aldehida (v. *Aldehidi*, TE 1, str. 189; *Alkoholi*, TE 1, str. 213) prema shemi

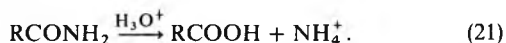
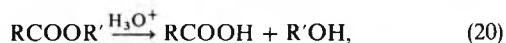
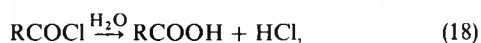


izvodi se različitim reagensima, npr. kalij-permanganatom, krom(IV)-oksidom, nitratnom kiselinom.

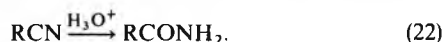
Istim reagensima oksidiraju se i alkeni, prema shemi



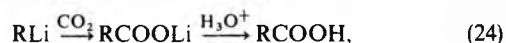
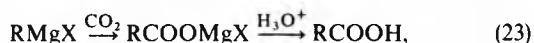
Reakcije dobivanja karboksilnih kiselina hidrolizom izvode se i u baznim i u kiselim sredinama. Najvažnije među njima jesu reakcije acilklorida (18), anhidrida (19), estera (20) i amida (21) (o tome v. *Amidi*, TE 1, str. 263):



Metode dobivanja karboksilnih kiselina iz nitrila također obuhvaćaju reakciju (21), jer je njihova prva faza reakcija



Metode dobivanja karboksilnih kiselina iz organometalnih spojeva s ugljik(IV)-oksidom obuhvaćaju reakcije prema shemama:



gdje je X atom halogena.

Metode dobivanja karboksilnih kiselina iz alkilhalogenida s esterom malonske kiseline ili srodnim spojevima obuhvaćaju reakcije prema shemi:



**Industrijske metode.** Za industrijsko dobivanje karboksilnih kiselina koje se proizvode u velikim količinama postoje brojne metode. Najčešće su to postupci dobivanja oksidacijom ugljikovodika, primarnih alkohola i aldehida sa zrakom, pripremom i hidrolizom nitrila, karboksiliranjem alkena, alkina ili fenoksida, oksidacijom bočnog lanca aromatskih spojeva, oksidacijom cikličkih sekundarnih alkohola (za dikarboksilne kiseline), te nekim specijalnim postupcima kao fermentacijom, saponifikacijom estera, i hidrokarboniliranjem alkena.

Neke od ovih metoda detaljnije su opisane u poglavljima o pojedinim kiselinama.

**Podjela karboksilnih kiselina.** Prema vrsti grupe R vezane na karboksilnu grupu, karboksilne se kiseline mogu podijeliti u tri velike skupine: alifatske, aromatske i alicikličke karboksilne kiseline. Zbog malog tehničkog značenja alicikličke karboksilne kiseline (kiselina u kojima je R neka cikloalkilna grupa) ne razmatraju se u ovom članku.

Promatrano s gledišta karakteristika spojeva zajedničkih za navedene skupine, ovu podjelu ne treba suviše kruto shvatiti, jer se spojevi unutar jedne od ovih skupina svojim fizičkim i kemijskim svojstvima mogu međusobno više razlikovati nego

neki iz različitih skupina. To prvenstveno ovisi o vrsti i broju funkcionalnih grupa sadržanih u grupi R.

### ALIFATSKE KARBOKSILNE KISELINE

Karakteristika ovih kiselina je što im je grupa R lanac ugljikovih atoma koji može biti različito razgranjen i različito supstituiran. Kiseline ove grupe mogu biti zasićene, nezasićene (s dvostrukim ili trostrukim vezama u lancu), monokarboksilne, dikarboksilne, polikarboksilne (već prema broju karboksilnih grupa), supstituirane ili nesupstituirane.

Neka svojstva zasićenih alifatskih kiselina ravnog lanca prikazana su u tabl. 2. Odatle se vidi da talište kiselina ne raste proporcionalno s duljinom lanca ugljikovih atoma u homolognom nizu, nego alternira. Kiseline s parnim brojem ugljikovih atoma imaju viša tališta nego slijedeći viši član homolognog niza zbog boljeg slaganja molekula u kristalnoj rešetki.

Alifatske karboksilne kiseline, posebno one kraćeg lanca, intenzivnog su vonja, oštrog i čovjeku često neugodnog.

Tablica 2  
NAJVAŽNIJA FIZIKALNA SVOJSTVA ZASIĆENIH ALIFATSKIH  
KISELINA RAVNOG LANCA S 1-10 ATOMA UGLJIKA

Kiselina	Formula	Talište °C	Vrelište °C	Topljivost (g/100 ml vode kod 15°C)
Mravlja	HCOOH	8,4	100,7	
Octena	CH <sub>3</sub> COOH	16,6	118,1	
Propionska	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	-22	141	
Maslačna	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	-8	163	
Valerijanska	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	-34,5	187	3,3
Kapronska	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	-3,9	208	0,89
Enantna	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	-7,5	223	-
Kaprilna	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	16,3	239	0,07
Pelargonska	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	12	253	-
Kaprijska	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	31	268	0,003

**Mravlja kiselina** (metanska kiselina, HCOOH,  $pK_a \approx 3,7$ ) bezbojna je tekućina oštrog mirisa i vrlo jakog nagrizajućeg djelovanja, pa je u radu s njom potrebno zaštititi kožu, (osobito) oči, i ne smiju se udisati njene pare.

I. Bregovec

Iako su sinteze mravlje kiseline iz ugljik(II)-oksida i vode zasnovane na reakciji



i iz ugljik(II)-oksida i vodika već odavno poznate, one se u industriji ne izvode, jer u usporedbi s drugim postupcima proizvodnje nisu ekonomične. Ranije se proizvodnja mravlje kiseline uglavnom zasnivala na uvođenju ugljik(II)-oksida u neki bazični akceptor, jer taj stalno pomiče ravnotežu reakcije (26) nadesno reakcijom s proizvodom kojom nastaje odgovarajući formijata, i zatim oslobađanju mravlje kiseline iz formijata nekom drugom kiselinom. Kad je akceptor natrij-hidroksid, a druga kiselina sulfatna, to se može prikazati reakcijama



Sva potrebna mravlja kiselina danas se dobiva kao sporedni produkt u proizvodnji drugih kiselina, osobito octene, oksidacijom ugljikovodika.

Mravlja se kiselina upotrebljava, slično kao i octena, za stvaranje kisele sredine, pri čemu se mravlja preferira, kad sredina uz to treba da bude još i reduktivna. Otprilike polovica svjetske proizvodnje mravlje kiseline (koju je teško procijeniti, ali je sigurno da je više desetaka tisuća tona) troši se u tekstilnoj industriji (za konzerviranje, impregniranje, egaliziranje, bubrenje itd.). Također se velike količine mravlje kiseline troše u industriji kože (npr. za dezinfekciju, uklanjanje vapna, bubrenje, kao pomagalo pri štavljenju), proizvodnji estera (v. *Esteri*, TE 5, str. 352) i formijata, u proizvodnji umjetnih vlakana (npr. kao otapalo za acetilcelulozu), za konzerviranje životnih namirnica i pri silaži (za stvaranje uvjeta za mliječno vrenje). Stanovite

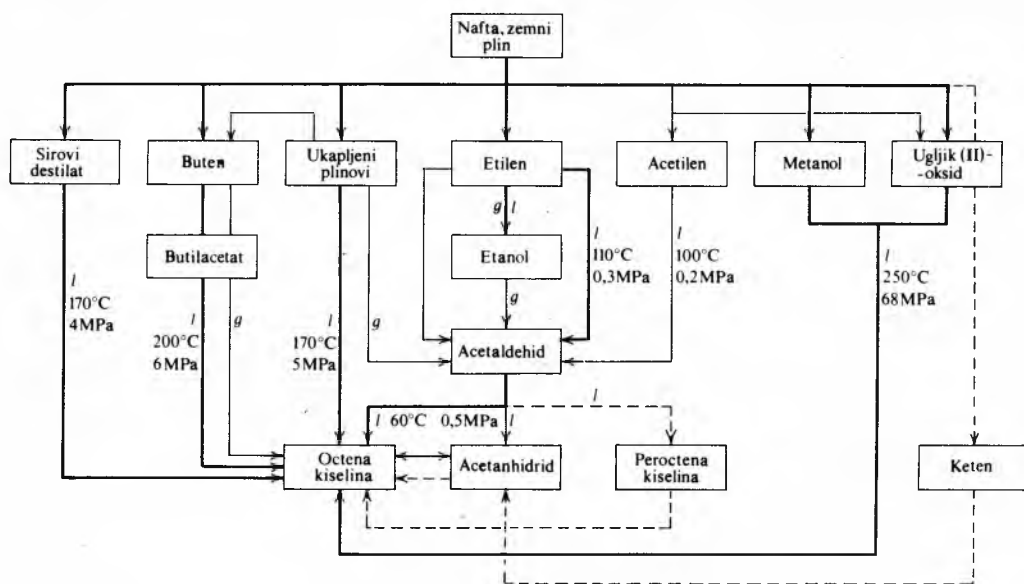
količine mravlje kiseline troše se i izravno kao lijek i kao sirovina za sinteze lijekova i bojila.

**Octena kiselina** (etanska kiselina,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $pK_a \approx 4,8$ ) na sobnoj je temperaturi bezbojna tekućina oštrog mirisa. Kad joj je koncentracija oko 99%, kristalizira na  $\sim 15^\circ\text{C}$  kao tzv. ledena octena kiselina. U svakodnevnoj je upotrebi kao ocat (otopina koja sadrži 5...10% octene kiseline).

Octena kiselina s gledišta opsega svjetske proizvodnje (bez octa; v. *Mikrobiologija*), vjerojatno  $\sim 2\text{Mt}$  godišnje, i mnoštva suvremenih postupaka za njeno dobivanje, danas je jedan od dvadesetak najvažnijih proizvoda kemijske industrije. Glavni suvremeni postupci proizvodnje octene kiseline zasnivaju se na iskorištavanju petrokemikalija kao sirovina (sl. 1).

pa se ostatak plina smije ispustiti u okolinu. Ukapljeni butan vraća se u proces, a iz sirove kiseline odvajaju se pojedini njeni sastojci, među kojima i stanovite količine smjesa ketona i estera upotrebljivih za otapala.

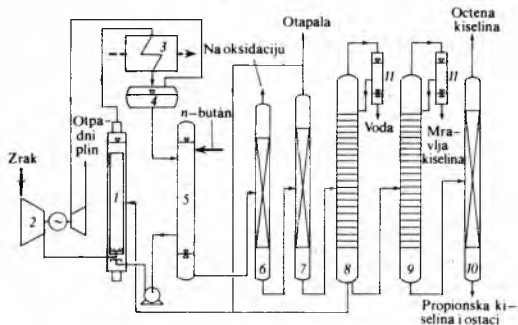
Suvremena kontinualna izvedba klasičnog postupka oksidacije etanala (16) također je vrlo važna za proizvodnju octene kiseline (sl. 3). Pri tome se etanal katalitički (obično s pomoću mangan-acetata) oksidira zrakom, ili smjesom kisika i zraka u otopini u octenoj kiselini, na  $50\text{--}70^\circ\text{C}$  i pod  $0,5\text{--}1\text{MPa}$ . Toplina reakcije odvodi se iz sustava recirkulacijom jednog dijela reakcijske smjese kroz hladnjak izvan reaktora. Plin iz reaktora ispire se najprije sirovom kiselinom kojom se uklanja etanal koji nije reagirao, a zatim vodom kojom se uklanja



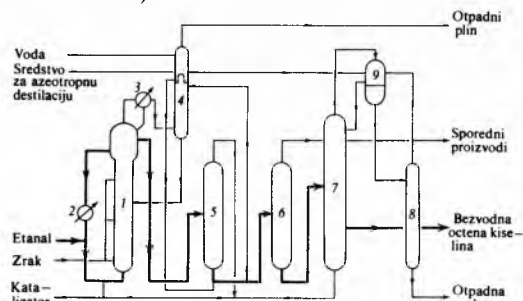
Sl. 1. Postupci proizvodnje octene kiseline iz petrokemikalija. *l* procesi u kapljevitom, *g* u plinskom stanju

Od svih tih postupaka u suvremenoj industriji (posebno u SAD) najvažniji su međusobno slični postupci na bazi izravne oksidacije sirovih destilata nafte s vrelištima  $15\text{--}95^\circ\text{C}$  i nižih alkana i njihovih smjesa (npr. lakog benzina) dobivenih ukapljanjem iz zemnog ili iz plina od rafinacije nafte. Pri proizvodnji octene kiseline iz butanske frakcije (sa 98...99% *n*-butana) ugljikovodika (sl. 2) dobivaju se i znatne količine mravlje i nešto propionske kiseline. Pri tome se u reaktor dovodi predgrijani butan i oksidira zrakom, ponekad obogaćenim kisikom, u sirovoj kiselini, zbog čega se dio kiseline recirkulira u proces. (O mehanizmu procesa v. *Alifatski ugljikovodici*, TE1, str. 198). Reakcijski plin (uglavnom smjesa kiseline, butana i dušika) ohladi se zrakom (koji se zatim upotrebljava za grijanje u procesu) na  $\sim 40^\circ\text{C}$  i zatim rashladnim uređajem na  $\sim -5^\circ\text{C}$ , te ekspanzijom u zagonskoj turbini kompresora na  $\sim -60^\circ\text{C}$ . Tim hlađenjem skoro se potpuno ukapljaju sirova kiselina i butan,

kiselina. Plin se zatim smije ispustiti u okolinu. Etanski spirak vraća se u proces, a kiselinski pridružuje sirovoj kiselini, dobivenoj uklanjanjem etanala iz kalijeveg produkta reaktora destilacijom. Sirova se kiselina čisti od sporednih proizvoda destilacijom, a zatim suši azeotropnom destilacijom (obično s pomoću etilacetata).

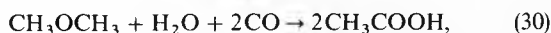
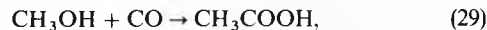


Sl. 2. Shema proizvodnje octene kiseline oksidacijom butana. 1 reaktor, 2 kompresor, 3 sustav za hlađenje, 4 skupljač kondenzata, 5 odjeljivač, 6 tlačna kolona, 7, 8, 9 i 10 destilacijske kolone, 11 deflegmatori



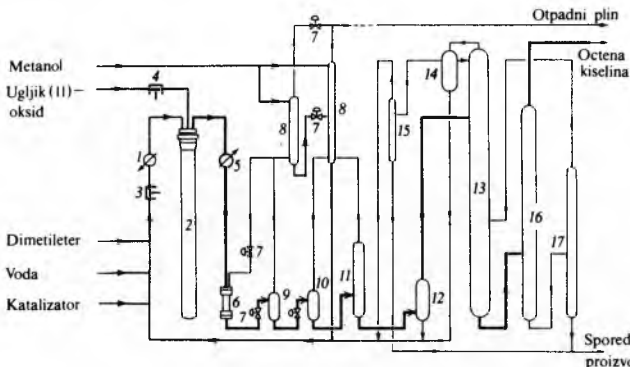
Sl. 3. Shema proizvodnje octene kiseline oksidacijom etanala. 1 reaktor, 2 hladnjak, 3 deflegmator, 4 kolona za ispiranje otpadnog plina, 5 kolona za uklanjanje etanala, 6 kolona za uklanjanje metilacetata, 7 kolona za sušenje kiseline, 8 kolona za rekuperaciju sredstva za sušenje, 9 odvajać

U najnovije vrijeme vrlo značajne količine octene kiseline dobivaju se katalitičkim (obično s pomoću smjese kobalt-acetata i kobalt-jodida) karboniliranjem metanola i dimetiletera (kao nusproizvod pri dobivanju metanola) na temperaturama iznad  $150^\circ\text{C}$  i tlakovima iznad  $20\text{MPa}$ . Proces (sl. 4) se zasniva na reakcijama



a komplicira se nizom sporednih reakcija. Pri tome se odvijaju reakcije nastalih kiseline s metanolom (uz proizvodnju estera),

reakcija (26) i druge reakcije ugljik(II)-oksida s vodom. U reaktor se izravno dovode ugljik(II)-oksid i smjesa dimetiletera s vodom, kojoj se dodaju svježe količine katalizatora. Da bi se rekuperirao jod koji je u reakcijskom sustavu djelomično vezan u metiljodid, metanol se dovodi preko kolona za ispiranje plinova koji se dobivaju višekratnom ekspanzijom kapljevih produkata reaktora. Plin koji preostaje nakon ispiranja sadrži 65...75% ugljik(II)-oksida, pa se može korisno upotrijebiti (kao gorivo, ili nakon čišćenja, ponovno za sintezu). Nakon ekspanzije iz sirove kiseline najprije se izdvaja katalizator, koji se onda vraća u proces. Zatim se kiselina čisti destilacijom, najprije od lakše hlapljivih sastojaka (među kojima je i mravlja kiselina), a zatim od teže hlapljivih. Lakše hlapljivi sastojci mogu se vratiti u proces, gdje opet reagiraju, ili se mogu upotrijebiti kao sporedni proizvodi.



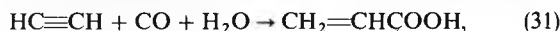
Sl. 4. Shema proizvodnje octene kiseline karboniliranjem metanola. 1 pregrijač, 2 reaktor, 3 tlačna crpka, 4 kompresor, 5 hladnjak, 6 visokotlačni odvajač, 7 ekspanzijski ventili, 8 kolone za ispiranje, 9 srednjotlačni odvajač, 10 ekspanzijska posuda, 11 kolona za odvajanje plina, 12 odvajač katalizatora, 13 kolona za odvajanje vode, 14 odvajač, 15 kolona za destilaciju ostatka, 16 kolona za destilaciju kiseline, 17 kolona za destilaciju sporednih proizvoda

Velike količine octene kiseline, osim za konzerviranje (uglavnom ocat), troše se u različitim sintezama (najviše bojila, lijekova, mirisnih tvari i međuprodukata u tim sintezama), za dobivanje anhidrida pri aceticiranju (najviše u proizvodnji acetata celuloze), dobivanje acetona i estera (najviše kao otapala za naliče, ljepila), za proizvodnju umjetnih smola (najviše monomera, posebno vinilacetata), za proizvodnju soli (najviše natrij-acetata), te za koagulaciju (npr. lateksa), impregniranje, apretiranje i jetkanje.

Ž. Viličić

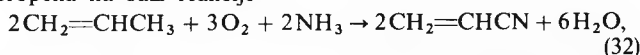
**Nezasićene niskomolekularne alifatske monokarboksilne kiseline.** Neke od ovih kiselina (akrilna, metakrilna i krotenska kiselina) imaju i same stanovito tehničko značenje u proizvodnji umjetnih smola, ali su prvenstveno zanimljive zbog nekih njihovih derivata (estera, nitrila) koji su za to vrlo važne sirovine.

*Akrlina kiselina* (propanska kiselina,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ , t. t.  $13^\circ\text{C}$ , t. k.  $141^\circ\text{C}$ ) dobiva se karboniliranjem etina u vodi uz nikal(IV)-karbonil i solnu kiselinu kao katalizatore reakcijom



koja se izvodi na  $50^\circ\text{C}$ . Esteri akrilne kiseline (akrilati) nastaju sličnom reakcijom kad se namjesto vode za otapalo upotrebljavaju odgovarajući alkoholi.

Drugi važan derivat akrilne kiseline, akrilonitril ( $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ ), koji također služi kao sirovina u proizvodnji plastičnih masa, može se prirediti na više načina (iz etena, etina ili propena). Najjeftiniji je moderni postupak oksidacije propena na bazi reakcije

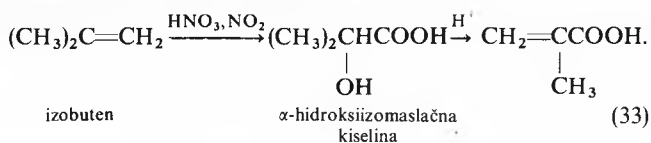


koja se izvodi na  $\sim 450^\circ\text{C}$  uz prisutnost katalizatora na bazi oksida molibdena i bizmuta.

*Metakrilna kiselina* ( $\alpha$ -metakrilna, 2-metilpropenska kiselina,  $\text{CH}_2=\text{CCOOH}$ ) dobiva se oksidacijom izobutena sa smjesom

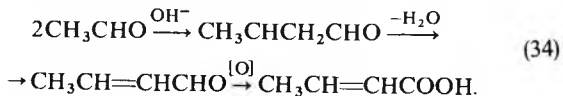


nitratne kiseline i dušik(IV)-oksida i dehidrogenacijom nastale  $\alpha$ -hidroksiizomaslačne kiseline:



Polimerizacijom metilmetakrilata s peroksidom kao inicijatorom dobivaju se tvrdi prozirni polimeri poznati pod imenima Lucite, Crystallite i Plexiglas.

*Krotenska kiselina* (2-butenaska kiselina,  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ , t. t.  $71,5^\circ\text{C}$ ) dobiva se aldolnom kondenzacijom etanala i oksidacijom nastalog 2-butenala (krotonaldehida):



U kontinuiranom postupku proizvodnje 25%-tna vodena otopina etanala uvodi se u reaktor na  $160^\circ\text{C}$  i pod 3 MPa, a nastali 2-butenal obično se ekstrahira iz vodene otopine ksilenom.

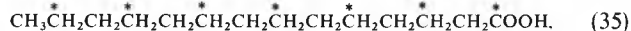
Esteri ove kiseline ne polimeriziraju lako kao oni od akrilne, odnosno metakrilne.

**Masne kiseline.** Pod ovim nazivom razumijevaju se karboksilne kiseline kojima je R alkilna ili alkenilna grupa. Prema starijoj klasifikaciji pod pojmom masnih kiselina razumijevale su se karboksilne kiseline duljeg lanca (zasićene i nezasićene), esteri kojih su glavni sastojci biljnih i životinjskih masti, ulja i voskova (odatle i naziv ovoj skupini spojeva). Uglavnom su ti esteri gliceridi (v. *Masti i ulja*).

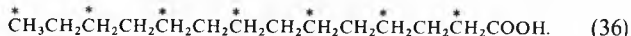
Tablica 3  
FORMULE I TALIŠTA NAJVAŽNIJIH MASNIH KISELINA

Kiselina	Formula	Talište °C
Laurinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	44
Miristinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	54
Palmitinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	63
Stearinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	70
Arahinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	75
Behenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	80
Lignocerna	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	84
Oleinska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13
Vakcenska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	44
Ricinolna	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	5
Linolna	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-5
Linolenska	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-10
Arahidonska	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-50

Nazivi, formule i tališta za strukturu prirodnih glicerida najvažnijih masnih kiselina prikazani su u tabl. 3. Odatle se može zaključiti da je broj ugljikovih atoma lanaca molekula masnih kiselina iz prirodnih izvora paran. (To je zaista skoro uvijek.) Ta se činjenica mogla objasniti kad su postali pristupačni izotopski obilježeni spojevi. Pokazalo se da iz octene kiseline, koja ima u karboksilnoj grupi ugrađen izotop  $^{14}\text{C}$  (u formulama označen zvjezdicom), organizam sintetizira masne kiseline s tim izotopom ugrađenim na slijedeći način:

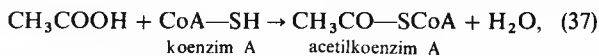


a iz octene kiseline s tim izotopom u metilnoj grupi masne kiseline koje imaju raspored ugrađenog izotopa:



To znači da biosinteza masnih kiselina teče kombinacijom  $\text{C}_2$ -jedinica octene kiseline. Taj se proces može pojednostavnjeno opisati na ovaj način: octena se kiselina aktivira za biosintezu

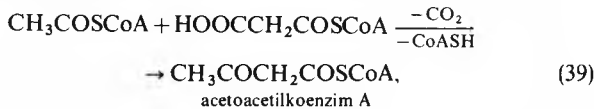
spajanjem s koenzimom A preko tiolne grupe (SH) koenzima



pa karboksiliranjem time stvorenog acetilkoenzima A nastaje malonilkoenzim A

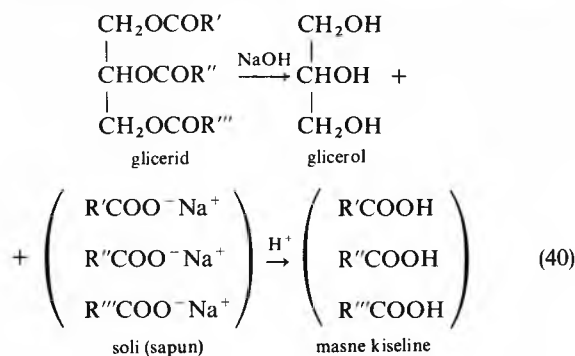


koji zatim reagira s drugom molekulom koenzima A i uz dekarboksilaciju nastaje acetoacetilkoenzim A:



na što slijede također enzimatske reakcije hidrogenacije (karbonylne skupine), dehidratacije (u kojoj sudjeluje i susjedna metilenska skupina, pri čemu se formira dvostruka veza) i ponovne hidrogenacije (sada te veze). Konačan proizvod tih reakcija jest butirilkoenzim A, s kojim se onda ponavlja ciklus jednakim mehanizmom. Svakim ponavljanjem tog ciklusa nastaje proizvod s lancem duljim za dva atoma ugljika.

Glavne sirovine za dobivanje masnih kiselina još uvijek su prirodne masti i ulja. Pri tome se najprije dobivaju smjese masnih kiselina, obično alkalnom hidrolizom (v. *Esteri*, TE 5, str. 352) i zatim kiselim cijepanjem nastalih sapuna. (Pri tome u smjesu masnih kiselina dospijevaju i neosapunjivi sastojci masti.) Jedan od nizova reakcija koje taj proces obuhvaća može biti



(O sapunima i njihovom dobivanju pobliže v. *Sapuni*.)

I. Bregovec

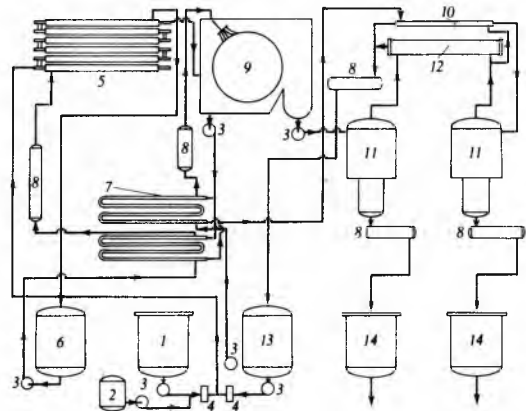
Poznati su i postupci dobivanja smjesa masnih kiselina iz drugih sirovina. Međutim, osim postupka oksidacijom ugljikovodičnih voskova (osobito parafina), koji je u nedavnoj prošlosti, uglavnom u Njemačkoj, bio prilično važan za industriju, nijedan od njih nema značenja za privredu.

Zbog ekonomskih i tehničkih poteškoća u opskrbljivanju prirodnim mastima i uljima za vrijeme drugog svjetskog rata, u Njemačkoj su se oksidacijom parafina dobivale vrlo velike količine masnih kiselina. Poslije toga ti su postupci postali neekonomični zbog visokih cijena parafina.

Za odvajanje masnih kiselina jednih od drugih iz njihovih smjesa ima mnogo postupaka. Najjednostavniji među njima jesu postupci izravnom kristalizacijom zasićenih, iz smjese zasićenih i nezasićenih masnih kiselina, a zatim filtracijom. Na taj se način dobivaju npr. tehnički čvrsti stearin (smjesa kojoj je glavni sastojak stearinska kiselina) i kapljevit olein (smjesa kojoj je glavni sastojak oleinska kiselina) iz smjese masnih kiselina loja.

Masne se kiseline djelotvornije odvajaju jedne od drugih iz otopina njihovih smjesa kristalizacijom zasićenih hlađenjem. Pri tome se dobivaju i kvalitetniji proizvodi (npr. čvršći stearin s više stearinske i čišći olein s više oleinske kiseline). Jedan od najpoznatijih postupaka za to jest kontinualni postupak Emersol (sl. 5). Smjesa masnih kiselina (također dobivena iz loja, ali prije toga rafinirana jednostavnom destilacijom) otapa se u metanolu (strujanjem u cijevima). Zasićene kiseline kristaliziraju se iz otopine u cijevnom hladnjaku s plaštem kroz koji protu-

strujno cirkulira metanol s temperaturom  $\sim -12^\circ\text{C}$ . Kaša s izlučenim kristalima izdvaja se iz suspenzije vakuumskim filtrom s rotirajućim bubnjem. Na tom se aparatu također s kristala metanolom spire otopina nezasićenih masnih kiselina. Iz kaše se zatim uklanja metanol destilacijom. Prije odvajanja metanola od nezasićenih masnih kiselina filtratom (u kojem je i spirak) prethlađuje se metanol koji služi kao rashladno sredstvo i metanol koji se upotrebljava za spiranje; nakon toga se filtrat još i zagrijava. Da bi se spriječila esterifikacija, u destilatorima se metanol odvaja od stearina, odnosno oleina vodenom parom. Proces se vodi uz istovremenu rektifikaciju tako da se ukapljivanjem para koje napuštaju destilatore dobiva kondenzat za 90% metanola koji se može vratiti u proces.



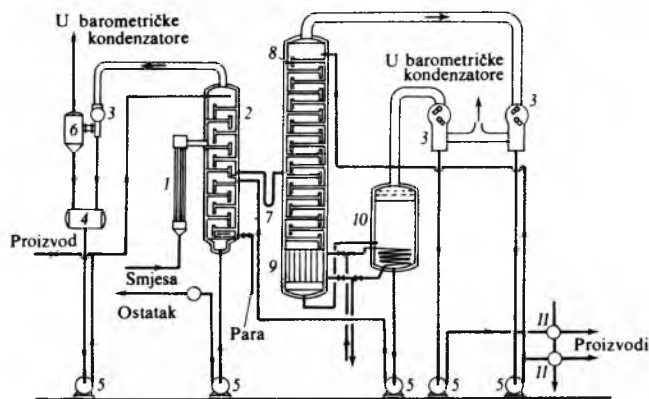
Sl. 5. Shema proizvodnje stearina i oleina postupkom Emersol. 1 rezervoar za smjesu masnih kiselina, 2 rezervoar sredstva za olakšanje kristalizacije (mast), 3 crpke, 4 dozatori, 5 kristalizator, 6 rezervoar metanola za hlađenje, 7 izmjenjivač topline, 8 hladnjaci, 9 filter, 10 zagrijač, 11 destilatori, 12 kondenzator, 13 rezervoar metanola za otapanje, 14 rezervoari za proizvode

Postupci selektivne ekstrakcije koji se u novije vrijeme u znatnoj mjeri upotrebljavaju za rafinaciju biljnih ulja također su upotrebljivi za odvajanje masnih kiselina jednih od drugih. Za tu je svrhu prikladno otapalo, npr., smjesa furfurola i benzina.

Neki najnoviji postupci odvajanja zasićenih od nezasićenih masnih kiselina zasnivaju se na emulgiraju njihovih smjesa. Pri tome se dobivaju emulzije složenog sastava: u njihovoj uljanoj fazi nalaze se nezasićene masne kiseline, a njihova vodena faza suspenzija je kristala zasićenih masnih kiselina. Te se dvije faze lako odvajaju jedna od druge centrifugiranjem, a iz njih se lako dobivaju masne kiseline. Odvajanje je obično potpuno, ali ako nije, može se postići ponavljanjem operacija. Prednosti ovih postupaka u usporedbi s opisanima brojne su i velike (npr. jednostavna i jeftina postrojenja, mali troškovi proizvodnje, čistoća produkata), pa su vrlo ekonomični, posebno za proizvodnju stearina i oleina iz loja, koji su potrebni suvremenoj industriji u golemim količinama.

Za odvajanje pojedinih masnih kiselina jednih od drugih ima mnogo rektifikacijskih postupaka. U jednome od njih (sl. 6) predgrijava se smjesa masnih kiselina najprije predrektificira s direktnom parom pod sniženim tlakom. Za stvaranje podtlaka koji se održava u čitavom rektifikacijskom sustavu služi uređaj koji se sastoji od termokompresora i barometričkih kondenzatora. Djelomičnim ukapljivanjem para koje napuštaju kolonu za predrektifikaciju dobiva se frakcija masnih kiselina s najnižim vrelištem. Od toga se jedan dio izvodi iz sustava kao proizvod, a drugi vraća u kolonu za predrektifikaciju kao pretičak. Ostatak para ukapljuje se u sustavu barometričkih kondenzatora. Taj dio kondenzata izvodi se iz sustava zajedno s vodom koja napušta kondenzatore. Predrektificirana smjesa izvodi se iz gornje polovice kolone za predrektifikaciju i uvodi u donju polovicu kolone za rektifikaciju, koja se indirektno grije parom dowtherma. Pare koje napuštaju ovu kolonu opet se ukapljuju i jedan njihov dio izvodi se iz sustava kao (drugi) proizvod, a jedan se vraća u proces kao pretičak. Ostatak, koji se izvodi s dna kolone za rektifikaciju, dalje se destilira

u kotlovskom destilatoru, također indirektno grijan parom dowtherma. Frakcija masnih kiselina koje se dobivaju ukapljivanjem para iz tog aparata izvodi se iz sustava kao dalji (treći) proizvod. Ostatak iz kotlovskog destilatora vraća se u donju polovicu kolone za predrektifikaciju kao još jedan pretičak. S dna predrektifikatora izvodi se konačni ostatak od destilacije kao još jedan (četvrti) proizvod.



Sl. 6. Shema jednog postupka rektifikacije smjese masnih kiselina. 1 predgrijač, 2 kolona za predrektifikaciju, 3 površinski kondenzatori, 4 prihvatna posuda, 5 crpke, 6 odvajач kapljica, 7 sifon, 8 kolona za rektifikaciju, 9 grijači (kolone i destilatora), 10 kotlovski destilator, 11 hladnjaci

Velike količine masnih kiselina troše se u industriji gume (kao plastifikatori) i umjetnih smola, u tekstilnoj industriji, za proizvodnju svijeća i specijalnih, tzv. metalnih sapuna. (Područje primjene metalnih sapuna vrlo je široko. U to se ne računaju alkalne soli masnih kiselina u sapunima, koji su još uvijek najvažnija sredstva za održavanje higijene tijela.)

Ž. Viličić

**Alifatske dikarboksilne kiseline.** Od spojeva ove grupe najčešći su oni s karboksilnim grupama na krajevima lanca ugljikovih atoma općenite strukture: HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH, gdje je *n* cijeli broj.

Induktivni efekt još jedne karboksilne grupe u molekulama ovih spojeva znatno povećava njihovu prvu konstantu disocijacije (*K*<sub>a1</sub>), no nakon toga dolazi do izražaja inverzni induktivni efekt karboksilat-iona (tabl. 4).

Tablica 4

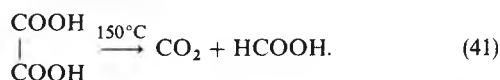
TALIŠTA I KONSTANTE DISOCIJACIJE DIKARBOKSILNIH KISELINA SA 2-6 ATOMA UGLJIKA U LANCU

Kiselina	<i>n</i>	Talište °C	<i>pK</i> <sub>a1</sub>	<i>pK</i> <sub>a2</sub>
Oksalna	0	189	1,46	4,3
Malonska	1	136	2,77	5,6
Jantarna	2	185	4,18	5,6
Glutarna	3	98	4,23	5,5
Adipinska	4	152	4,43	5,6

Tehnički važniji spojevi iz ove skupine jesu oksalna, jantarna, maleinska, adipinska i sebacinska kiselina.

**Oksalna kiselina** (etanska dikiselina, HOOC-COOH) nalazi se u različitim vrstama voća i povrća u slobodnom stanju zajedno sa svojim solima, kao npr. kalij-hidrogenoksalatom (HOOC-COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>) u lišću kiselice (*Rumex acetosa*) i srodnih biljaka.

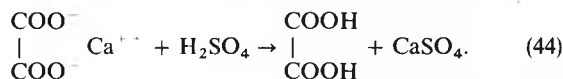
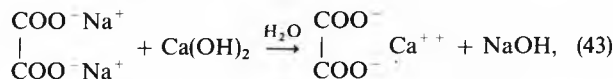
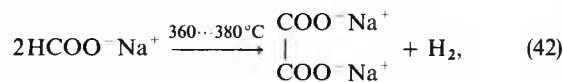
Zagrijavanjem se oksalna kiselina raspada u mravlju kiselinu i ugljik(IV)-oksid reakcijom



Lako reagira s oksidansima raspadajući se u ugljik(IV)-oksid i vodu, te djeluje jako redukativno.

Oksalna se kiselina danas proizvodi industrijski pirolizom natrij-formijata, konverzijom pri tome nastalog natrij-oksalata

u kalcij-oksalat i oslobađanjem iz te soli sulfatnom kiselinom na bazi reakcija:



Upotreba oksalne kiseline zasniva se osobito na njenim redukcijskim svojstvima. Tako npr. služi za dekoloriranje (slame, perja, stearina, kože itd.), čišćenje (uklanjanje rđe, mrlja od tinte), izradbu preparata za njegu metalnih površina. Znatne se količine oksalne kiseline troše u tekstilnoj industriji (za močila, neutralizaciju), za štavljenje, dobivanje oksalata (estera), različite sinteze.

**Jantarna kiselina** (butanska 1,4-dikiselina, HOOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) nazvana je po tome što se nekad dobivala destilacijom otpadaka od preradbe jantara. Za tehničku upotrebu njeno je najvažnije kemijsko svojstvo da lako stupa u reakcije s etilenoksidom i polihidroksi-spojevima, posebno butandiolom.

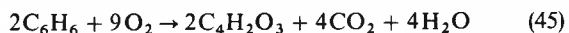
Najvažniji tehnički procesi proizvodnje jantarne kiseline jesu oksidacija butan-(1,4)-diola ili tetrahidrofurana nitratnom kiselinom, jer su obje te sirovine dovoljno pristupačne.

Najviše se jantarna kiselina upotrebljava za proizvodnju poliestera. Visokomolekularni proizvodi te vrste služe za proizvodnju vrlo elastičnih niti, a niskomolekularni kao otapala, plastifikatori i umjetne smole za vrlo različite svrhe. Proizvodi kondenzacije jantarne kiseline s etilenoksidom topljivi su u vodi i služe za plastifikaciju želatine. Proizvodi kondenzacije jantarne kiseline s glicerolom imaju svojstva slična gliptalnim smolama i upotrebljavaju se za slične svrhe.

**Maleinska kiselina** (butenska 1,4-dikiselina) jest cis-izomer spoja s formulom HOOCCH=CHCOOH. Istu formulu ima i njen trans-izomer, fumarna kiselina, koja se uglavnom i dobiva izomerizacijom maleinske kiseline kuhanjem sa solnom kiselinom u vodenoj otopini.

Maleinska kiselina izvanredno je reaktivan spoj: vrlo se lako dehidratizira stvarajući anhidrid (to je heterociklički spoj s peteročlanim prstenom), hidratizira, oksidira (produkti hidratacije i oksidacije maleinske kiseline jesu jabučna, odnosno vinska kiselina), esterificira, polimerizira i polikondenzira, itd.

Maleinska kiselina dobiva se tehnički iz anhidrida proizvedenog katalitičkom oksidacijom benzena na bazi reakcije



ili na sličan način iz petrokemikalija (plinova s visokim sadržajem butena) u parnoj fazi. Katalizatori za ovu reakciju obično su na bazi vanadij(V)-oksida i molibden(III)-oksida na nosiocima od aluminij(III)-oksida, s malim količinama fosfatne kiseline.

Maleinska kiselina i njen anhidrid najviše se troše za proizvodnju visokopolimernih proizvoda, posebno umjetnih smola polieterskog karaktera koje služe kao komponente veziva nalicha i obloga. Velike količine maleinske kiseline troše se i za proizvodnju estera, koji služe za proizvodnju miješanih polimerizata. (Za iste svrhe troše se i stanovite količine fumarne kiseline.) Pri tome se dobivaju proizvodi s nekim specifičnim svojstvima. Stanovite količine maleinske kiseline troše se i kao sredstvo za poboljšavanje vezivnih svojstava sušivih ulja.

**Adipinska kiselina** (heksanska 1,6-dikiselina, HOOC(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>COOH). Za primjenu adipinske kiseline njena najvažnija svojstva jesu što se lako esterificira s primarnim monoolima u diestere i kondenzira s polihidroksi-spojevima i poliamidima u polieterske, odnosno poliamidne proizvode.

Među postupcima za dobivanje adipinske kiseline najvažniji su oni koji se zasnivaju na katalitičkoj oksidaciji frakcija nafte

bogatih cikloheksanom. Ona se može izvesti zrakom, pri čemu je glavna reakcija



Međutim, izgleda da su od ovih najekonomičniji kontinualni postupci u kojima se oksidacija cikloheksana izvodi dvostepeno. Pri tome se cikloheksan oksidira zrakom samo do proizvodnje smjese cikloheksanola i cikloheksanona s razmjerno malim stupnjem konverzije (do 25% računato na cikloheksan) u prisutnosti kontakta na bazi soli kobalta ili mangana, bakra, pa se cikloheksan odvaja prikladnom destilacijskom metodom i vraća u proces, a produkti te oksidacije dalje oksidiraju nitratnom kiselinom.

Velika svjetska proizvodnja (vjerojatno ~1,5 Mt) adipinske kiseline čini ju jednim od izvanredno važnih proizvoda suvremene kemijske industrije. Najviše se (više od 90% od proizvodnje) adipinska kiselina upotrebljava u proizvodnji poliamidnih kondenzata (osobito Nylona 66). Znatne količine adipinske kiseline troše se i za proizvodnju elastomera (to su različiti poliesterski kondenzati), plastifikatora (najčešće su to tvari kojima su glavni sastojci dilauriladipat ili dicetiladipat) i maziva (obično su to smjese diestera dobivene esterifikacijom adipinske kiseline smjesama primarnih alkohola sa 4 do 14 ugljikovih atoma u lancu).

*Sebacinska kiselina* (dekanska 1,10-dikiselina,  $HOOC(CH_2)_8COOH$ ) ima slična, za upotrebu važna svojstva kao i adipinska kiselina.

Za dobivanje sebacinske kiseline služe različiti postupci u kojima se kao osnovne sirovine upotrebljavaju masne kiseline i petrokemikalije. Temeljni proces na bazi masnih kiselina jest alkalna piroliza natrij-ricinoleata. Pri tome glavnom reakcijom uz sebacinsku nastaje ekvimolarna količina 2-oktanola. (Već prema uvjetima pirolize, sporednim reakcijama nastaju još veće ili manje količine 2-oktanona i 10-oksidekanske kiseline.) Pri tome sirovina može biti i ulje ricinusa, koje se može izravno podvrći alkalnoj pirolizi, ili neka nezasićena masna kiselina iz koje se na neki način prije toga može dobiti ricinolna kiselina.

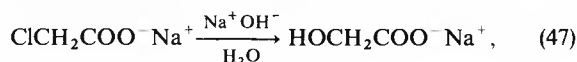
Najprikladnije petrokemijske sirovine za proizvodnju sebacinske kiseline jesu ciklopentanon i cikloheksanon. Postupci proizvodnje obuhvaćaju oksidaciju tih sirovina u perokside i redukciju tih peroksida.

I sebacinska kiselina najviše se troši u proizvodnji poliamidnih kondenzata (Nylona 6-10), plastifikatora i maziva.

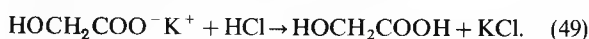
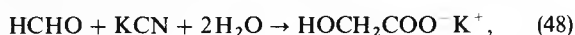
**Alifatske oksikarboksilne kiseline.** Zbog prisustva hidroksi-skupina u njihovim molekulama ove kiseline sklone su ciklizaciji unutar molekularnom esterifikacijom, pri kojoj nastaju laktoni (ponekad zvani i unutarnjim esterima); također razmjerno lako stupaju u reakcije međumolekularne esterifikacije i različite druge reakcije karakteristične za kiseline i alkohole.

Uz ricinolnu kiselinu (koja se klasificira kao masna samo zbog prisutnosti glicerida u biljnim uljima) važnije monohidroksikiseline iz ove skupine jesu glikolna i mliječna. Iz te skupine spojeva tehnički su najvažniji spojevi s više karboksilnih skupina: limunska i vinska kiselina.

*Glikolna kiselina* (hidroksioctena kiselina, hidroksietanska kiselina,  $HOCH_2COOH$ , t. t. 80°C) nalazi se u različitim prirodnim materijalima, npr. u soku šećerne repe, u šećernoj trsci i u nezrelom grožđu. Industrijski se dobiva saponifikacijom monokloroacetne kiseline otopinom natrij-hidroksida, ili natrij-karbonata, pri čemu se odvija reakcija



i oslobađanjem iz nastalog natrij-glikolata solnom kiselinom, ili iz formaldehida i kalij-cijanida, reakcijama



Znatne količine glikolne kiseline troše se u tekstilnoj industriji (pri bojenju i tiskanju), industriji kože (za odvapnjenja-

vanje, pri bojenju, osobito pri obradi finih proizvoda) i krzna (za oplemenjavanje i pri bojenju).

*Mliječna kiselina* ( $\alpha$ -hidroksipropionska, 2-hidroksipropionska kiselina,  $CH_3-CH(OH)-COOH$ , t. t. 53°C) nalazi se u različitim



prirodnim materijalima: skoro u svim vrstama voća, mlijeku, mišićima, vinu, kiselom kupusu itd. Ima asimetrični ugljikov atom, pa se može pojaviti u dva enantiomerna oblika, koja su i poznata: L-(+)-mliječna kiselina (t. t. 53°C), D-(-)-mliječna kiselina (t. t. 53°C) i racemična D,L-mliječna kiselina (t. t. 18°C). S kalij-permanganatom mliječna se kiselina oksidira u octenu kiselinu.

Industrijska proizvodnja mliječne kiseline (kao L-(+)-sarkomliječne) osniva se na fermentaciji laktoze uz *Bacillus acidi lactici*:



Druga je metoda fermentacijom saharoze s *Rhizopus orizae*. D-(-)-mliječna kiselina dobiva se fermentacijom saharoze uz *Bacillus acidi laevolactici*.

Najviše se mliječna kiselina upotrebljava za konzerviranje namirnica i kao dodatak različitim napicima. Tada mora biti vrlo čista. Čišćenje je mliječne kiseline dobivene iz čistih ugljikohidrata jednostavno: obuhvaća taloženje kalcij-sulfata sulfatnom kiselinom, filtriranje i uparavanje filtrata.

Osim u prehrambenoj industriji, znatne količine mliječne kiseline troše se i u kemijskoj industriji za slične svrhe kao i glikolna kiselina.

*Vinska kiselina* (dihidroksijantarna, 2,3-dioksibutanska dikiselina, *acidum tartaricum*,  $HOOCCHOHCHOHCOOH$ , t. t. 170°C). Soli ove kiseline, osobito monokalij-tartarat, nalaze se u ostacima od proizvodnje vina (vinskom kamenu, talogu od vrenja itd.). Ti ostaci služe kao sirovine za dobivanje vinske kiseline, koje se zasniva na konverziji monokalij-tartarata u kalcij-tartarat, razlaganju kalcij-tartarata sulfatnom kiselinom i čišćenju time oslobođene vinske kiseline kristalizacijom i prekrizalizacijom.

Svjetska proizvodnja vinske kiseline vjerojatno je ~50 kt. Velike količine vinske kiseline troše se u prehrambenoj industriji (za zakiseljavanje, izradbu preparata za pekarstvo, antioksidanse). Važna je i njena potrošnja za izradbu farmaceutskih i kozmetičkih preparata. Stanovite količine vinske kiseline troše se i za izradbu tartarata, estera i za druge industrijske svrhe (npr. u tekstilnoj industriji za tiskanje tkanina, proizvodnju paus-papira).

*Limunska kiselina* (citronska, 2-oksipropan-1,2,3-trikarboksilna kiselina, t. t. 153°C) i njene soli izvanredno su raširene u prirodi (nalazi se u svim dijelovima mnogobrojnih biljaka i životinjskih organizama, mlijeku, krvi i proizvodima metabolizma).

Suvremena proizvodnja limunske kiseline (vjerojatno ~300 kt) zasniva se na različitim procesima fermentacije niza ugljikohidratnih materijala, a u novije vrijeme i ugljikovodika. Najčešće se limunska kiselina proizvodi iz otopina šećera dobivenih iz šećerne trske i repe.

Najviše se limunska kiselina troši u prehrambenoj industriji. Dodaje se npr. napicima, margarinu i konzervama za postizavanje različitih efekata. Stanovite količine limunske kiseline troše se i za tehničke svrhe, npr. u različitim sredstvima za čišćenje i jetkanje, u galvanotehničkim kupkama.

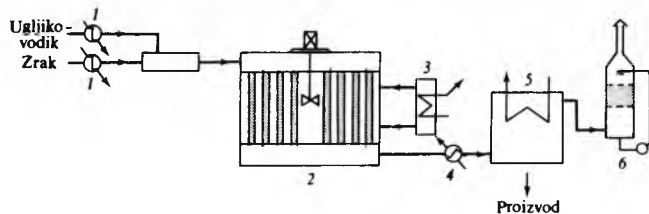
## AROMATSKE KARBOKSILNE KISELINE

Ove kiseline skupina su spojeva kojima grupa R ima ugljikov skelet aromatskog tipa. Taj skelet može biti različito supstituiran, a molekula može sadržavati jednu ili više karboksilnih grupa. U ovu skupinu često se svrstavaju i karboksilne kiseline u kojima karboksilna grupa nije direktno vezana na aromatski dio nego na pokrajni lanac u molekuli.

Za te spojeve karakteristično je da se na običnim temperaturama nalaze u kristalnom stanju, da su im tališta relativno visoka, da su slabije topljivi u vodi i da su jače kiseline nego nesupstituirane alifatske.



Tehnički važne aromatske karboksilne kiseline danas se proizvode uglavnom različitim katalitičkim procesima parcijalne oksidacije alkilaromatskih ugljikovodika (sl. 7). Od tih najjednostavniji su procesi parcijalne oksidacije u parnoj fazi, pri čemu uglavnom nastaju anhidridi. (Kiseline se poslije lako mogu dobiti hidratizacijom.) Oni su važni za proizvodnju svih izomera ftalnih, toluenkarboksilnih i benzentrikarboksilnih kiselina.



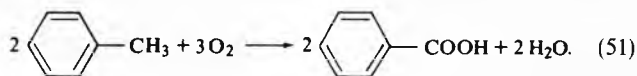
Sl. 7. Principijelna shema proizvodnje aromatskih karboksilnih kiselina oksidacijom ugljikovodika. 1 predgrijač, 2 reaktor, 3 hladnjak solne kupke, 4 izmjenjivač topline, 5 kondenzator, 6 praonik

Pare ugljikovodika i zrak (ili kisik) zajedno se uvode u reaktor, gdje dolaze u dodir s katalizatorom na bazi vanadij(V)-oksida, s primjesama različitih drugih oksida metala, već prema potrebnim specifičnostima traženog djelovanja. (Namjesto u shemi prikazanog reaktora s mirujućim slojem katalizatora, hladnog solnom kupkom u zatvorenom krugu uz pomoć posebnog hladnjaka izvan aparata, može se upotrijebiti neki drugi, npr. reaktor za izvođenje procesa u fluidiziranom sloju katalizatora; v. *Fluidizacija*, TE5, str. 478). Temperature procesa u reaktoru jesu 350–550°C, već prema reakciji koja se izvodi. Toplina iz reakcijskog sustava može se upotrijebiti za proizvodnju pare, predgrijavanje itd. Temperatura kondenzacije proizvoda regulira se tako da se ne ukapljuje voda prisutna u plinovima. Ostaci proizvoda reakcije moraju se ukloniti iz plinova ispiranjem prije ispuštanja u atmosferu. Ponekad je nužno njihovo spaljivanje.

Procesi proizvodnje aromatskih karboksilnih kiselina oksidacijom u kapljevitoj fazi složeniji su i razlikuju se jedan od drugog, već prema prirodi sirovina, sredstava za oksidaciju i proizvoda. Aromatske karboksilne kiseline, koje u molekulama imaju i druge funkcionalne skupine, obično se proizvode procesima, uglavnom specifičnim za svaki pojedini slučaj.

**Benzojeva kiselina** (benzenkarboksilna kiselina,  $C_6H_5COOH$ , t. t. 122°C). Među prirodnim izvorima benzojeve kiseline najpoznatije su prirodne smole drveća roda *Styrax* ili *Lindera* (benzoinske smole), iz kojih je dobivena benzojeva kiselina destilacijom i opisana već 1560. godine.

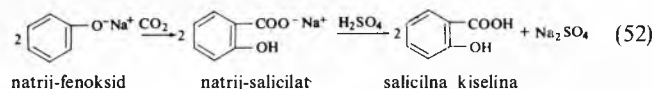
Od brojnih poznatih postupaka za proizvodnju benzojeve kiseline danas je tehnički važan samo postupak katalitičke oksidacije toluena u kapljevitoj fazi. Zasniva se na reakciji



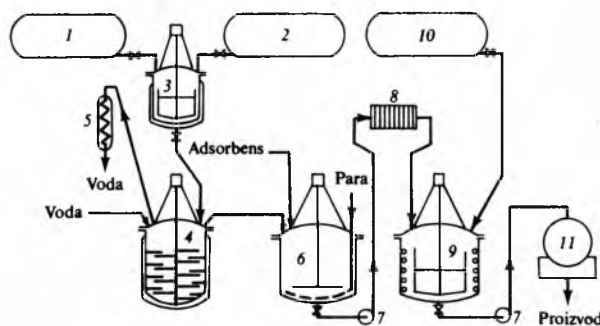
U kontinualnoj varijanti proces se izvodi pod tlakovima 0,5–5 MPa. Na početku se reaktor napuni toluenom (u kojem je otopljen katalizator, obično kobalt-enantat) i zagrije na ~135°C. U daljem toku temperatura se procesa regulira na 150°C, uvodi se zrak i dozira otopina katalizatora u toluenu. Produkt se izvodi iz reaktora i prerađuje destilacijskim, kristalizacijskim, ekstrakcijskim, sublimacijskim ili neutralizacijskim postupcima ili njihovim kombinacijama. Pri tome se, uz izdvajanje produkta, rekuperira katalizator i dobivaju stanovite količine sporednih proizvoda. Iz plina koji napušta reaktor rekuperira se toluen i zajedno s rekuperiranim katalizatorom recirkulira u proces.

Najviše se benzojeva kiselina proizvodi kao fazni produkt pri dobivanju fenola i kaprolaktama. Veliki dio svjetske proizvodnje benzojeve kiseline izvan toga (vjerojatno ~100 kt) troši se za proizvodnju benzoata, posebno natrij-benzoata, plastifikatora i benzilklorida. Značajna je potrošnja benzojeve kiseline i za proizvodnju estera, za specijalne svrhe u proizvodnji alkidnih smola, naliča, pri vulkaniziranju gume i za konzerviranje namirnica.

**Hidroksibenzojeve (oksibenzojeve) kiseline.** Od tri izomera iz ove skupine tehnički je važna samo *o*-benzojeva kiselina (salicilna kiselina,  $pK_a = 3,0$ ). Salicilna se kiselina proizvodi karboksiliranjem natrij-fenolata i oslobađanjem iz natrij-salicilata, obično sulfatnom kiselinom na bazi reakcija:



U šaržnom postupku (sl. 8) najprije se dobiva natrij-fenolat iz čistog monohidroksibenzena (fenola) i lužine koja sadrži ~50% NaOH a zatim, nakon reakcije, otparavanjem u reaktoru (autoklavu) prisutne vode. Nakon što je natrij-fenolat osušen, u autoklav se uvodi ugljik(IV)-oksid i temperatura procesa održava između 150 i 160°C. Produkt se otopi u vodi i čisti nekim adsorbensom (obično aktivnim ugljenom), filtrira se a salicilna kiselina izlučuje sulfatnom kiselinom (koja sadrži ~60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Proizvod se izdvaja iz suspenzije centrifugiranjem. Nakon toga se još mora sušiti i čistiti (obično sublimacijom).



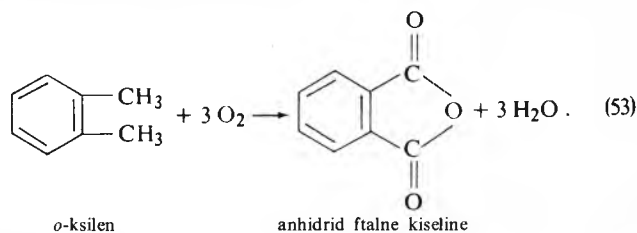
Sl. 8. Shema klasičnog procesa proizvodnje salicilne kiseline. 1 i 2 rezervoari za monohidroksibenzen i lužinu, 3 miješalice, 4 autoklav, 5 kondenzator, 6 adsorber, 7 crpke, 8 filter, 9 taložnik, 10 rezervoar za sumpornu kiselinu, 11 centrifuga

Najviše se salicilna kiselina proizvodi kao fazni produkt pri dobivanju antipiretika i analgetika, osobito acetilsalicilne kiseline (poznate kao aspirin), ali i nekih salicilata, antiseptika, sredstava za dezinfekciju, mirisnih tvari i bojila. Stanovite količine salicilne kiseline troše se za konzerviranje namirnica.

**Benzendikarboksilne kiseline** najvažnije su aromatske karboksilne kiseline, jer dva od tri izomera iz ove skupine spojeva, ftalna kiselina (*o*-benzendikarboksilna, benzen-1,2-dikarboksilna kiselina) i tereftalna kiselina (*p*-benzendikarboksilna, benzen-1,4-dikarboksilna kiselina) imaju vrlo veliko značenje u suvremenoj kemijskoj industriji.

**Ftalna kiselina** (t. t. 210°C). Najvažnija kemijska svojstva ftalne kiseline i njenog anhidrida za primjenu jesu što se lako esterificiraju s primarnim monohidroksi-spojevima i polihidroksi-spojevima, pri čemu nastaju diestri i poliesteri.

Pod proizvodnjom ftalne kiseline razumijeva se proizvodnja anhidrida. Za tu svrhu najviše se upotrebljava postupak katalitičke parcijalne oksidacije *o*-ksilena zrakom na bazi reakcije



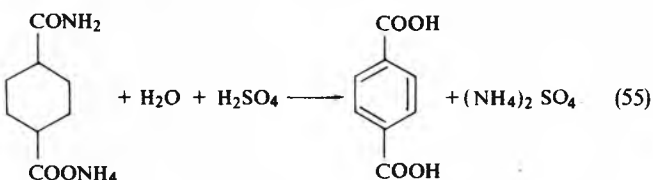
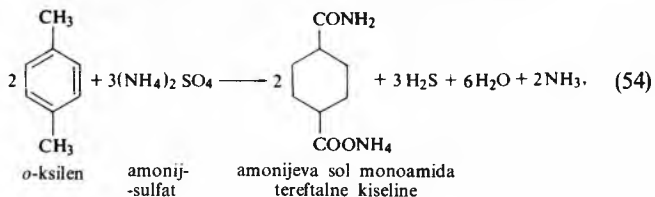
Ako je potrebno, ftalna se kiselina može lako dobiti iz anhidrida kuhanjem s vodom.

Suvremena svjetska proizvodnja anhidrida ftalne kiseline vjerojatno je ~1,5 Mt. Najviše se anhidrid ftalne kiseline troši za proizvodnju alkidnih i poliesterskih smola. Vrlo velike količine anhidrida ftalne kiseline troše se i za proizvodnju diestera viših primarnih alkohola, koji se upotrebljavaju kao plastifi-

katori i specijalna maziva. Znatna je i potrošnja anhidrida ftalne kiseline u proizvodnji bojila i nekih ftalata.

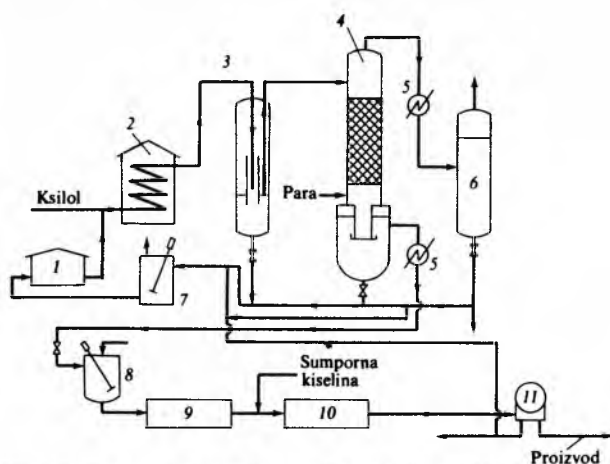
Tereftalna kiselina, sublimira na 300°C, može se anhidrirati samo tako da pri tome nastaje međumolekularni anhidrid. Inače s alkoholima reagira na sličan način kao i ftalna kiselina, što je također najvažnije za njenu industrijsku upotrebu.

Tereftalna kiselina proizvodi se parcijalnom katalitičkom oksidacijom različitih dialkilbenzena, najčešće *p*-ksilena, u kapljevitom fazi. Od različitih postupaka koji se za to upotrebljavaju najvažniji su oni koji se zasnivaju na oksidaciji zrakom. Ta oksidacija može se izvesti i s pomoću drugih sredstava. Jedan od takvih postupaka zasniva se na reakcijama



Proces se vodi tako da se nakon reakcije (54) otpare nastali sumporovodik i amonijak, pa se sumporovodik odmah oksidira u sumporovodnu kiselinu. Jedan dio dobivene sumporne kiseline veže prisutni amonijak u amonij-sulfat, a drugi služi za reakciju (55). Na taj način, u stvari, zrakom potpuno regenerirani amonij-sulfat vraća se u proces (kao prenosilac kisika).

U postupku za proizvodnju tereftalne kiseline (sl. 9) smjesa ksilena i otopine za oksidaciju (koja sadrži i amonij-polisulfid kao katalizator) predgrijava se i tlači u reaktor na ~20 MPa. Proces se izvodi na ~345°C. Iz produkta koji napušta reaktor otpare se sumporovodik i amonijak u posebnom striperu s pomoću pare i uvode u oksidator. Otpadne se pare nakon oksidacije ekspandiraju uz ukapljivanje vode. Otopina amonijeve soli monoamida tereftalne kiseline koja napušta striper čisti se adsorbensima, filtrira, pa se u filtratu izvodi reakcija (55). Iz dobivene suspenzije tereftalna kiselina izdvaja se centrifugiranjem.



Sl. 9. Shema procesa proizvodnje tereftalne kiseline oksidacijom *p*-ksilola amonij-sulfatom. 1 rezervoar za otopinu amonij-sulfata, 2 predgrijač, 3 reaktor, 4 striper, 5 hladnjaci, 6 oksidator, 7 miješalica za otapanje, 8 adsorber, 9 filter, 10 hidrolizator, 11 centrifuga

S obzirom da se tereftalna kiselina najviše troši za proizvodnju dimetiltereftalata, najekonomičnija metoda njenog čišćenja jest čišćenje esterifikacijom s metanolom i zatim rektifikacijom. Ako je potrebna čista tereftalna kiselina, ona se lako može dobiti saponifikacijom dimetiltereftalata.

Svjetska proizvodnja tereftalne kiseline vjerojatno je ~500 kt. Osim za proizvodnju dimetiltereftalata velike količine tereftalne kiseline troše se izravno u proizvodnji poliesterskih smola, posebno polietiltereftalata. (Te smole poznate su pod komercijalnim nazivima Dacron, Terylene, Mylar). Znatna je i potrošnja tereftalne kiseline za proizvodnju 1,4-dihidroksimetilcikloheksana (hidrogenacijom), u novije vrijeme također važne sirovine za proizvodnju poliesterskih smola (također esterifikacijom s tereftalnom kiselinom).

I. Bregovec

LIT.: K. S. Markley, Fatty acids. Interscience Publ. Inc., New York 1960. — J. D. Roberts and M. C. Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry. N. A. Benjamin Inc., New York 1965. — J. K. Stille, Industrial Organic Chemistry. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1968. — C. R. Noller, Kemija organskih spojeva. Tehnička knjiga, Zagreb 1968. — I. L. Finnar, Organic Chemistry. Longman Group Limited, London 1973. — J. Falbe, H. D. Hahn, Carbonsäure, Aliphatische, i C. E. Freitag, Carbonsäure, Aromatische, u djelu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, Weinheim, Bd. 9, 1975.

I. Bregovec      Ž. Viličić

**KARTOGRAFIJA**, znanstvena disciplina o metodama izradbe karata. Izradba karte sastoji se od stvaranja osnovne karte (tercijskog dijela) i od grafičkog prikaza te osnove i terena s objektima na njemu (grafičkog dijela). Riječ kartografija nastala je od latinske riječi *charta* i grčke *γραφειν* grafein *crtati, pisati*. Zbog obimnosti i raznolikosti sadržaja kartografija obuhvaća matematičku kartografiju ili kartografske projekcije, opću kartografiju, praktičnu kartografiju, tematsku kartografiju i metakartografiju.

*Matematička kartografija* uglavnom proučava svojstva kartografskih projekcija i načine konstrukcija kartografskih mreža. Pored toga, upoznaju se načini upotrebe karata, u prvom redu mjerenje duljina, kutova i površina na kartama. Taj dio matematičke kartografije naziva se *kartometrija*. Od matematičke kartografije donekle se odvađa *geodetska kartografija*, u kojoj se proučavaju problemi i zakonitosti projekcije kad se ona primjenjuje za potrebe premjera većeg dijela Zemljine površine (obično države).

*Opća kartografija* proučava povijest kartografije (karata), elemente sadržaja karata i način njihova prikazivanja (kartografski znaci, ključ), boje u kartografiji, kartografsko uopćenje (generalizacija), automatizaciju u kartografiji, podjelu karata i atlasa i druge kartografske probleme općeg značenja.

*Praktična kartografija* bavi se primjenom teoretskih principa u sastavljanju i oblikovanju sadržaja karata, počevši od prikupljanja izvornih materijala do umnožavanja karata. Iz tog područja sve se više odvajaju problemi u vezi s umnožavanjem (reprodukcijom) karata.

*Tematska kartografija* bavi se proučavanjem i prikazivanjem stanja i pojava posebnih tematskih sadržaja, vezanih za neki prostor i vrijeme, a na temelju već gotovog prikaza određenih geografskih elemenata.

U tematskoj kartografiji nalaze svoje mjesto i *specijalne karte* s obzirom na proučavanje i isticanje posebnog, glavnog sadržaja specijalne karte, i na traženje najboljeg odnosa u načinu prikaza specijalnog i ostalog sadržaja karte.

*Metakartografija* se bavi teoretskim osnovama kartografije kao znanstvene discipline s ciljem da ujedini sve njene dijelove u jednu logičnu cjelinu i odredi joj mjesto u općem spoznajnoteoretskom (gnoselogičnom) sustavu nauka. Metakartografija teoretski razmatra izražajne mogućnosti i jezik karte, i kartografske načine prikazivanja. To je, zapravo, naučavanje o kartografiji.

U kartografiji se od prvih početaka do danas, prilično jasno ocrtavaju tri odjelite etape razvoja.

U prvoj etapi izrađivali su se primitivni crteži bliže okoline za ograničenu upotrebu i kartografski crteži, ako se mogu tako nazvati, šire okoline. To je trajalo sve do spoznaje da je površina Zemlje zakrivljena ploha, kad su se počele primjenjivati kartografske projekcije. Primitivni crteži rađeni su na kori drveta, lišću biljaka i glinenim pločicama. Takva je, npr., glinena pločica koja potječe iz drugog milenija pr. n. e., nađena prilikom iskapanja grada Ga-Sur, 300 km sjeverno od Babilona.