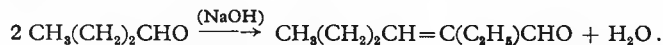


Krotonaldehid se upotrebljava u znatnim količinama za dobivanje butanala i butanola, iako u novije vrijeme ima na tom području konkurenta u oksosintezi, koja te iste kemikalije proizvodi iz propena i  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Upotrebljava se osim toga za proizvodnju krotanske kiseline, maleinske kiseline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

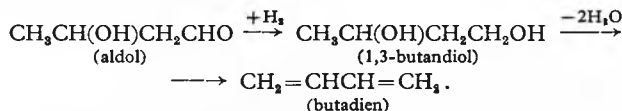
**2-etil-heksen-2-al**,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHO}$ , tekućina t. k.  $175,0^\circ$ ,  $d_4^{20}$  0,852, dobiva se aldolizacijom i naknadnom dehidratacijom butanala u prisutnosti vodene otopine natrijeva hidroksida:



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

### Hidroksialdehidi

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



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

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

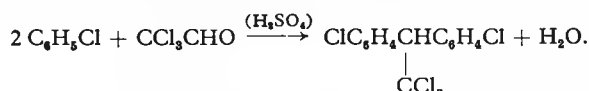


t. k.  $100^\circ$  (10 mm Hg),  $d_4^{20}$  0,963, netopljiv u vodi, dobiva se aldolizacijom butanala, kako je već naprijed opisano, pri čemu je iznijeta i njegova upotreba za proizvodnju 2-etilheksanala i sintezu omekšivača. Hidrogeniranjem se od njega dobiva 2-etilheksandiol-1,3, koji ima insekticidno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

### Neki drugi aldehidi

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

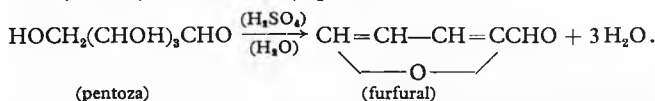
Kloral se upotrebljava najvećim dijelom za proizvodnju insekticida DDT, i to kondenzacijom s klorbenzenom:



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

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

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



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

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

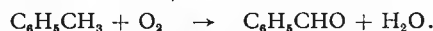
**Benzaldehid**,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , tekućina t. t.  $-26^\circ$ , t. k.  $179^\circ$ ,  $d_4^{20}$  1,046, izoliran je već 1802 iz ulja gorkih badema. Proizvodi se industrijski uglavnom na dva načina:

1. Hidrolizom benzalklorida:



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

2. Katalitičkom oksidacijom toluena uzduhom:



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

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

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

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



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



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

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

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

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

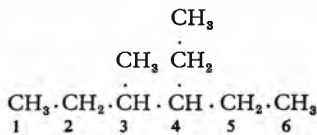
i u biti isto kemijsko ponašanje. Najuoobičajenija je podjela ugljikovodika u ove grupe:

1. Alifatski ugljikovodici, s podgrupama: a) alkani (parafini); b) alkeni (olefini); c) alkini (acetileni).
2. Aliciklički ugljikovodici (cikloalifati i nafteni).
3. Aromatski ugljikovodici: a) bez bočnih lanaca; b) s bočnim lancima.
4. Radikali i ioni ugljikovodika.
5. Makromolekularni ugljikovodici.

U ovoj jedinici obradit će se alifatski ugljikovodici.

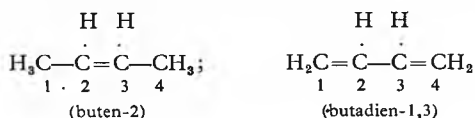
**Nomenklatura.** Alifatski ugljikovodici su dobili ime prema grč. *ἄλειφαρ* aleifār *ulje*, kad se upoznalo da su po svojoj kemijskoj građi slični ugljikovodičnom dijelu prirodnih masti u ulja.

**Alkani ili parafini** (od lat. *parum premalo, nedovoljno* i affinis *srodan*, tj. slabo reaktivan) imaju zajedničku opću formulu  $C_nH_{2n+2}$ . Oni imaju maksimalno mogući sadržaj vodika (za razliku od olefina i acetilena) i stoga se nazivaju *zasićeni* ili *granični ugljikovodici*. Susjedni članovi homolognog reda alkana razlikuju se među sobom za grupu  $CH_2$ . Počevši od butana moguće je razgranjivanje lanca i nastajanje strukturnih izomera, a kad se pojave asimetrički ugljikovi atomi, i stereoizomera. Prema međunarodnoj nomenklaturi imena alkana s nerazgranatim lancem tvore se od grčkog ili latinskog imena broja C-atoma, s nastavkom *-an*, npr. pentan  $C_5H_{12}$ , hendekan ili undekan  $C_{11}H_{24}$ . Izuzetno od toga zadržana su za prva četiri člana homolognog reda trivijalna imena metan, etan, propan i butan. Ako alkan ima razgranat lanac, smatra se derivatom alkana s najduljim nerazgranatim lancem ili alkana koji daje najjednostavnije ime za razgranat alkan, a njegovo se ime tvori tako da se pred ime tog osnovnog alkana metnu nazivi radikala kojima su pojedini njegovi H-atomi zamijenjeni, uz oznaku na koji su atom ugljika vezani. Imena zasićenih ugljikovodičnih radikala (*alkila*), ako im je lanac nerazgranat, tvore se od imena odgovarajućeg alkana zamjenom nastavka *-an* za nastavak *-il*; ako im je lanac razgranat, tvori se ime na analogan način kao ime razgranatih alkana, s time da numeracija C-atoma počinje od ugljika sa slobodnom valencijom. Npr. ugljikovodik



jednostavnije pisan  $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ , zove se 3-metil-4-etilheksan. 2-metilalkani zovu se također *izoalkani* i označuju se prefiksom *i*-ispred imena nerazgranatog alkana s istim brojem C-atoma (koji se, radi razlikovanja od izoalkana, naziva normalni alkan i označuje prefiksom *n*-). Npr.  $CH_3CH_2CH_2CH_3$  je *n*-butan,  $(CH_3)_2CH_2CH_3$  je *i*-butan ili 2-metil-propan. Analogno se radikali nastali iz izoalkana gubitkom vodika na posljednjem C-atomu zovu *izoalkili*; izopropil nastaje gubitkom H-atoma sa srednjeg C-atoma propana. Radikalima  $CH_3CH_2C(CH_3)$  i  $(CH_3)_2C$ , kojima bi sistematska imena bila 1-metilpropil, odn. 2,2-dimetiletil, ostavljena su stara imena *sek-butil* i *terc-butil*, koja su dobili jer je u njima slobodna valencija na sekundarnom, odn. terciarnom atomu ugljika, tj. atomu ugljika vezanom uz dva, odn. tri druga atoma ugljika.

**Alkeni (olefini)** se razlikuju od alkana (parafina) time što imaju dvostruku vezu između ugljikovih atoma ( $C=C$ ). Ako ima dvostrukih veza više, spojevi se nazivaju *alkapoleni (poliolefini)* i njihove dvostruke veze mogu biti *kumulirane* ( $C=C=C$ ), *konjugirane* ( $=C-C=C$ ) i *izolirane* (ostale). Olefini se nazivaju kao i parafini, samo što krajnji slog namjesto *-an* glasi *-en*, *-dien*, *-trien*, *-tetraen* itd., prema broju dvostrukih veza u molekuli (općenito: *alkeni, alkadieni, alkatrieni* itd.). Stariji su nazivi sa svršetkom *-ilen* (npr.  $CH_2=CH_2$  je prema međunarodnoj nomenklaturi *eten*, a prema starijoj *etilen*). Numeracija C-atoma počinje s kraja bližeg dvostrukoj vezi, a položaj dvostrukih veza označuje se brojem C-atoma od kojega počinje dvostruka veza, npr.

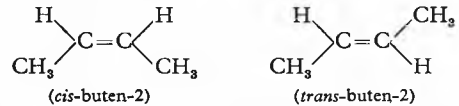


**Alkini (acetileni)** su ugljikovodici s trostrukom vezom. Imena im se tvore kao imena alkana, ali sa svršetkom *-in*. Tako se npr. najjednostavniji ugljikovodik alkinskog reda,  $CH\equiv CH$ , zove po međunarodnoj nomenklaturi *etin*, a po starijoj *acetilen*.

Imena nezasićenih alifatskih radikala imaju nastavke *-enil* i *-imil*. Etenilu ( $CH_2=CH-$ ) i propen-2-ilu ( $CH_2=CHCH_2-$ ) ostavljena su stara imena vinil i alil.

**Prostorna građa.** Kut između spojnice dvaju C-atoma alkana iznosi  $109^\circ 28'$ , između jednostavne i dvostruke veze obično  $125^\circ$ , a između jednostavne i trostruke  $180^\circ$ .

Razmak dvaju C-atoma u alkanima iznosi  $1,54 \text{ \AA}$ , u alkenima  $1,35 \text{ \AA}$ , u alkinima  $1,20 \text{ \AA}$ . U alkenima se zbog prisutnosti dvostruke veze pojavljuje nova vrsta izomerije, koja je uvjetovana prostornim smještajem supstituenata oko dvostruke veze. Na taj način dolazi do mogućnosti da postoje dva butena-2, od kojih se jedan zove *cis*, a drugi *trans*:



Budući da postoji samo jedan etan, jedan propan itd., treba zaključiti da oko jednostavne veze  $C-C$  postoji mogućnost slobodne rotacije, bar u molekulama plinova i tekućina. U čvrstom stanju stvaraju susjedne molekule alkana paralalene cik-cak lance. Tu više ne postoji slobodna rotacija, tako da makromolekularni ugljikovodici (od polipropilena dalje) mogu pokazivati stereospecifičnu orijentaciju, kako je prvi otkrio G. Natta 1955.

**Elektronska građa.** Elektronska građa alifatskih ugljikovodika je posljedica atomske građe ugljika i vodika. Ugljik ima četiri, a vodik jedan valentni elektron; oba atoma imaju sklonost prema stvaranju homeopolarnih veza, kako sa sebi jednakim atomima tako i međusobno. Veza  $C-H$  i jednostavna veza  $C-C$  nisu u ugljikovodicima bitno polarizirane, te je na temelju toga razumljiva slaba kemijska reaktivnost alkana.

Karakteristična veza među ugljikovim atomima alkana simbolički se označuje dvostrukom vezom ( $C=C$ ). Danas se zna da postoje dvije vrste veza,  $\sigma$  i  $\pi$ .  $\sigma$ -Veza među dvostruko povezanim C-atomima alkana ista je kao i jednostruka veza alkana, a  $\pi$ -veza je nastala od p-elektrona i ona se odlikuje od  $\sigma$ -veze mnogo većom reaktivnošću. Strukturne formule s valentnim crticama ne mogu prikazati ove razlike. U acetilenskim ugljikovodicima postoje dvije  $\pi$ -veze.

**Fizikalna svojstva** važnijih alifatskih ugljikovodika navedena su u tabelama 1, 2 i 3. *Tačke ključanja* su dosta niske budući da između molekula djeluju samo slabe sile. U homolognom redu tačka ključanja pravilno raste, ali razlike postaju sve manje kad je dužina lanca veća. Produkti koji su tekući na sobnoj temperaturi pojavljuju se između  $C_4$  i  $C_6$ ; samo neopentan  $C(CH_3)_4$  ima tačku ključanja  $9,4^\circ C$ . Najjače razgranati izomeri imaju uvijek najvišu tačku ključanja.

*Tačke taljenja* pokazuju manje pravilnosti od tačaka ključanja; obično je tačka taljenja ugljikovodika s parnim brojem C-atoma viša nego ugljikovodika s neparnim.

*Relativna gustoća* raste obično do neke granice, koja je za alkane  $\sim 0,78$ .

*Topljivost.* Svi su ugljikovodici hidrofobni i lipofilni (ne miješaju se s vodom, a otapaju masti). Samo se niži nezasićeni članovi nešto malo tope u vodi. Međusobno se svi alifatski ugljikovodici miješaju u svakom omjeru, pri čemu nastaju približno idealne otopine. Za olefine i aromatske ugljikovodike postoje selektivna otapala, kao npr.  $SO_2$  i furfural.

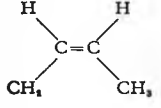
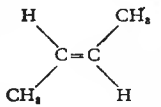
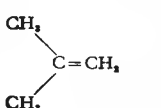
*Apsorpcija svjetla.* Alkani apsorbiraju svjetlo samo u dalekom ultravioletu budući da su im elektroni čvrsto vezani te su potrebni snažni kvanti svjetlosti za njihovu ekscitaciju. Alkeni sa svojim labavijim  $\pi$ -elektronima apsorbiraju već u bliskom ultravioletnom području, a ako ima više konjugiranih dvostrukih veza, može doći do apsorpcije već u vidljivom području spektra. U infracrvenom području pokazuju ugljikovodici mnoge karakteristične apsorpcione vrpce s pomoću kojih se mogu identificirati.

**Nalazišta i sinteze alifatskih ugljikovodika. I. Alkani.** Zasićeni alifatski ugljikovodici nalaze se u velikim količinama u prirodi u zemnom plinu, u nafti i u ozokeritu. U nafti se pored njih

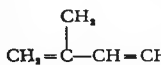
FIZIKALNA SVOJSTVA NEKOJIH ALKANA

Formula	Ime	Tačka ključanja, °C	Tačka taljenja, °C	Gustoća (tekućine)	Toplina spaljivanja, kcal/mol
CH <sub>4</sub>	metan	-162	-182	0,415 (-164°)	191,76
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	etan	-88	-185	0,546 (-89°)	341,26
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propan	-42	-188	0,584 (-45°)	488,53
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-butan	-0,5	-138	0,600 (0°)	635,05
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2-metil propan (izo-butan)	-11,7	-159	0,551	633,05
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-pentan	+ 36	-130	0,634 (15°)	782,04
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-heksan	69	-95	0,660 (20°)	928,93
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-heptan	98	-90	0,684 (20°)	1075,85
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	n-oktan	126	-57	0,704 (18°)	1222,77
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	n-nonan	151	-54	0,718 (20°)	
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	n-dekan	174	-30	0,730 (20°)	
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	n-undekan	196	-26	0,741 (20°)	
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	n-dodekan	216	-10	0,751 (20°)	1810,48
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	n-tridekan	235	-5	0,757 (20°)	
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	n-tetradekan	253	+6	0,765 (20°)	
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	n-pentadekan	271	+10	0,769 (20°)	
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	n-heksadekan	287	+18	0,771 (18°)	2398,17
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	n-heptadekan	302	+22	0,777 (23°)	
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	n-oktadekan	316	28	0,775 (30°)	
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>	n-nonadekan	330	32	0,772 (40°)	
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	n-eikosan	343	37	0,778 (38°)	2985,86

FIZIKALNA SVOJSTVA NEKOJIH ALKENA

Alkeni (mono-olefini)					
Formula	Ime	Tačka ključanja, °C	Tačka taljenja, °C	Gustoća tekućine	Toplina spaljivanja, kcal/mol
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	et.n	-104	-170	0,576 (-109°)	316,2
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	propen	-47	-185	0,647 (-79°)	460,4
CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	buten-1	-6	-190	0,630 (10°)	607,7
	cis-buten-2	+4	-139	0,615 (25°)	608,1
	trans-buten-2	+1	-106	0,598 (25°)	605,0
	i-buten (metil-propen)	-7	-140	0,588 (25°)	604,1
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	n-penten-1	+30	-165	0,635 (25°)	754,3
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	n-heksen-1	+63	-140	0,668 (25°)	901,1
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	n-hepten-1	+94	-119	0,693 (25°)	1048,1
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	n-okten-1	+121	-102	0,711 (25°)	1195,0
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	n-nonen-1	+147	-81	0,725 (25°)	
CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	n-decen-1	+171	-66	0,737 (25°)	

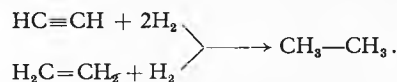
Alkadieni diolefini

CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	butadien-1,3	-5	-109	0,650 (-6°)	
	2-metil-butadien-1,3 (izopren)	+34	-147	0,685 (18°)	754,3

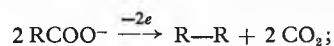
nalaze još i ciklički ugljikovodici (nafteni i — rjeđe — aromati), dok su alkeni u njoj vrlo rijetko zastupani.

Pojedini alkani (parafini) mogu se izolirati iz nafte i zemnog plina rektifikacijom. Viši članovi imaju mnogo izomera s vrlo bliskim tačkama ključanja, pa je rektifikacijom često vrlo teško, ili praktički nemoguće, doći do čistih kemijskih individuuma. Stoga se u takvim slučajevima upotrebljava sinteza. Sintetskih metoda za dobivanje alkana ima vrlo mnogo, a važnije su ove:

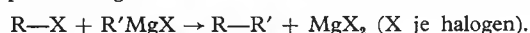
1. Uvođenje vodika u organsku molekulu, npr. a) R—I + I—H → R—H + I<sub>2</sub>; b) hidrogeniranje alkena ili alkina:



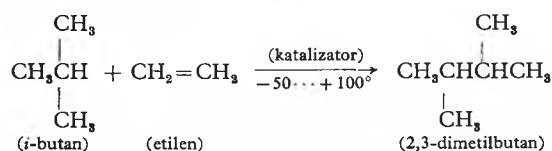
2. Vezivanje alkilnih grupa stvaranjem nove veze C—C, npr. a) sinteza prema Wurtzu: R—X + 2 Na + X—R → R—R + 2 NaX. (X je halogen, mjesto natrija mogu se upotrijebiti također i Zn, Ag ili Cu; reaktivnost halogena raste ovim redom Cl < Br < I); b) elektroliza soli masnih kiselina prema Kolbeu:



c) prema Grignardu:



3. Reakcija izoalkana i alkenâ:



Pri toj reakciji dolazi dakle i do izomerizacije.

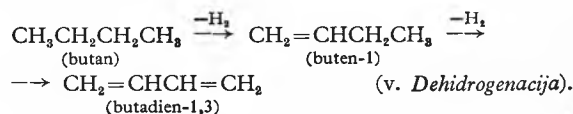
4. Za sintezu smjese ugljikovodika (dobivanje sintetskog benzina, upotrebljava se: a) sinteza prema Fischer-Tropschu iz CO + H<sub>2</sub> uz upotrebu kobalnog katalizatora, daje uglavnom smjesu zasićenih ugljikovodika s nerazgranatim lancem; željeznim katalizatorima dobivaju se i alkeni (v. Hidrogenacija), rutenijski katalizator daje smjesu čvrstih alkana (parafin); b) hidrogeniranje ugljena ili teških ugljikovodika prema Bergiusu (v. Hidrogenacija).

II. Alkeni (olefini). Jednostavni alkeni, koji imaju svi istu sumarnu formulu C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, nalaze se u mnogo manjoj mjeri u prirodi nego alkani. Dokazani su u maloj koncentraciji u nekim naftama. Nastaju i industrijski se dobivaju u velikim količinama termičkom razgradnjom — uz upotrebu katalizatora ili bez nje — drugih organskih spojeva, u prvom redu alkana i, u manjoj mjeri, alkohola.

Od važnijih metoda za sintezu alkena navode se ove:

1. Dehidratacija primarnih ili sekundarnih alkohola, npr.: RCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH → RCH=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (v. Dehidratacija).

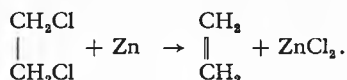
2. Dehidrogenacija alkana, npr.:



FIZIKALNA SVOJSTVA NEKOJIH ALKINA

Formula	Ime	Tačka ključanja, °C	Tačka taljenja, °C	Gustoća tekućine	Toplina spaljivanja, kcal/mol
CH≡CH	etin (acetylen)	-84 (sublim.)	-82	0,613 (-80°)	312,4
CH≡CCH <sub>3</sub>	propin (metilacetylen ili alilen)	-27	-105	0,713 (-55°)	465,1
CH≡CCH=CH <sub>2</sub>	buten-1-in-3 (vinil-acetylen)	+6			
CH≡CC≡CH	butadiin (diacetylen)	+10	-35	0,736 (0°)	

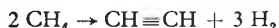
## 3. Oduzimanje halogena iz 1,2-dihalogen-alkana:



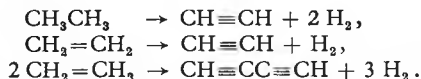
III. *Alkini (acetileni)*. Jednostavni ugljikovodici alkinskog reda ne nalaze se u prirodi, ali se u njoj nalaze katkada, iako u malim količinama, komplicirani alkinski spojevi. Tehnički je značajan uglavnom samo prvi član alkinskih ugljikovodika, acetylen ili etin  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ .

Za sintezu alkinâ upotrebljavaju se djelomično iste metode kao i za sintezu alkenâ:

## 1. Dehidrogenacija alkana ili alkena, npr.

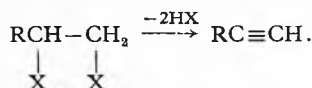


(kao sporedni produkt nastaju i manje količine diacetilena  $\text{CH}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$ ).



Ove se reakcije zbivaju na visokim temperaturama.

## 2. Oduzimanje halogenovodika halogenalkanima, npr.



3. Za dobivanje samog acetilena upotrebljava se u velikoj mjeri rastvaranje kalcijeva karbida vodom:



## 4. Reakcija alkilhalogenida i metalnih derivata acetilena:

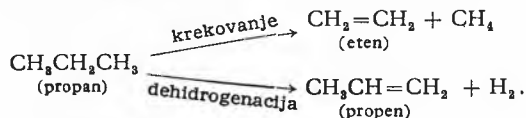


**Kemijske reakcije. I. Alkani (parafini)**. Alkani su od svih organskih spojeva najmanje reaktivni, po čemu su dobili i ime »parafini«. Tek su novija kemija i tehnologija uspjele da savladaju tu njihovu kemijsku inerciju i danas su oni direktno, a još više indirektno, najvažnija sirovinna baza organske i anorganske kemijske industrije.

Najvažnije kemijske reakcije alkana su ove:

1. Termički raspad (krekovanje) i dehidrogenacija. Izlože li se alkani višim temperaturama (iznad  $\sim 400^\circ$ ), dolazi do cijepanja (krekovanja) većih molekula u manje i do dehidrogenacije. Reakcije se mogu ubrzati djelovanjem katalizatora. Lakoća termičkog raspada zavisi uvelike o građi ugljikovodika: za etan je energija aktivacije raspada oko 70 kcal/mol, za heksafeniletan ona iznosi svega 19 kcal/mol, te se ovaj raspada u radikale (trifenilmetil) već na sobnoj temperaturi.

Kidanje veze  $\text{C}-\text{C}$  kao i dehidrogenacija (kidanje veze  $\text{C}-\text{H}$ ) zbivaju se istovremeno, npr.:

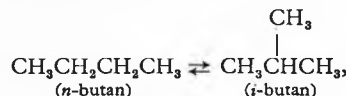


Alkani sa šest i više C-atoma na povišenim temperaturama, naročito u prisutnosti katalizatora (platine, oksida kroma i molibdena), prelaze u prstenaste, aromatske spojeve; to je tzv. *dehidrociklizacija*, s pomoću koje se danas tehnički naveliko proizvode važni aromatski ugljikovodici, npr. benzen, toluen i ksileni.

Krekovanje težih naftnenih frakcija provodi se u najvećem tehničkom mjerilu u zemljama u kojima se troši više automobilskog benzina nego što se može dobiti običnom rektifikacijom nafte. Tim krekovanjem dobiva se, kao nusprodukt, i znatna količina plinovitih ugljikovodika, pretežno alkena i alkana  $\text{C}_2$  do  $\text{C}_4$ , koji se onda prerađuju u brojne kemikalije. To se radi prvenstveno u USA, gdje je zbog velikog broja osobnih automobila potrošak benzina velik. U drugim zemljama, a tako i u našoj, ne podvrgava se ni izdaleka tolika količina nafte krekovanju, tako da radi dobivanja nižih alkana treba provesti namjernu pirolizu odgovarajućih ugljikovodičnih frakcija, plinovitih ili tekućih. To je osnova industrijske kemijske prerade naftnih frakcija koja se pogrešno,

prema američkom, zove »petrokemija« (jer u američkom govoru »petroleum« znači nafta) dok bi na našem jeziku ispravno trebalo da se naziva »naftokemija«.

2. Izomerizacija. Ova je reakcija otkrivena relativno kasno, 30-tih godina našeg stoljeća. Na normalnim temperaturama ona ide tek u prisutnosti katalizatora, kao što je npr.  $\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ . Dolazi do ravnoteže, npr.



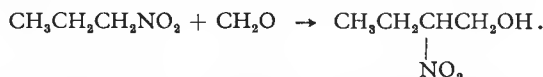
do koje se može doći i s jedne i s druge strane. Na sobnoj temperaturi se nalazi u ravnoteži otprilike 30% *n*-butana i 70% *i*-butana. Ova se reakcija iskorišćuje uvelike za dobivanje *i*-butana, koji onda reakcijom s alkenima daje razgranate alkane.

3. Supstitucija. Unatoč svojoj relativnoj kemijskoj tromosti podesni su i alkani za reakcije kojima se jedan ili više njihovih vodikovih atoma nadomještaju (supstituiraju) drugim atomima ili grupama atoma. Prema tome da li iz alkana izlazi vodik bez elektrona kao kation (proton), s jednim elektronom kao atom (što je analogno radikalumu) ili sa dva elektrona kao anion, govori se o kationskoj (elektrofilnoj), atomarnoj (radikalnoj) i anionskoj (nukleofilnoj) supstituciji. O građi alkana i o prisutnim katalizatorima zavisi do koje će od ovih vrsta supstitucije doći u pojedinom slučaju.

Glavne supstitucije alkanskih ugljikovodika su ove:

a) Halogeniranje, a naročito, kao tehnički najvažnije, kloriranje. Klor reagira s alkanskim ugljikovodicima pod utjecajem povišene temperature, svjetla i katalizatora. Budući da su dobiveni alkil-kloridi mnogo reaktivniji od alkanskih ugljikovodika, to se ta reakcija već odavno počela studirati da bi se s pomoću nje iz ugljikovodika dobile korisne kemikalije. Međutim, praktički rezultati nisu naročiti; na tržište dolaze amilalkoholi proizvedeni osapunjenjem amilklorida koji su dobiveni kloriranjem pentana. Nadalje se tako klorira metan da bi se iz njega dobili  $\text{CH}_3\text{Cl}$  i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  itd.

b) Nitriranje alkana je danas tehnički riješen proces s pomoću kojega se proizvode mnogi nitroparafini. Pionirski rad na tom području obavili su na početku ovog stoljeća ruski kemičari Konovalov i Markovnikov. Godine 1930 oživljen je interes za nitroparafine radovima američkog kemičara H. B. Hassa, koji je nitriranje nižih alkana proveo u plinskoj fazi na  $350\text{--}40^\circ$ . Nitriranjem propana dobiva se, uz 1-nitropropan i 2-nitropropan, također nitrometan i nitroetan (cijepanjem veze  $\text{C}-\text{C}$ ). Nitrometan je tekućina tačke ključanja  $102^\circ$ , a ostali niži nitroalkani su također tekućine s nešto višom tačkom ključanja. Tehničku upotrebu nalaze nitroparafini u manjoj mjeri kao otapala. Od njihovih reakcija interesantna je reakcija s aldehidima i ketonima, koja daje nitroalkohole; npr., 1-nitropropan i formaldehid daju 2-nitrobutanol-1:



Nitroparafini po svojim fizikalnim i kemijskim svojstvima dolaze u obzir za upotrebu kao raketna goriva; koliko se zaista upotrebljavaju u tu svrhu, nije poznato.

c) Sulfokloriranje se sastoji u istodobnom djelovanju  $\text{SO}_2$  i  $\text{Cl}_2$  na alkane uz obasjavanje ultraljubičastim svjetlom:



pri tome nastaju alifatski sulfokloridi. Osapunjenjem sulfoklorida dobivaju se sulfonati,  $\text{RSO}_2\text{ONa}$ , koji su se u Njemačkoj za vrijeme Drugoga svjetskog rata upotrebljavali kao sredstva za pranje.

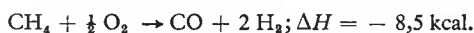
Slična je reakcija sulfooksidacija, za koju se namjesto klora upotrebljava kisik:  $2 \text{RH} + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{RSO}_2\text{OH}$ .

4. Oksidacija alkana ima u tehnici vrlo važnu ulogu. Iz metana se u velikom mjerilu dobiva smjesa  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ , i to na dva načina:

a) Reakcijom s vodenom parom, na  $\sim 800^\circ$ :  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$  (reakcija je endotermna,  $\Delta H = +49,5$  kcal).

Tako se npr. u zagrebačkoj plinari metan »konvertira« u gradski plin. Katalizator je nikal na keramičkom nosiocu.

b) Djelomičnim sagorijevanjem s kisikom na  $\sim 1300^\circ$  nekatalitički:

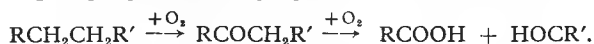


Ohlade li se plinovi nakon reakcije naglo, može se zahvatiti i nastali aceten i preraditi u korisne kemikalije (vinilne spojeve, butadien itd.). Smjesa  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  (tzv. sintezni plin) podvrgne se prema potrebi tzv. »reakciji vodenog plina«  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ , s pomoću koje se CO pretvori u  $\text{CO}_2$ , a voda reducira na vodik.  $\text{CO}_2$  se onda ispere vodom ili otapalima, a tako dobiveni vodik se upotrebljava za sintezu amonijaka. Smjesa  $\text{CO} + 2 \text{H}_2$  (sintezni plin) može se također upotrijebiti za sintezu metanola i Fischer-Tropschovu sintezu tekućih ugljikovodika.

Oksidacijom propana i butana, kako je provodi Celanese Corporation of America u Texasu, dobiva se smjesa brojnih produkata koji sadržavaju kisik; među njima prevladavaju octena kiselina, acetaldehid, formaldehid itd.

Oksidacijom čvrstih parafina dobiva se smjesa karbonskih kiselina, iz koje se mogu napraviti sapuni. Ovaj se postupak primjenjivao u velikom mjerilu u Njemačkoj za vrijeme Drugoga svjetskog rata, a danas se primjenjuje u Sovjetskom Savezu. Masne kiseline od  $\text{C}_{10}$  do  $\text{C}_{20}$  predstavljaju oko 60% reakcionog produkta oksidacije parafina.

Reakcija oksidacije parafina počinje redovito na skupinama  $-\text{CH}_2-$ ; pretpostavlja se po prilici ovaj mehanizam:



Proces se izvodi duhanjem zraka u rastaljeni parafin u prisutnosti Mn-katalizatora.

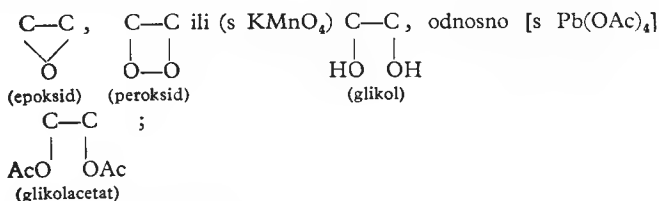
II. Alkeni (olefini). Ovdje će se prikazati samo one reakcije alkena koje se odnose na samu dvostruku vezu ( $\text{C}=\text{C}$ ). Alkanski lanac viših olefina pokazuje dakako reakcije alkana, o kojima je već bilo govora.

1. Adicija na dvostruku vezu jedna je od najkarakterističnijih reakcija alkena. Glavne tvari koje se mogu adirati jesu: a) vodik; njega treba katalitički aktivirati  $>\text{C}=\text{C}< + \text{H}_2 \rightarrow >\text{CH}-\text{CH}<$  ( $\Delta H \sim -30$  kcal (hidrogenacija). Vodik in statu nascendi može hidrogenirati samo konjugirane dvostruke veze;

b) halogeni, npr.  $>\text{C}=\text{C}< + \text{Br}_2 \rightarrow >\text{CBr}-\text{CBr}<$ ;  $\Delta H \sim -44$  kcal; reakcija se ubrzava svjetlom ili povišenjem temperature;

c) halogenovodik, npr.  $>\text{C}=\text{C}< + \text{HCl} \rightarrow >\text{CH}-\text{CCl}<$ ; brzina ove reakcije znatno opada od HF prema HJ;

d) kisik; on se na alkene može adirati na različite načine, dajući npr.:

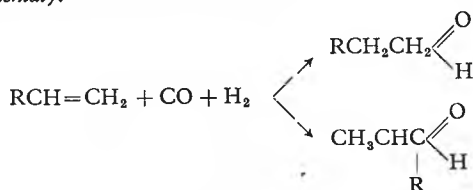


e) hipoklorasta kiselina; ona daje halogenhidrine, npr.



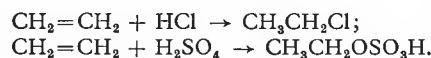
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HOCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{OH}$  (propilenklorhidrin). Oduzimanjem HCl iz klorhidrina s pomoću alkalijskih dobivaju se važni epoksidi, npr. etilenoksid  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  itd.

f)  $\text{CO} + \text{H}_2$  uz katalizator  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (dikobaltoktakarbonil); daje aldehide (okso sinteza, hidroformilacija, aldehyd-sinteza) (v. Aldehidi):



g) aromati; dobivaju se alkilirani aromati, npr. tehnički važni etilbenzen (iz etilena i benzena) ili *i*-propilbenzen ili kumol (iz propilena i benzena) (v. Alkilacija);

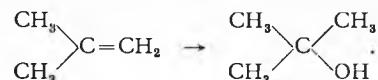
h) kiseline; stvaraju se esteri (dibazne kiseline daju poliestere), npr.



Hidrolizom estera i poliestera dobivaju se alkoholi, npr.



i to je važna metoda za dobivanje alkohola  $\text{C}_2$  do  $\text{C}_4$  od odgovarajućih olefina. Pri tom propen daje propanol-2, buten-1 i buten-2 daju butanol-2, a *i*-buten daje *tert*-butanol (2-metilpropanol-2):



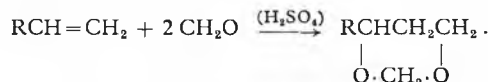
Najlakše, tj. s najmanje koncentriranom sumpornom kiselinom i na najnižim temperaturama, reagira *i*-buten, ostali sve teže, a najteže sam etilen. Na taj se način mogu alkeni odjeljivati jedni od drugih;

i) voda; može se direktno katalitički adirati na olefine pod visokim pritiskom i ta se reakcija industrijski primjenjuje za dobivanje etanola (pored starije metode indirektno hidratacije preko poliestera sumporne kiseline);

j)  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ; u prisutnosti  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  (željeznog hidrokarbonila) nastaju alkoholi (W. Reppe) npr.:

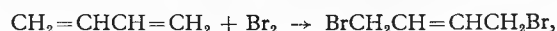


k) formaldehid; adira se na alkene u prisutnosti sumporne kiseline i daje 1,3-dioksane, npr.



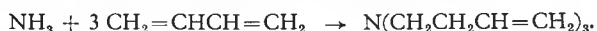
Ovu je reakciju otkrio holandski kemičar Prins.

Adicione reakcije *alkadiena* slične su reakcijama alkena, ali pokazuju i neke razlike. Adicijom na konjugirane 1,3-diene ne dobiva se očekivani adicioni spoj 1,2 ili 3,4, nego pretežno adukt 1,4. Iz butadiena-1,3 se tako s bromom dobiva

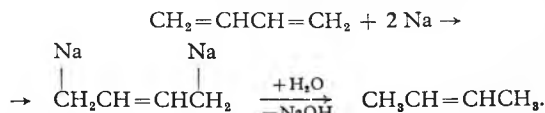


pri čemu nastaje nova dvostruka veza u položaju 2.

S amonijakom, u prisutnosti metalnog natrija kao katalizatora, dolazi do adicije već na niskim temperaturama, npr.

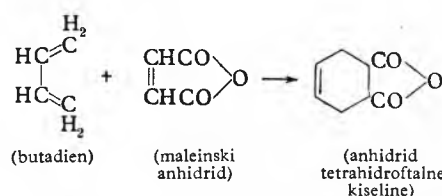


Alkalijski se metali također adiraju u položaju 1,4, ali stvoreni adukt lako reagira s vodom te nastaju monoalkeni:



Na taj se način djelomičnom redukcijom diena mogu dobiti monoalkeni.

Važna adicione reakcija diena-1,3, na drugi jednostavni, naročito aktivirani spoj s dvostrukom vezom jest *diensinteza* prema Dielsu i Alderu, npr.



Diensinteza je jedna od najvažnijih sintetskih metoda za dobivanje hidroaromatskih spojeva.

2. Supstitucije, ukoliko se zbivaju prije adicija, mogu se uz izuzetne uvjete odvijati tako da se sačuva dvostruka veza; npr. kloriranjem propena na 500° ne dobiva se diklorpropan nego 3-klorpropen (alilklorid):



Ova je reakcija ishodna tačka za dobivanje sintetskog glicerina.

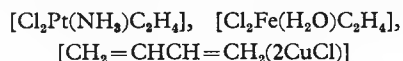
3. Polimerizacijom nastaju ili oligomeri ili visoki polimeri. Za tu reakciju postoje različiti katalizatori, te o njima i o radnim uvjetima ovisi kvalitet dobivenih produkata.

Polimerizacija etilena u polietilene, važne kao plastične mase, provodi se na dva načina: a) pod visokim pritiskom od 1000...1500 at s tragovima kisika kao katalizatorom, ili b) pod niskim pritiskom u prisutnosti  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  i  $\text{TiCl}_4$  i sličnih kombinacija kao katalizatora (postupak K. Zieglera).

Alkeni-1, kao npr. propen, buten-1 itd., mogu se također polimerizirati katalizatorima Zieglerova tipa, kako je pronašao G. Natta (Milano) oko 1955. Pri tome mogu nastati tzv. izotaktički polimeri s vrlo dobrim mehaničkim svojstvima. Izobutilen može se s pomoću sumporne ili fosforne kiseline prevesti u dimer (diizobutilen), ili s pomoću  $\text{BF}_3$  i tragova vode ili alkohola polimerizirati na niskim temperaturama u visoki polimer, poliizobutilen. Može se dobiti kao viskozna tekućina ili čvrsta tvar; nalazi različite primjene u industriji ljepljiva, veziva i sl. Polimerizira li se izobutilen zajedno sa 2% izoprena, dobiva se tzv. butilkaučuk, koji nalazi sve veću primjenu u automobilskej industriji.

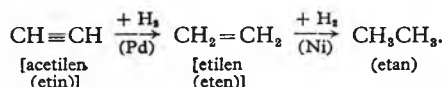
Dieñi, kao npr. butadien-1,3 i izopren, daju polimerizacijom, sami ili s drugim vinilnim spojevima, važne elastomere koji se upotrebljavaju kao nadomjestak prirodnoga kaučuka.

4. Stvaranje kompleksa s metalnim solima karakteristično je za olefine i diolefine. Poznati su npr. spojevi tipa

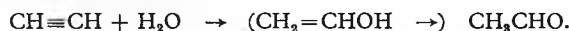


itd. Spojevi ove vrste nastaju reverzibilnim reakcijama; neki se od njih upotrebljavaju za odjeljivanje alkena iz smjese kada to drugim metodama ne uspijeva, npr. pri dobivanju butadiena dehidrogenacijom butena, gdje se rektifikacija ne može primijeniti zbog male razlike među tačkama ključanja butadiena i butana.

III. Alkini (acetileni). Kemijske reakcije alkina vrlo su slične reakcijama alkena, tj. najvažnije adicione reakcije alkena mogu se provesti i s alkinima. Upotrebom selektivnih katalizatora može se adicija vodika na acetilen izvršiti selektivno tako da se u dobrom iskorišćenju dobiva etilen:

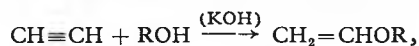


Adicija vode na acetilen u prisutnosti  $\text{HgSO}_4$  i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daje acetaldehid; međuprodukt je vjerojatno vinilalkohol, koji se momentano izomerizira u aldehid:

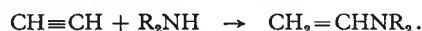


Ovu je reakciju otkrio ruski kemičar Kučerov 1884. Adicijom kiseline na acetilen dobivaju se vinilni esteri, npr. vinilklorid  $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ , vinilacetat  $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$  itd. Svi se ovi spojevi dobivaju industrijski u velikim količinama radi proizvodnje njihovih polimera, koji se upotrebljavaju kao plastične mase.

Adicija alkohola na acetilen daje vinilne etere:

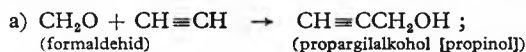


a adicija amina, vinilamine:

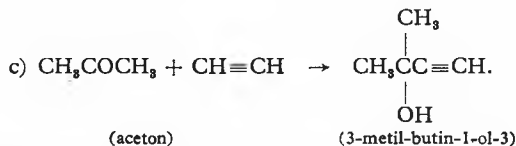


Ove se reakcije zovu *vinilacije*. Ugljični monoksid [iz niklova karbonila  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ] i alkoholi daju s acetilenom estere akrilne kiseline:  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{CO} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$ .

Iz aldehida ili ketona dobivaju se s acetilenom *in-oli*, npr.

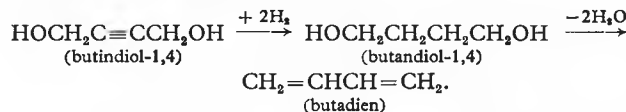


b)  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH} + \text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$   
butin-2-diol-1,4, kraće zvan butindiol-1,4);

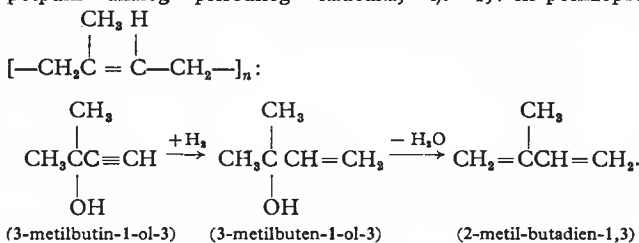


Adicija aldehida vrši se uz acetilid bakra i srebra kao katalizator (W. Reppe), a ketoni se mogu adirati i uz alkalije kao katalizator. Ova se reakcija zove *etimilacija*, jer novi spoj sadrži trostruku (etinsku) vezu ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

Iz butindiola-1,4 proizvodi su za vrijeme Drugoga svjetskog rata u Njemačkoj butadien:



Iz 3-metilbutin-1-ola-3 moguća je sinteza 2-metil-butadiena (izoprena), iz kojega se polimerizacijom može dobiti praktički potpuni analog prirodnog kaučuka, tj. 1,4-cis-poliizopren

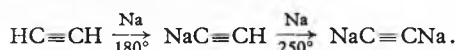


Zasada se ova reakcija ne primjenjuje u industriji.

Adicija cijanovodika na acetilen daje važni nitril akrilne kiseline (akrilonitril) ili vinilcijanid  $\text{CH}\equiv\text{CH} + \text{HCN} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCN}$  koji se u polimernom obliku, kao poliakrilonitril  $[\text{---CH}_2\text{CH---}]_n$ ,

upotrebljava kao sintetsko vlakno (orlon), a upotrebljava se mnogo i za kopolimerizaciju s vinilkloridom, butadienom, stirenom itd.

Supstitucione reakcije acetilena moguće su zbog reaktivnosti njegovih vodikovih atoma. Vodi li se acetilen preko rastaljenog natrija, nastaje natrijev acetilid:



Vrlo su interesantne polimerizacije acetilena koje dovode do stvaranja oligomera (niskih polimera).

Benzen se dobiva iz acetilena provođenjem kroz cijevi zagrijane na ~700°. Reakcija je vrlo egzotermna i teško je spriječiti sekundarne reakcije, kao stvaranje čađe itd. Bolju metodu za dobivanje benzena od acetilena pronašao je W. Reppe: acetilen se uvodi u otapalo (najbolje sam benzen) u kojem je otopljen katalizator, spoj niklova karbonila i trifenilfosfina



Pod pritiskom ~15 at iskorišćenje na benzenu je ~88%; ostatak acetilena prelazi u stiren.

Ove sinteze još nisu našle industrijsku primjenu budući da tako dobiveni benzen ne može konkurirati benzenu dobivenu iz katrana kamenog ugljena ili preradom naftnih frakcija.

## TEHNIČKO DOBIVANJE ALIFATSKIH UGLJKOVODIKA I NJIHOVA UPOTREBA

### I. Alkani (parafini)

**Metan**,  $\text{CH}_4$ , dobiva se u velikim količinama kao zemni plin, i to iz nekih izvora gotovo čist, a iz drugih pomiješan uglavnom s ugljikovodicima  $\text{C}_2$  do  $\text{C}_4$ , katkada sumporovodikom itd. Upotrebljava se najviše kao gorivo, a manje kao sirovina u kemijskoj industriji, za proizvodnju sinteznog plina  $\text{CO} + \text{H}_2$ , koji se upotrebljava za sintezu amonijaka, sintezu metanola itd. Osim toga, zajedničkom oksidacijom metana i amonijaka na Pt-katalizatoru dobiva se cijanovodik. Pri proizvodnji plinske smjese  $\text{CO} + \text{H}_2$  može se dobiti i acetilen. Kloriranjem metana dobivaju se klorometani, nadalje se iz njega proizvode sumporougljik, čađa itd. Tehnički još nije uspjela direktna oksidacija metana u formaldehid.

**Etan**,  $C_2H_6$ , nalazi se u zemnim plinovima i u plinovima krekovanja nafte. Iz njih se dobiva apsorpcijom, adsorpcijom ili rektifikacijom nakon prevođenja u tekuće stanje na niskim temperaturama. Upotrebljava se u najvećoj mjeri za dobivanje etilena (v. *Dehidrogenacija*), a u manjoj za dobivanje klornih i nitroderivata.

**Propan**,  $C_3H_8$ , nalazi se u manjoj mjeri u zemnim plinovima, a u većoj mjeri u kaptažnim plinovima koji prate dobivanje nafte, zatim u plinovima od krekovanja nafte. Upotrebljava se uvelike za dobivanje etilena i propilena; nadalje za dobivanje klornih derivata i nitro-derivata. Kao tekući produkt upotrebljava se — često zajedno s butanom — kao gorivo u domaćinstvima i za pogon motornih vozila.

(*n*-)**Butan**,  $C_4H_{10}$ , dobiva se iz kaptažnih plinova i iz plinova od krekovanja nafte. Upotrebljava se kao gorivo u domaćinstvima i za pogon motora, a u kemijskoj industriji u velikoj mjeri za dobivanje butadiena (v. *Dehidrogenacija*); izomerizacijom se iz njega dobiva izobutan.

**Izobutan**,  $C_4H_{10}$ , dobiva se iz plinova katalitičkog krekovanja nafte i izomerizacijom *n*-butana. Može se pripraviti i hidrogenacijom ugljičnog monoksida na specijalnim katalizatorima. Upotrebljava se za dobivanje tzv. alkilatbenzina reakcijom s olefinima. Dehidrogenacijom se iz njega dobiva izobutilen.

**Pentani**,  $C_5H_{12}$ . Tri izomerna pentana nalaze se u nafti i u kaptažnim plinovima. Kao sastavni dio motornog benzina upotrebljavaju se za pogon automobila itd. *Izopentan* postaje u novije doba interesantan jer dehidrogenacijom daje 2-metil-butadien (izopren), koji se upotrebljava za dobivanje sintetskog kaučuka. Jedno poduzeće u USA dobiva iz pentana smjesu amilalkohola, i to saponifikacijom njihovih klornih derivata.

**Viši alkani** kao kemijski individuumi samo su izuzetno interesantni. U smjesi se upotrebljavaju već prema svojoj tački ključanja kao motorni benzin, kao ekstrakciono sredstvo, za razrjeđivanje lakova, kao ulje za dizel-motore, kao maziva ulja, a čvrsti derivati, parafin u užem smislu, za pravljenje različitih pasta za cipele i podove, za pravljenje voštanog papira, za proizvodnju svijeća, za impregnaciju žigica, za kabele i kondenzatore i dr.

Od pojedinih derivata interesantni su: *n*-heptan, prema definiciji onaj ugljikovodik koji ima oktanski broj nula. 2,2,4-trimetilpentan («izooktan») ima po definiciji oktanski broj 100, te se upotrebljava, kao i *n*-heptan, za određivanje antidetonacionih svojstava goriva za Otto-motore. *n*-Heksadekan (cetan)  $C_{16}H_{34}$  priprema se hidrogenacijom *n*-heksadecena koji se dobiva dehidratacijom cetilnog alkohola (heksadekanola). To je standardni ugljikovodik za određivanje svojstava paljenja goriva za dizel-motore: prema definiciji ima cetanski broj 100.

Viši alkanski ugljikovodici su sastojine nafte i dobivaju se iz nje rektifikacijom i krekovanjem. Sintetski se dobivaju iz sinteznog plina tzv. Fischer-Tropschovom sintezom ili direktnom hidrogenacijom ugljena ili teških frakcija nafte po Bergiusu.

## II. Alkeni (olefini)

**Et(ilen)**,  $C_2H_4$ , dobiva se danas najviše dehidrogenacijom etana ili krekovanjem (pirolizom) viših ugljikovodika nafte i zemnog plina. Može se dobiti također dehidratacijom etanola. Iz plinova krekovanja, odnosno pirolize, dobiva se etilen adsorpcijom, apsorpcijom ili rektifikacijom nakon likvefakcije. Etilen je danas jedan od najvažnijih olefina i prerađuje se u velikim količinama u etanol, polietilen, etilen-oksidi, stiren itd.

**Prop(ilen)**,  $C_3H_6$ , dobiva se, kao i etilen, iz plinova krekovanja ili pirolize plinovitih ili tekućih ugljikovodika. Upotrebljava se u velikim količinama za proizvodnju izopropilalkohola i acetona; njegov tetramer (dodecen) služi za proizvodnju sintetskih detergenata. U novije doba se polazeći od propilena proizvode i plastične mase po postupku izotaktičke polimerizacije (G. Natta). Sintetski glicerini proizvodi se također iz propilena.

**Buteni**,  $C_4H_8$ . Butena poznajemo četiri, i to: buten-1, *cis*-buten-2, *trans*-buten-2 i izobuten. Oni se svi nalaze u plinovima krekovanja nafte. *n*-Buteni dobivaju se u velikim količinama dehidrogenacijom *n*-butana, ali se iz njihove smjese ne izoliraju obično sve njezine komponente, nego se zajednički dalje dehidrogeniraju u butadien. Izobuten se dobiva industrijski katalitičkom dehidrogenacijom *i*-butana. Osim za proizvodnju butadiena upotreblja-

vaju se *n*-buteni i za dobivanje butanola-2 koji dehidrogenacijom daje metiletilketon. U novije doba upotrebljava se buten-1 za proizvodnju izotaktičkih polimera. Kako se iz izobutena dobivaju polimerne tvari i elastomeri, o tom je bilo govora već malo prije.

Razdjeljivanje smjese butena u pojedine komponente provodi se obično tako da se iskorišćuje njihova različita reaktivnost sa sumpornom kiselinom različitih koncentracija. Na najnižim temperaturama i s najslabijom kiselinom reagira izobuten; pri tom kiselinom tretiranju prelazi buten-1 obično u *cis*-buten-2. Potkraj operacije sastoji se ugljikovodična faza obično u potpunosti od *cis*-butena-2. Od sumporne kiseline može se izobuten odvojiti razrjeđenjem vodom i zagrijavanjem. Čisti buten-1 može se pripraviti kuhanjem *n*-butilstearata pod povratnim hladilom; buten-2 može se pripraviti u gotovo čistom stanju katalitičkom dehidratacijom butanola-2.

Pri dobivanju butena katalitičkom dehidrogenacijom *n*-butana predstavlja odjeljivanje reakcionog produkta od nepromijenjenog butana težak problem, kako se vidi iz tabela 1 i 2, gdje su navedene tačke ključanja. Buten-1 se obično odvoji od nepromijenjenog butana fracioniranjem destilacijom, a buteni-2 ekstraktivnom destilacijom.

**Alkeni sa 5 i više C-atoma.** Viši olefini sadržani su u produktima krekovanja naftnih frakcija. Oni se ne izoliraju nego upotrebljavaju u smjesi kao motorno gorivo. Pojedini viši alkeni mogu se pripraviti i sintetski polimerizacijom nižih alkena. Tako se npr. industrijski u velikom mjerilu dobiva iz propilena njegov tetramer, jedan razgranati dodecen; kao katalizator služi fosforna kiselina na nosiocima. Diizobuten dobiva se dimerizacijom izobutena sumpornom kiselinom (~ 70%tnom) na približno 100°. Dodecen se upotrebljava za sintezu Na-dodecilbensulfonata, danas najvažnijeg sintetskog detergenta, a iz diizobutena dobiva se hidrogenacijom 2,4,4-trimetilpentan («izooktan»). Trimer propena, ako se podvrgne oksosintezi (v. *Aldehidi*), daje dekanal, a taj hidrogenacijom dekanol (decilalkohol), koji se upotrebljava za sintezu omekšivača, npr. di-deciltalata. Alkilacijom fenola s tim trimerom dobiva se nonilfenol, također važna ishodišna sirovina za sintezu sredstava za pranje.

Prema postupku K. Zieglera mogu se oligomeri etilena pripraviti tako da se «usmjerena» polimerizacija vrši s pomoću aluminijeva trialkila u prisutnosti 0,1% koloidnog nikla; iz etilena se tako može dobiti čisti buten-1. Viši alkeni-1 mogu se pripraviti u dva stupnja, tj. najprije se npr. adicijom etilena na trietilaluminij sintetiziraju višemolekularni aluminijalkili, koji se onda dodatkom nikla prevedu u alkene uz regeneraciju trietilaluminija.

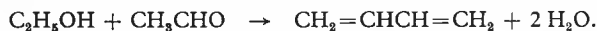
## III. Alkadieni

**Butadien-1,3**,  $C_4H_6$ . Za dobivanje butadiena-1,3 ima više načina koji se u industriji primjenjuju već prema raspoloživim sirovinama. Najveća količina butadiena dobiva se danas dehidrogenacijom butana, odnosno butena, kako je već prije izloženo. Taj se postupak primjenjuje svugdje gdje ima dovoljno plinova od krekovanja nafte ili butana iz kaptažnih plinova.

Daljnji postupci za sintezu butadiena osnivaju se na upotrebi etanola ili acetilena. Etanol može se prema postupku sovjetskoga kemičara Lebedjeva prevesti na oko 420° preko katalizatora koji se sastoji uglavnom od smjese oksida magnezija i silicija; pri tom se odvija u jednom te istom reaktoru kako dehidrogenacija tako i kondenzacija i dehidratacija, prema jednadžbi:



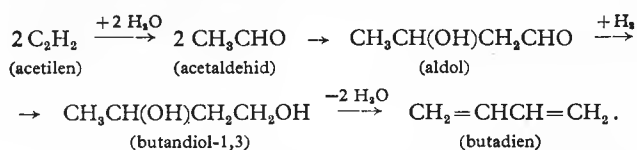
Prema drugom analognom postupku kroz reaktor se propušta smjesa acetaldehida i etanola:



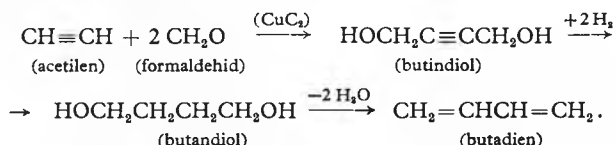
Tu dakle nema dehidrogenacije i iskorišćenja su navodno nešto bolja nego u prvom slučaju. Tako se radi u talijanskoj tvornici dušičnih gnojiva i sintetskog kaučuka u Ravenni, gdje se iz metana parcijalnim spaljivanjem dobivaju sintezni plin i acilen; acilen se hidratira u acetaldehid, od kojega se polovina hidrogenira u etanol, a taj se onda zajedno s preostalim acetaldehidom prema prije opisanom postupku konvertira u butadien.

U Njemačkoj su negdje od 1935 do kraja Drugoga svjetskog rata proizvodili butadien iz acetilen drukčijim, kompliciranijim

postupkom: acetaldehid dobiven hidratacijom acetilena aldolskom je kondenzacijom preveden u aldol, a ovaj, hidrogeniran u tekućoj fazi pod visokim pritiskom, u butandiol-1,3, koji je dehidratacijom preko kiselih fosfata dao butadien:



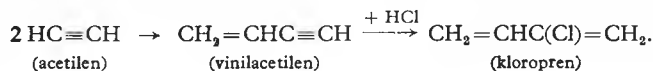
Radi uštednje skupog acetilena uveden je kasnije postupak koji je predložio W. Reppe. Najprije je adicijom 2 mola formaldehida na acetilen, reakcijom etinilacije, dobiven butindiol-1,4, taj je hidrogenacijom preveden u butandiol-1,4, a ovaj dehidratacijom u butadien-1,3:



Za izolaciju butadiena iz plinskih smjesa dobivenih dehidrogenacijom butena upotrebljava se obično njegovo svojstvo da stvara kompleksne spojeve sa solima teških metala, u prvom redu s kuprosolima.

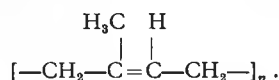
Najvažnija upotreba butadiena je proizvodnja sintetskog kaučuka. Dosada se u tu svrhu butadien kopolimerizirao sa stirenom u tzv. Buna-S ili GR-S. U novije vrijeme, nakon otkrića stereospecifične polimerizacije, pokušavaju praviti čisti polibutadien, tj. *cis*-1-4-polibutadien, koji ima dobra mehanička svojstva.

Od priličnoga je tehničkog interesa također drugi jedan elastomer dobiven iz acetilena, kloropren (2-klor-butadien-1,3). Za njegovu proizvodnju acetilen se najprije provođenjem kroz otopinu kuproklorida i kalijeva klorida pretvori u dimer, tj. u vinilacetilen, na koji se onda adira klorovodik:



Polimerizacijom kloroprena dobiva se elastomer poznat u trgovini kao neopren, koji ima za neke primjene stanovite prednosti pred sintetskim kaučukom te se stoga prilično mnogo upotrebljava.

**Izopren (2-metilbutadien-1,3), C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>.** Izopren je neobično interesantan dien, budući da se od njega odvodi prirodni kaučuk. Svi pokusi da se poznatim metodama polimerizacije od izoprena dobije sintetski analogon prirodnog kaučuka donedavna nisu uspjeli, a razlog je tome — kako se danas zna — što nije bilo moguće postići stereokonfiguraciju prirodnoga kaučuka, koji je *cis*-1,4-poliizopren:

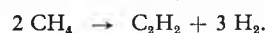


Tek u novije doba uspjelo je upotrebom stereospecifičnih katalizatora (TiCl<sub>3</sub> + Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> i litija) dobiti polimerizacijom izoprena traženu stereokonfiguraciju i time tačni sintetski analogon prirodnoga kaučuka. Zbog toga je dakako porastao interes i za dobivanje velikih količina jeftinog izoprena. Zato se eksperimentira s više metoda. Jedna se služi dehidrogenacijom C<sub>5</sub>-frakcija nafte u kojima ima izopentana. Sintetske metode polaze od izobutilena i formaldehida preko Prinsove reakcije, kako je prije opisana, kao i od acetilena i acetona, što je također spomenuto.

**2,3-Dimetilbutadien.** Polimerizacijom ovog diena dobiva se također jedan elastomer, koji su proizvodili u Njemačkoj za vrijeme Prvoga svjetskog rata (svęga ~ 2500 t). Aceton su reducirali s pomoću Al i NaOH u pinakon, koji je dehidratacijom (otcjepljenjem 2 mola vode) dao 2,3-dimetilbutadien. Polimerizacijom je dobiven elastomer nazvan metilkaučuk. Proces, međutim, nije zadovoljavao i napušten je poslije rata, kada su prešli na novi postupak na bazi butadiena.

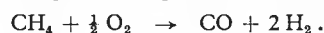
#### IV. Alkini (acetileni)

**Acetilen (etin), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>,** prvi ugljikovodik te serije, jedini je od alkina dobio veće tehničko značenje. Otkriven je već 1836, ali njegovu konstituciju dokazao je tek 1860 M. Berthelot, koji ga je sintetizirao direktno iz elemenata propuštajući vodik kroz električni luk među ugljenim elektrodama. Također je uspio pripraviti acetilen termičkim rastvaranjem metana prema jednadžbi



Pošto su 1892 istodobno H. Moissan i T. L. Wilson uspjeli sintetizirati kalcijev karbid u električnoj peći, dobiven je lako pristupačan međuprodukt za proizvodnju acetilena. Rastvaranje kalcijeva karbida vodom i termičko rastvaranje metana dvije su glavne metode s pomoću kojih se danas dobiva acetilen.

Dobivanje acetilena termičkim rastvaranjem metana interesantno je tek kad se za vodik koji nastaje kao nusprodukt nađe povoljna upotreba, npr. za sintezu amonijaka. Najpovoljnija kombinacija se dobiva kad se rastvaranje metana ne vrši u električnom luku, na čemu su se bazirali gotovo svi doskorašnji postupci, nego se metan parcijalno spaljuje s kisikom prema jednadžbi



Pri tomu se na visokoj temperaturi od 1400° jedan dio metana raspada u acetilen, koji se može zahvatiti naglim ohlađenjem reakcionih produkata pri izlasku iz peći za spaljivanje. Po tom se postupku radi, kako je spomenuto, u Ravenni u Italiji, gdje se polazeći od metana dobivaju acetilen i sintetski amonijak. Acetilen se prerađuje u butadien.

Razvijanje acetilena iz kalcijeva karbida vrši se u tzv. razvijalima acetilena, od kojih postoje dva tipa: mokri i suhi razvijalci. Pri mokrom se razvijanju acetilena kalcijev hidroksid dobiva u obliku vlažnog mulja, a u suhom se razvijalci dobiva suh, što je dakako mnogo ekonomičnije.

Kemijska prerada acetilena počela je prije Prvoga svjetskoga rata u Njemačkoj sintezom acetaldehida, njegovom oksidacijom u octenu kiselinu i hidrogenacijom u etanol. Nakon rata svladana je tamo aldolizacija acetaldehida u aldol i njegova prerada s jedne strane u butanol a s druge u butadien. Tik pred Drugi svjetski rat počelo se sa sintezom vinilklorida CH<sub>2</sub>=CHCl iz acetilena i HCl, za koju se svrhu danas upotrebljava vjerojatno najveća količina acetilena. Za vrijeme Drugoga svjetskoga rata pronalazi u Njemačkoj W. Reppe nove reakcije acetilena, vinilaciju i etinilaciju, o čemu je bilo prije govora; ova vrlo interesantna ostvarenja nemaju, međutim, u poredbi s drugim upotrebama acetilena — a pogotovu etilena i propilena — naročitoga tehničkog značaja. U USA ostvario je Nieuwland sintezu neoprena. Od stanovitoga su značenja također klorni derivati koji se dobivaju iz acetilena, a služe kao otapala. Najvažniji je trikloretilen CHCl=CCl<sub>2</sub>, koji se dobiva oduzimanjem HCl iz tetrakloretilena Cl<sub>2</sub>HC—CHCl<sub>2</sub>, dobivenog adicijom klora na acetilen. Iz acetilena i cijanovodika dobiva se važan nitril akrilne kiseline (akrilonitril) CH<sub>2</sub>=CHCN, koji se polimerizira u poliakrilonitril, poznat kao sintetsko vlakno Orlon.

Osim za kemijsku preradu troše se velike količine acetilena i za autogeno zavarivanje. Na tržište se u tu svrhu stavlja acetilen u čeličnim bocama, otopljen u acetonu; u bocama se nalazi i jedna kruta porozna masa (infuzorijska zemlja i sl.), da se spriječi eksplozija u plinskom prostoru nad acetonom.

U našoj zemlji proizvodi se zasad iz acetilena vinilklorid i trikloretilen. Vinilklorid se prerađuje u poli-vinilklorid. U planu je također podizanje postrojenja za dobivanje vinilacetata i akrilonitrila.

**Diacetilen, CH≡C—C≡CH,** dobiva se u maloj količini kao nusprodukt pri dobivanju acetilena visokotemperaturnim rastvaranjem metana. Pokazuje sve reakcije trostruke veze i iz njega se mogu pripraviti mnogi vrlo interesantni spojevi. Zasad mu širu upotrebu sprečava njegova ograničena pristupačnost.

#### STATISTIČKI PODACI

*I. Potrošnja etilena za proizvodnju kemikalija u USA u tisućama tona:* 1945: 140; 1952: 821; 1953: 967; 1954: 1064; 1955: 1383; 1956: 1634; 1957: 1790; 1958: 1882.

God. 1956 sirovine za proizvodnju etilena u USA bile su ove (od ukupno proizvedene količine etilena): rafinerijski plinovi 10%;



etan (krekovanje) 38%; propan (krekovanje) 47%; teži ugljikovodici (krekovanje) 5%.

Potrošnja etilena bila je u USA razdijeljena u % na ove produkte:

Proizvod	1940	1945	1950	1956
Etanol	34	35	34	25
Etilen-oksidi + etilen-glikol	41	27	33	31
Stiren	0	15	8	11
Etilklorid	13	9	7	9
Polietilen	0	1	6	17
Ostalo	12	13	12	7
	100	100	100	100

Vidi se da se najviše razvija proizvodnja stirena i polietilena, dakle plastičnih masa.

II. *Potrošnja propilena* za kemijske svrhe u USA, u tisućama tona: 1952: 510; 1954: 545; 1955: 595; 1956: 740; 1957: 810; 1958: 870; 1965 (procjena) 1200.

Godine 1957 trošio se u USA propilen za slijedeće kemikalije: izopropanol 59%; trimer i tetramer propilena 24%; propilenoksid + derivati 5%; aliklorid + akrolein 5%; kumol 3%; ostalo 4%.

III. *Proizvodnja butadiena* u godini 1960 cijeni se u USA na ~800 kt, u Zapadnoj Evropi na 400 kt. Maksimalna proizvodnja butadiena u Njemačkoj za vrijeme Drugoga svjetskog rata bila je oko 70 kt.

IV. *Acetilen*. Cijeni se da je proizvodnja acetilena u USA u godini 1960 iznosila ~400 kt. Od toga se 85% preradilo u kemijske proizvode, a 15% se upotrijebilo za autogeno zavarivanje i rezanje, za rasvjetu i slično.

Glavne kemikalije koje su u USA proizvedene iz acetilena 1960 jesu (u tisućama tona): vinilklorid 420; trikloretilen 170; neopren 110; akrilonitril 110; vinilacetat 100; perkloretilen 100. Odatle se razabire da se u USA iz acetilena uopće ne proizvode kemikalije na bazi acetaldehida, dakle octena kiselina, butanol i slično. One se proizvode iz jeftinijeg etanola, koji se dobiva iz etilena.

God. 1952 izgubio je kalcijev karbid u USA monopol kao jedina sirovina za proizvodnju acetilena; cijeni se da 1960 gotovo jedna četvrtina kapaciteta za proizvodnju acetilena bazira na metanu kao sirovini. Ukupni proizvodni kapacitet je ~600 kt godišnje.

LIT.: I. Brihta, Kataliza u kemijskoj industriji, Zagreb 1952. — Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, III. Auflage, München-Berlin 1953. — F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Berlin 1956. — Isti, Chemie und Technologie der Monoolefine, Berlin 1957. — R. F. Goldstein, The petroleum chemicals industry, New York 1958. — F. Klages, Lehrbuch der organischen Chemie, I. Band, 1. Hälfte. 2. Auflage, Berlin 1959. — A. И. Диньес и Л. А. Потоловский, Основы технологии и нефтехимического синтеза, Москва 1960. I. Va.

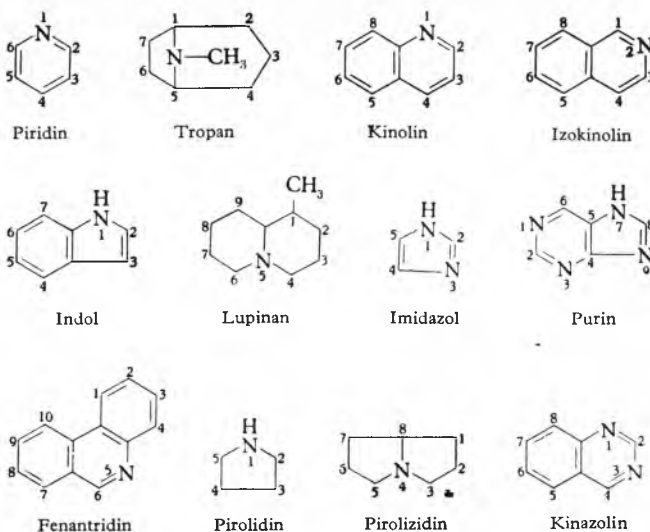
**ALKALOIDI**, grupa složenih organskih spojeva bazičnog karaktera koji sadrže dušik i koji se stvaraju u biljnom svijetu. Alkaloidne droge i iz njih izdvojene supstancije odlikuju se izrazitim fiziološkim djelovanjem i mnogo se primjenjuju u medicini i poljoprivredi. A. se nalaze u mnogim proizvodima koji se upotrebljavaju za ishranu ili uživanje. Nalaze se u biljkama u obliku soli biljnih kiselina, kao što su mekonska, oksalna, mliječna, jabučna, limunova i dr. Biljni alkaloidi nalaze se redovito u dikotiledonima, od kojih su neke vrste (*Papaveraceae* i *Rubiaceae*) njima, osobito bogate, a jedan mali dio nalazi se u monokotiledonima (nekim vrstama lišajeva — kolhicin, veratrin). Funkcija alkaloida u biljnom organizmu nije poznata. Pretpostavlja se da su nastali od aminokiselina, da se stvaraju u onom tkivu biljke koje je u naglom razvitku i da se deponiraju u nekim perifernim organima biljke (kori, korijenju i dr.). Sadržaj alkaloida zavisi od vrste biljke, sastava tla, klimatskih uslova pod kojima je biljka rasla, kao i od samog načina gajenja, ukoliko se radi o kulturnim biljkama. U nekim biljkama nalazi se i do dvadesetak različitih alkaloida; oni su obično kemijski srodni, a jedan od njih redovito prevladava. A. su otrovne, većinom optički aktivne supstancije, gorka ili ljuta okusa. Oni su bezbojne kristalne tvari, osim onih koji ne

sadržavaju kisik (koniin, arekolin, nikotin, spartein i dr.); ti su bezbojne tekućine karakteristična mirisa, hlapljive s vodenom parom. Čiste baze su teško topljive ili gotovo netopljive u vodi, a topljive su u nekim organskim otapalima (alkoholu, benzenu, kloroformu, eteru i dr.). S mineralnim kiselinama stvaraju soli lako topljive u vodi; zbog toga farmakopeje propisuju upotrebu alkaloida u obliku soli.

Kemija alkaloida postoji više od jednog stoljeća. Od otkrića prvog alkaloida morfina, koji je izolirao iz opijuma i opisao apotekar Sertürner (1805), alkaloide su izučavali mnogi kemičari, te je za narednih četrdesetak godina pronađen i izdvojen velik broj aktivnih supstancija-alkaloida. Sa mnogim reagensima (sumporna, dušična, molibdenska kiselina i dr.) a. daju obojene reakcije, koje su obično veoma osjetljive, ali često nisu specifične. Značajno je za analitičko dokazivanje alkaloida stvaranje teško topljivih soli s reagensima kao što su fosfor-volframova, fosfor-molibdenska i pikrinska kiselina, Mayerov reagens (kalijum-merkuri-jodid), Wagnerov reagens (kalijum-trijodid) i dr. Za kvantitativno određivanje alkaloida postoje mnogobrojni postupci, koji se obično služe gravimetrijskim, volumetrijskim i kolorimetrijskim metodama.

Osnovna operacija za izdvajanje alkaloida iz biljke je proces ekstrakcije, koji se provodi tretiranjem izdobljene sirovine vodom u kiseloj ili alkalnoj sredini, ili u organskim otapalima. Iz dobivenog vodenog ekstrakta a. se talože alkalijama, a iz organskog otapala izvlače se razrijeđenim kiselinama. Hlapljivi a. izdvajaju se destilacijom s vodenom parom. Tako dobiveni sirovi a. pročišćavaju se prekrizacijom i pretvaraju u odgovarajuće soli. Finalni a., bilo baze ili njihove soli, treba da su sasvim čisti i da odgovaraju propisima pojedinih farmakopeja.

**Podjela alkaloida.** Potpuno konsekventnu klasifikaciju alkaloida nije moguće provesti. Nekad se smatralo da se pojedini a. nalaze samo u određenim familijama, rodovima ili vrstama biljaka, te su se a. klasificirali prema botaničkim grupama ili drogama u kojima se nalaze. Kad se pokazalo da se isti alkaloid može nalaziti u više biljaka koje među sobom nemaju nikakve srodnosti, i kad se bolje upoznala kemijska struktura molekula alkaloida, uvedena je klasifikacija prema njihovoj kemijskoj građi. Pretežan broj alkaloida spada u heterocikličke spojeve, pa su kao baza kemijske klasifikacije uzeti uglavnom heterociklički prsteni sadržani u tim spojevima. Heterociklički prsteni prema kojima su nazvane grupe alkaloida jesu ovi:



U toj podjeli ima izvjesne proizvoljnosti, jer neke molekule mogu sadržavati i više heterocikličkih prstena, a alkaloidi s kinolinskom jezgrom, npr., mogli bi se svrstati u grupu s piridinskom jezgrom istim pravom kojim se a. s karbolinskim trostrukim prstenom (npr. harmalin) svrstavaju u grupu s indolskom jezgrom. A. koji sadržavaju četverostruki prsten karakterističan za steroide (gonanski) skupljeni su u posebnu grupu alkaloida sa sterinskom strukturom, bez obzira na to da li sadržavaju i kakvu heterocikličku jezguru.