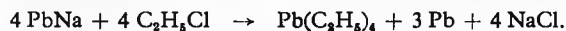


Tetraetilolovo se upotrebljava kao dodatak benzinu za klipne motore, radi povećanja oktanskog broja. Proizvodi se reakcijom između legure natrij-olovo i etilklorida približno prema jednažbi:

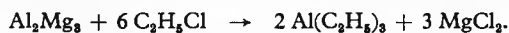


Reakcija se provodi u autoklavu koji je snabdjeven plaštom za hlađenje, miješalom i povratnim hladilom. Za vrijeme reakcije, koja se najbolje vrši na $\sim 70^\circ$ i pod 4...5 at, razvija se toplina, i zbog toga je potrebno hladiti autoklav.

Nakon reakcije sirovi se produkt unese u kotao za destilaciju djelomično napunjen vodom, pa se destilacijom izdvoji najprije etilklorid koji nije reagirao i potom tetraetilolovo. Iskorišćenje upotrebljenog natrija je blizu 90%. Iz olova koje je ostalo u kotlu za destilaciju ispere se natrijev klorid i ono se pretali da bi se ponovo uvelo u reakciju. Sirovo tetraetilolovo dobro se ispere i onda pomiješa s etilendibromidom, etilendikloridom i bojom; ta se smjesa dodaje benzinima. Za avionski se benzin ne dodaje etilendiklorid. Proizvodnja tetraetilolova iznosila je 1955 u USA ~ 200 kt, a cijena je bila 1,30 US- $\$/$ kg. Karakteristično je da tu veliku količinu proizvode svega dva poduzeća.

Alkilaluminijski spojevi dobili su naročito značenje u industriji otkako je 1952 K. Ziegler (Mühlheim/Ruhr) otkrio da se s pomoću njih mogu etilen i drugi alkeni-1 polimerizirati u visokomolekularne tvari bez upotrebe pritiska. Tri godine kasnije Ziegler je otkrio da se stvaraju polimeri još više molekularne težine kad se navedenim spojevima dodaju TiCl_4 i slični spojevi titana. G. Natta (Milano) primijenio je te katalizatorske sisteme na propilen i druge supstituirane olefine i diolefine i otkrio pri tome pojavu tzv. stereospecifične polimerizacije (v. *Polimerizacija*).

Trietilaluminij pripravlja se npr. djelovanjem etilklorida na leguru Al-Mg:



Međutim, za polimerizaciju olefina nije potrebno imati trialkilaluminij, već se može raditi i sa spojevima formule R_2AlCl (dialkilaluminij), koje je lakše pripremiti. Djelovanjem etilklorida na specijalno aktivirani aluminij dobiva se ekvimolekularna smjesa dvaju etilaluminijklorida

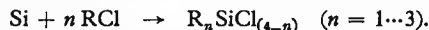


Aktiviranje aluminija za gornju reakciju može se izvršiti samim produktima reakcije, etilbromidom ili dodatkom bakra u aluminij. Etilaluminijdiklorid, koji nije aktivan za polimerizaciju olefina, izdvoji se dodavanjem natrijeva klorida, s kojim daje čvrsti kompleksni spoj. Alkilaluminijski spojevi su tekućine neobično samozapaljive na zraku.

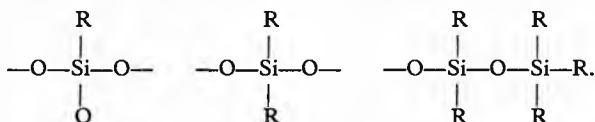
Otkrićem alkilaluminijskih spojeva kao katalizatora za polimerizacije etilena, alkena-1 i vinilnih spojeva (bez kisika) otvorena je nova epoha u kemiji visokih polimera.

Alkilsilicijski spojevi (silikoni). Vežanjem alkilnih skupina na silicij i preradom dobivenih međuprodukata dobiveni su vrlo zanimljivi sintetski produkti, koji se obično nazivaju silikoni i koji nalaze sve veću upotrebu kao sintetska maziva, elastomeri, lakovi i slično.

Stvaranje veze Si-alkil (ili aril) provodilo se ispočetka putem Grignardove reakcije. Kasnije se našlo da se djelovanjem CH_3Cl (ili $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, ili njihovih smjesa) na silicij sa oko 10% bakra na 200° odvija reakcija



Uz upotrebu metilklorida produkti reakcije sastoje se od smjese CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ i $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. To su klorosilani. Hidrolizom se dobivaju klorosilanoli, npr. $\text{RSi}(\text{OH})_3$, $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ i R_3SiOH , koji kondenzacijom, uz izlazak H_2O , daju polimere:



Dužina lanca može se regulirati dodatkom R_3SiCl , koji dajući krajnje grupe završava rast lanca. Niži polimeri su ulja, a viši čvrste tvari.

Alkilživini spojevi. Od brojnih organoživinih spojeva spomenut će se samo metoksietilživin acetat, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgOCOCH}_3$. Dobiva se uvođenjem etilena u metanolnu otopinu živina acetata. Upotrebljava se za suzbijanje gljivičnih oboljenja pšenice. U nas ga proizvodi tvornica »Radonja«, Sisak.

LIT.: G. Egloff i G. Hulla, Alkylation of alkanes, New York. — R. N. Shreve, Alkylation, u: P. H. Grogginus (ed.), Unit processes in organic synthesis, New York 1925.

ALKOHOLI, organski spojevi koji sadrže hidroksilnu grupu OH vezanu za ugljikov atom (ili više njih vezane za po jedan ugljikov atom) koji nije član aromatske jezgre (v. *Fenoli*).

Nomenklatura. Alkoholi s jednom hidroksilnom grupom (*jednovalentni alkoholi, monoli*) nazivaju se ili prema alkilnoj grupi: *metilalkohol, etilalkohol, propilalkohol* itd., ili im se ime tvori tako da se na ime odgovarajućeg ugljikovodika doda nastavak *-ol* i da se (ako je potrebno) označi na koji je ugljikov atom molekule vezana hidroksilna grupa: *metanol, etanol, propanol-2*. Treća se grupa imena izvodi od starog imena za metanol: karbinol. Po ovoj se nomenklaturi npr. etanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ zove *metilkarbinol*, propanol-1 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, *etilkarbinol*, propanol-2 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, *dimetilkarbinol* itd. Alkoholi u kojima je hidroksilna grupa vezana na primarni ugljikov atom nazivaju se *primarni alkoholi*. Ako se hidroksilna grupa nalazi na sekundarnom ugljikov atomu, alkohol je *sekundarni*, ako se nalazi na tercijarnom ugljikov atomu, alkohol je *tercijarni*. Primarni alkoholi prikazuju se prema tome općom formulom RCH_2OH , sekundarni formulom

$\text{RCH}(\text{OH})\text{R}'$, a tercijarni formulom $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}(\text{OH})\text{R}'' \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$, gdje R, R' i R'' predstavljaju jednovalentne ugljikovodične radikale.

Alkoholi koji imaju dvije hidroksilne grupe nazivaju se *dioli (dvovalentni alkoholi)*, alkoholi koji imaju tri hidroksilne grupe *trioili (trovalentni alkoholi)*, a alkoholi s više hidroksilnih grupa *polioili (polivalentni alkoholi)*.

Mnogi alkoholi imaju trivijalna (nesistematska) imena. U nastojanju da se i u ta imena unese neki sistem, ona se modificiraju tako da završavaju na *-ol*, npr. mjesto glicerina se kaže *sad glicerol*, mjesto pentaeritrit, *pentaeritrol*. U trivijalnim imenima spojeva koji nisu alkoholi, a završavaju na *-ol*, taj se nastavak mijenja u drugi, karakterističan za grupu kojoj ti spojevi pripadaju; tako se mjesto benzol kaže *benzen*, mjesto furfural, *furfural* itd.

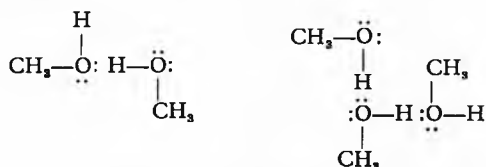
Ime alkohol potječe od arapske riječi *al-kuhl, al-kohl*, koja je označivala prašak za bojenje trepavica; od Paracelsusa dalje taj se naziv upotrebljava za svaki fini prašak i destiliranu tekućinu.

Najstariji predstavnik ove važne grupe organskih kemijskih spojeva, etilalkohol, etanol, špirit (spiritus vini), poznat je više od tisuću godina. Prvi pokušaji destilacije etanola zabilježeni su već u VI i VII st. (aleksandrijski alkemičari).

Grupa spojeva koja je svoje ime dobila po etilalkoholu daleko je premašila značaj što ga je taj alkohol imao, a time i pojam koji je vezan uz alkohol kao sastavni dio opojnih pića. Danas alkoholi predstavljaju važnu grupu sirovina i intermedijera za organske sinteze koje vode konačno do produkata kao što su otapala, omekšivači, umjetna vlakna, plastične mase, sintetski kaučuk, sredstva za pranje itd.

Fizikalna i kemijska svojstva. S obzirom na strukturu može se smatrati da se alkoholi odvođe od molekule vode zamjenom jednoga vodikova atoma alkilnom grupom. Alkoholi sadrže, kao i voda, hidroksilnu grupu, pa se može očekivati da će voda i alkoholi imati donekle slična fizikalna i kemijska svojstva.

Tačka ključanja alkohola znatno je viša nego tačka ključanja zasićenih ugljikovodika s istom molekularnom težinom. Visokoj tački ključanja alkohola razlog je isti kao i abnormno visokoj tački ključanja vode: djelomična asocijacija preko vodikovih veza. Ta veza nastaje između vodikova atoma vezanog na neki atom koji ima veliki afinitet prema elektronima, kao što su fluor, kisik i dušik, i jednog ovakvog atoma iz druge molekule. Tako se npr. metanol, kao i drugi alkoholi, može prikazati kao smjesa asociiranih molekula:

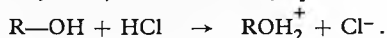


Kako su u poređenju s vodom alkoholi znatno slabije kiseline (što znači da je proton u njima čvršće vezan), oni pokazuju slabiju

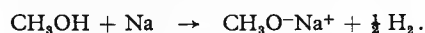
tendenciju stvaranja vodikove veze nego voda, pa im je i stupanj asocijacije manji. Metilni alkohol ima stoga znatno nižu tačku ključanja nego voda, mada mu je molekularna težina veća. Primarnim alkoholima s nerazgranatim lancem povisuje se tačka ključanja za $\sim 18^\circ$ po svakoj dodatnoj grupi CH_2 . Grananjem ugljikovodika lanca snazuje se tačka ključanja alkohola slično kao i tačka ključanja ugljikovodika. Prvi alkohol s nerazgranatim lancem koji je čvrst na sobnoj temperaturi jest dodekanol; alkoholi s razgranatim lancem su na istoj temperaturi čvrsti i onda kad imaju manje ugljikovih atoma; tako je npr. *terc*-butanol čvrsta tvar.

Alkoholi s manje od 4 ugljikova atoma i *terc*-butanol miješaju se na 20° s vodom u svakom omjeru; u vodi se na 20° otapa 8% butanola, a alkohola s više od 5 C-atoma otapa se manje od 1%. Uzajamnoj topljivosti alkohola i vode znatno pomaže nastajanje vodikovih veza između molekula alkohola i vode. Kad ugljikovodikov lanac naraste na više od 4 C-atoma, ove sile više nisu dovoljne da omoguće topljivost.

Karakteristika alkohola je hidroksilna grupa, pa se i kemijsko vladanje alkohola svodi uglavnom na reakcije ove grupe, koja je karakteristična i za mnoge reakcije vode. Tako alkoholi s nekim solima metala daju komplekse analogne hidratima, koji se nazivaju *alkoholati*, npr. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Analogno vodi, alkoholi vežu proton, te daju oksonium-soli, npr.:



Kao što voda, reagirajući s alkalijskim metalima, daje vodik i alkalijske hidrokside, tako i alkoholi, reagirajući s alkalijskim metalima, daju vodik i *alkokside* (alkoholate), npr.:



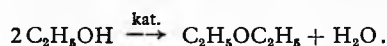
Reakcija s alkoholima sporija je od reakcije s vodom, a uspoređuje se i uporedo s porastom molekularne težine alkohola.

Za industrijsku primjenu alkohola vrlo je važno njihovo reagiranje s kiselinama. Organske i anorganske kiseline daju s alkoholima odgovarajuće estere uz eliminaciju vode:

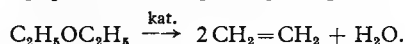
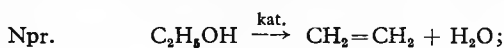


Brzina reakcije zavisi o kiselini i o alkoholu. Kada različni alkoholi reagiraju s istom kiselinom, mijenja se brzina reakcije u slijedu: terciarni < sekundarni < primarni.

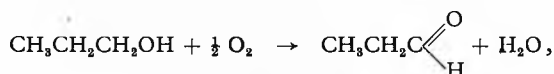
U nazočnosti nekih katalizatora i uz povišenu temperaturu, primarni i sekundarni alkoholi gube vodu. Ako iz dvije molekule alkohola izide samo jedna molekula vode, nastaju eteri, npr.:



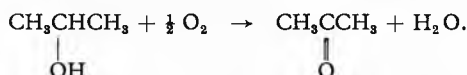
Ako iz svake molekule alkohola izide po jedna molekula vode, odnosno, ako iz nastalog etera izide još jedna molekula vode, dobivaju se nezasićeni ugljikovodici, olefini ili alkeni.



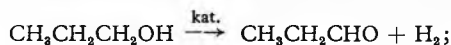
Pri oksidaciji primarnih alkohola nastaju aldehidi, npr.:



a pri oksidaciji sekundarnih alkohola ketoni, npr.:



Isti se produkti dobivaju ako se, u nazočnosti nekih katalizatora, iz molekule alkohola izdvoji molekula vodika (dehidrogenacija):



Tercijarni alkoholi nemaju vodika na ugljikovu atomu na kojemu je hidroksilna grupa, pa se ne mogu ni oksidirati ni dehidrogenirati.

Identificiranje i određivanje. Alkoholi se obično dokazuju uz pomoć reakcija s nekim acil-kloridom, kao što je benzoil-klorid, *p*-nitrobenzoil-klorid, *p*-toluensulfoklorid itd., ili s nekim izocija-

natom, npr. s fenil-izocijanatom, naftil-izocijanatom. Nastali esteri, odnosno uretani, koji obično lijepo kristaliziraju, isperu se i identificiraju prema tački taljenja.

Za kvantitativno određivanje najčešće se primjenjuje metoda acetiliranja. Uzorku se doda poznata količina anhidrida octene kiseline u piridinu, a zatim se nepotrošeni anhidrid retitira. Druga se metoda sastoji u određivanju volumena metana koji se razvije pri reakciji alkohola s metilmagnezijumjodidom.

Metode dobivanja. 1. *Katalitičko hidrogeniranje ugljičnog monoksida, aldehida i ketona* provodi se vodikom; kao katalizator služi najčešće bakar, a za hidrogeniranje ugljičnog monoksida u metilalkohol služi ZnO, uz povišeni pritisak i temperaturu. Po ovoj se metodi industrijski dobivaju metanol i furfuralalkohol, a iz furfuralalkohola (ili direktno iz furfurala) dobiva se tetrahydrofurfuralalkohol; hidrogenacijom se nadalje dobivaju cikloheksanol i šećerni alkoholi.

2. *Redukcija kiselina i estera* odvija se prema jednadžbi $\text{RCOOR}' + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{OH} + \text{R}'\text{OH}$. Ova je metoda važna za dobivanje viših alkohola iz masnih kiselina i estera ovih kiselina. Katalizator je bakar.

3. *Oksidacija ugljikovodika.* Parcijalnom oksidacijom zasićenih ugljikovodika uzduhom pod srednjim pritiscima (15...50 at) dobivaju se različiti oksidirani produkti, među kojima su i alkoholi. Oksidacija olefina uz srebrne katalizatore daje okside, koji hidrolizom prelaze u glikole. Na taj se način dobivaju etilenglikol i propilenglikol.

4. *Hidratacija olefina* odvija se samo u nazočnosti katalizatora. Služi za industrijsko dobivanje etanola, propanola-2, sekundarnog i terciarnog butanola. Polazeći od olefina, alkoholi se mogu dobiti i hidrolizom alkilsulfata, koji su nastali iz olefina djelovanjem sumporne kiseline; oni se mogu dobiti i preko aldehida proizvedenih oksosintezom.

5. *Hidroliza estera* provodi se na višim temperaturama, uz katalizatore. Tehnički se primjenjuje za dobivanje masnih kiselina i glicerola iz masti.

6. *Hidroliza alkilhalogenida.* Alkilhalogenidi se tehnički dobivaju kloriranjem parafina ili adicijom halogenovodika na olefine. Hidrolizom alkilhalogenida dobivaju se amilalkohol i glicerol.

7. *Reakcija trietilaluminija s višim olefinima.* Pri ovoj reakciji nastaje trialkilaluminij, koji pri hidrolizi daje odgovarajuće alkohole i aluminijev hidroksid. Ova metoda predstavlja još neiskorišteno mogućnost za industrijsko dobivanje viših alkohola.

Najvažniji alkoholi. Kao i u drugim grupama kemijskih spojeva, i među alkoholima ima članova koji su za industriju vrlo važne polazne sirovine i intermedijeri, a ima i drugih koji su manje važni, pa i takvih koji danas nemaju nikakve, ili gotovo nikakve industrijske primjene.

Od monola je prvih nekoliko alifatskih članova — *metanol*, *etanol* i *propanol-2* — veoma važno za industriju. Glavnina tih alkohola služi za dobivanje odgovarajućih aldehida, odnosno ketona, koji su intermedijeri za mnoge sinteze. Alkoholi sa 8 do 10 C-atoma važni su za fabričakuju omekšivača u proizvodnji plastičnih masa, a alkoholi sa 12 do 16 C-atoma važni su za proizvodnju sintetskih sredstava za pranje.

Iz hidroaromatskoga niza alkohola za industriju je važan uglavnom samo *cikloheksanol*, jer služi za sintezu kaprolaktama koji polimerizacijom daje umjetno vlakno poznato pod imenom Perlon.

Furfuralalkohol i *tetrahydrofurfuralalkohol* nalaze sve veću primjenu na području proizvodnje plastičnih masa.

Od diola je najvažniji *etilenglikol*. On se upotrebljava u golemim količinama kao sredstvo za sprečavanje smrzavanja vode u hladnjacima motora; u kemijskoj industriji služi za dobivanje polimera, polietilenglikola, sintetskog vlakna Terylena i sintetskih sredstava za pranje.

Predstavnik triola je *glicerol*. On se u velikim količinama troši za fabričakuju glicerol-nitrata (nitroglicerina). Mnogo se upotrebljava i u nekemijske svrhe kao plastifikator, punilo, otapalo itd.

Od poliola za industriju su donekle važni *sorbit(ol)* i *pentaeritrit(ol)*. Prvi služi za sintezu vitamina C i u druge svrhe, a drugi za proizvodnju umjetnih smola i eksploziva.

PROIZVODNJA I PRIMJENA ALKOHOLA

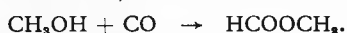
Metanol (metilalkohol, karbinol), CH_3OH , bezbojna je, neutralna, zapaljiva tekućina s karakterističnim mirisom, koja je vrlo

otrovna ako se uzme interno; t. k. 64,5...64,7°, t. t. -97,0...-97,8°, d_4^{15} 0,796.

Metanol je prvi zapazio Robert Boyle (1661) u tekućini koja je dobivena pri suhoj destilaciji drveta. Sintetizirao ga je prvi Berthelot (1857). U nizu desetljeća jedini je izvor metanola bila vodena frakcija dobivena pri suhoj destilaciji drveta. Prije nešto više od trideset godina realizirana je sinteza metanola iz ugljičnog monoksida i vodika; ona je kapacitetom toliko nadmašila suhu destilaciju drveta da ta destilacija danas daje još samo ~ 2% ukupne proizvodnje metanola.

Najveća količina metanola troši se za sintezu formaldehida i kao dodatak vodi u hladnjacima automobila; nadalje se upotrebljava kao otapalo i za fabricaciju velikoga broja kemikalija koje se proizvode u manjim količinama.

Kemijske reakcije metanola vrlo su slične reakcijama drugih alkohola; jedino metilna grupa pokazuje neke reakcije koje su karakteristične samo za nju. Industrijski najvažnija reakcija metanola je dehidrogeniranje ili parcijalna oksidacija u formaldehid; provodi se uzduhom u nazočnosti katalizatora. Pri provođenju metanola, ugljičnog monoksida i vodene pare preko nekih katalizatora nastaje ester mravlje kiseline:



Uz druge katalizatore i druge uvjete pritiska i temperature nastaje octena kiselina:



Ova posljednja reakcija predmet je mnogih patenata, a čini se da se i industrijski provodi (Du Pont).

S kiselinama metanol daje estere kao i drugi alkoholi.

Fabrikacija metanola. Danas se praktički sav metanol dobiva sintezom iz vodika i ugljičnoga monoksida. Smjesa tih plinova u prikladnom omjeru obično se naziva *sintezni plin*. U manjim količinama proizvodi se metanol i sintezom iz ugljičnoga dioksida i vodika. Studij reakcija vodika i ugljičnoga monoksida pod pritiskom počeo je u laboratorijima *Badische Anilin- und Soda-Fabrik* (BASF), i to nakon uspješno provedene sinteze amonijaka (1913). Patenti koji su slijedili ta ispitivanja navode primjenu viška ugljičnoga monoksida nad vodikom, pritisak od 100...120 atmosfera i temperaturu od 300...420°. Između 1921 i 1923 patentirano je u Francuskoj i Njemačkoj nekoliko postupaka sinteze oksidiranih ugljikovodika, među njima i metanola. Smjese plinova sadržavale su višak vodika, pritisci su se kretali u granicama između 150 i 200 atmosfera, a temperatura se kretala u granicama između 300 i 600°. Prvo industrijsko postrojenje podigla je BASF u Leuni (1913).

U USA je proizvodnja sintetskoga metanola počela 1927. Nastojanja da se provede sinteza metanola stimulirala su, slično kao sinteza amonijaka, širom svijeta studij katalizatora, konstrukcionih materijala za aparature pod visokim pritiscima i razvoj kontrolnih instrumenata.

Sinteza metanola iz ugljičnoga monoksida i vodika može se prikazati jednadžbom:



Konstanta ravnoteže K_p , koja daje omjer

$$K_p = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}^2},$$

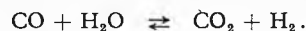
naglo pada s porastom temperature. Kako je brzina reakcije i u nazočnosti katalizatora na niskim temperaturama izvanredno mala, nužno je primijeniti veće pritiske, koji, kako se razabire iz gornje jednadžbe i priložene tablice, povoljno utječu na konverziju sinteznoga plina u metanol.

Premda je stehiometrijski odnos između vodika i ugljičnoga monoksida 2 : 1, u praksi se primjenjuje znatno veći odnos (do 6 : 1). Razlog je tome opasnost od pregrijavanja; višak vodika može preuzeti znatnu količinu topline i tako spriječiti da temperatura smjese prekomjerno naraste. Loša strana rada s viškom vodika je manji sadržaj metanola u izlaznim plinovima.

Najniža temperatura na kojoj se u nazočnosti katalizatora može provoditi sinteza metanola jest 225°. Industrijski, međutim, u većini slučajeva rade na temperaturama između 300 i 370° i pod pritiscima između 270 i 350 at. Zbog opasnosti od paralelnih

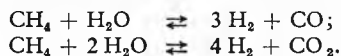
reakcija plinsku smjesu ne vode preko katalizatora tako sporo da bi se mogla uspostaviti ravnoteža, već se zadovoljavaju konverzijom od ~ 15%. Da bi sinteza metanola tekla na razmjerno niskoj temperaturi, potrebno je upotrebljavati katalizatore (v. *Kataliza*). Industrijski katalizatori za sintezu metanola su smjese cinkova i kromova oksida.

Plinska smjesa $\text{CO} + 2\text{H}_2$ priprema se na nekoliko načina. Jedan način polazi od vodenoga plina, pri čemu se jedan dio ugljičnog monoksida konvertira vodenom parom prema jednadžbi:



Nastali ugljični dioksid ispire se onda vodom pod pritiskom. Prije nego što se provodi preko katalizatora, sintezni se plin mora očistiti od sumpornih spojeva i željeznoga karbonila.

Veći dio metanola sintetizira se iz plinske smjese koja se dobiva reformiranjem prirodnoga plina:

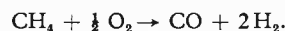


Pri tome nastaje smjesa vodika i obaju ugljikovih oksida. Da smjesa ne bi bila presiromašna ugljičnim monoksidom, prirodnom se plinu dodaje ugljični dioksid, koji s vodikom reagira prema jednadžbi:



Tehnički se ovo reformiranje provodi tako da se prirodnom plinu doda CO_2 i vodena para, pa se smjesa provodi preko nikalnoga katalizatora na 800°.

Sintezni plin može se dobiti i parcijalnom oksidacijom metana ili drugih lakih ugljikovodika, prema reakciji:



Plinska smjesa dobivena na jedan od navedenih načina komprimira se na pritisak od 250...350 at i ugrije u izmjenjivačima topline

UTJECAJ PRITISKA NA REAKCIJU $\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$ NA 300 °C

Pritisak	Sastav plinske smjese u ravnoteži			% konverzije
	p_{CO}	p_{H_2}	$p_{\text{CH}_3\text{OH}}$	
10	3,32	6,65	0,036	0
25	8,15	16,29	0,56	1,7
50	15,3	30,6	4,1	8,0
100	25,2	50,5	24,3	24,2
200	34,2	68,4	97,4	48,7
300	37,7	75,4	186,9	62,3

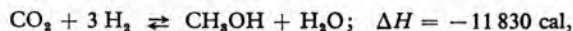
reakcionim plinovima. Ugriyani plinovi prolaze kroz konvertor u kojemu se nalazi katalizator. Temperatura od ~300° održava se prikladnim odvođenjem reakcione topline i odgovarajućom brzinom plinova. Konvertor treba grijati samo prije nego reakcija započne; kasnije se ona održava sama. Plinovi koji izlaze iz konvertora hlade se u izmjenjivaču topline s pomoću ulaznih plinova. Pritisak se reducira pošto se metanol kondenzirao (temperatura 0...20°). Tekući se metanol odvoji, a preostala smjesa plinova vraća se u reakciju. Da se u sistemu ne bi akumulirali inertni plinovi, ~ 15% plinske smjese neprekidno se otpušta u atmosferu.

Za jednu tonu sirova metanola potrebno je ~ 3000 m³ sinteznoga plina. Iskorištenje, računato kao postotak od prisutnog CO prevedenog u metanol, jest oko 72%, a kao postotak vodika prešlog u metanol, ~62%. Iako je broj nusprodukata koji mogu nastati pri sintezi metanola velik, ipak se pri dobrom vodenju procesa dobiva produkt sa 90...98% metanola. Sirovi metanol rafinira se rektifikacijom.

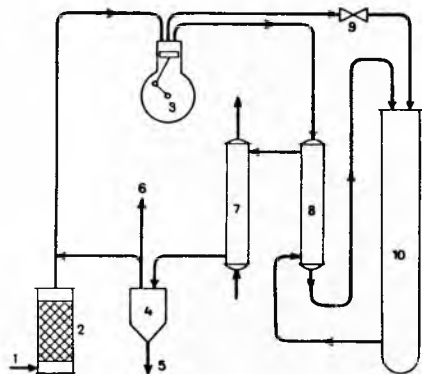
Aparatura za sintezu metanola vrlo je slična aparaturi za sintezu amonijaka, pa se katkad i upotrebljava i za jednu i za drugu svrhu. Kao konstrukcioni materijali upotrebljavaju se nerđajući čelik i druge legure koje su kemijski i mehanički otporne.

Kapaciteti tvornica sintetskoga metanola kreću se redovito u granicama između 30 i 100 kt godišnje. Najveća tvornica u USA ima kapacitet od 200...240 kt godišnje.

U sintezi metanola iz ugljičnoga dioksida i vodika, koja se može prikazati jednadžbom:



radni su uvjeti slični kao u sintezi iz CO i H₂. Toplina reakcije je manja pa je manja i opasnost od pregrijavanja. Katalizatori su slični kao za prije opisanu sintezu, ali nisu isti.



Sl. 1. Sinteza metanola. 1 ulaz svježeg plina, 2 filter s aktivnim ugljenom, 3 cirkulator, 4 odjeljivač metanola, 5 izlaz sirovog metanola, 6 izlaz inertnih plinova (u atmosferu), 7 hladilo, 8 izmjenjivač toplote, 9 ventil cjevovoda hladnog plina za reguliranje temperature u konvertoru, 10 konvertor

tak je potrošen kao otapalo, za fabrikaciju estera i za druge sinteze.

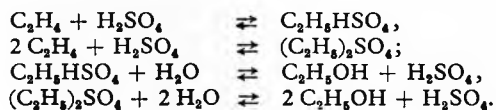
U nas tvornica amonijaka Goražde odnedavno proizvodi sintetski metanol.

Etanol (etilalkohol, metilkarbinol), CH₃CH₂OH, bezbojna je neutralna tekućina; t. k. 78,4°, t. t. -112,3°, d₄¹⁵ 0,7935. S vodom daje etanol azeotrop od 95,57 težinskih postotaka alkohola i 4,43 postotka vode, koji ključa na 78,15°.

Etanol je bio poznat već u VI ili VII st. Dobivao se jedino vrenjem sve do dvadesetih godina ovog stoljeća, kada se počeo dobivati sintetski iz etilena indirektnom hidratacijom i iz acetaldehida hidrogeniranjem. Prva tvornica sintetskog etanola iz etilena podignuta je u Engleskoj 1919. Etilen se dobivao iz kokerijskih plinova. Kasnije kao izvor etilena služe zemni plinovi i plinovi koji se dobivaju kao nusprodukt krekovanja nafte.

Tehnologija proizvodnje etanola izvrstan je primjer golemog razvoja organske kemijske industrije u proteklih 30...40 godina. Još 1935 je 90% sveukupnog etanola u USA proizvedeno vrenjem; u 1954 na sintetski je etanol ondje otpadalo 70% sveukupne proizvodnje etanola.

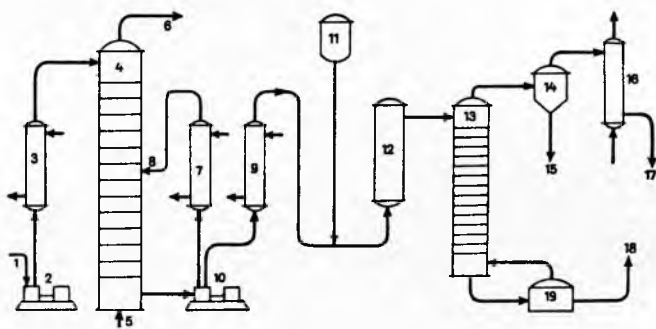
Sinteza etanola. a) Sinteza posrednom hidratacijom etilena osniva se na stvaranju mono-etilsulfata i dietilsulfata iz etilena i sumporne kiseline. Kad se nastali etilsulfati hidroliziraju vodom, daju etanol i sumpornu kiselinu:



Slaba je strana ovoga postupka u tome što treba koncentrirati relativno velike količine razrijeđene sumporne kiseline, ili razrijeđenu kiselinu upotrijebiti za neku drugu svrhu.

Tehnološki se sinteza etanola provodi slično kao sinteza izo-propilalkohola. Plinovi bogati etilenom, koji smiju sadržavati metana i etana ali ne i viših olefina, uvode se u apsorpcioni toranj, gdje dolaze u kontakt s koncentriranom sumpornom kiselinom (~97,5%tnom.). Reakciona toplina odvodi se hlađenjem, tako da je u tornju temperatura uvijek ~70°. Produkt reakcije, koji sadrži monoetilsulfata i dietilsulfata, odvodi se u hidrolizer, koji se sastoji od jedne komore i tornja. Pare alkohola, vode i etilnog etera, koji nastaje kao nusprodukt, peru se otopinom natrijske lužine, a zatim se kondenziraju. Dobivena smjesa razdvaja se rektifikacijom. Nakon odjeljivanja para alkohola i vode ostaje razrijeđena sumporna kiselina, koju različite tvornice na različite

načine koncentriraju i vraćaju u proces. Iskorišćuje se prevodenjem u etanol 85...90% etilena sadržanog u plinu.



Sl. 2. Posredna hidratacija etilena u etanol. 1 ulaz sumporne kiseline, 2 i 10 pumpe, 3, 7 i 9 hladila, 4 toranj za apsorpciju etilena, 5 ulaz plina bogatog etilenom, 6 izlaz iscrpenih plinova, 8 ulaz recirkuliranog dijela otopine, 11 voda, 12 komora za hidrolizu, 13 toranj za hidrolizu i za desorpciju alkohola, 14 pranje alkoholnih para, 15 otpadna lužina od pranja, 16 kondenzator, 17 izlaz sirovog alkohola, 18 izlaz kiseline, 19 kotao za destilaciju

b) Izravna hidratacija etilena odvija se prema jednadžbi:



Pomaku ravnoteže prema etanolu pogoduju niska temperatura, visoki pritisak i veliki odnos etilen:voda. Kao katalizatori služe neke kiseline (npr. fosforna) na nosiocima, kisele soli i metalni oksidi (npr. aluminijev oksid). Tehnološki se ta sinteza provodi tako da se etilen i vodena para — u odnosu oko 1 : 0,6 — komprimiraju na 60...100 at i dodaju struji plinova koja cirkulira u aparaturi. Smjesa plinova ugrije se u izmjenjivaču toplote izlaznim plinovima, a zatim se vodi preko sloja katalizatora, na kojemu se jedan dio etilena i vode konvertira u etanol. Iz reaktora se smjesa plinova vodi na hlađenje. Etanol i voda kondenziraju se i odijele, a preostali plin, osim maloga dijela koji se otpušta, prebacuje se natrag u reaktor. Konačno je iskorištenje (postotak etilena prevedenog u etanol) ~97%.

Neke tvornice u Njemačkoj proizvode etanol hidrogeniranjem acetaldehida preko bakrenoga katalizatora.

Etanol se nadalje može dobivati iz smjese ugljičnoga monoksida i vodika, dobivene npr. parcijalnim izgaranjem metana. Ta smjesa plinova vodi se pod pritiskom preko željeznog ili kobaltnog katalizatora, pa se kao produkt dobije smjesa ugljikovodika i alkohola, od kojih ~40% otpada na etanol.

Proizvodnja etanola u USA iznosila je 1955 1,2 Mt. Cijena je bila 15 centi po kg.

Upotreba etanola kao bazne sirovine u kemijskoj industriji počela je prije kojih 40 godina. Danas se samo za dobivanje acetaldehida troši u USA ~600 kt etanola; ~200 kt troši se osim toga za dobivanje etilacetata, etilklorida, etiletera itd. Velika količina etanola troši se i za fabrikaciju lakova, omekšivača, lijekova, zatim kao otapalo itd.

Propanoli

Postoje dva izomerna propanola: propanol-1 i propanol-2; oba imaju tehničku važnost.

Propanol-1 (*n*-propilalkohol, etilkarbinol), CH₃CH₂CH₂OH, bezbojna tekućina koja se u svim omjerima miješa s vodom, t. k. 97,15°, t. t. -127°, d₄¹⁵ 0,803.

Dolazi u patočnom ulju, a industrijski se proizvodi danas uglavnom okso-sintezom iz etilena, ugljičnog monoksida i vodika. Dobiva se zajedno s drugim niskomolekularnim organskim spojevima i oksidacijom smjese propana i butana, a nastaje i kao koprodukt pri Fischer-Tropschovoj sintezi. Upotrebljava se uglavnom kao otapalo i kao intermedijer za dobivanje *n*-propilacetata, propionske kiseline, propionaldehida i vinilpropionata.

Propanol-2 (izopropilalkohol, izopropional), CH₃CH(OH)CH₃, t. k. 82,4°C, t. t. -89,5°C, d₄¹⁵ 0,786.

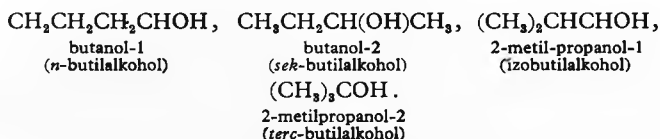
Dobiva se analogno etanolu iz propilena, putem propilsulfata. Tehnološki je postupak ovaj: plinovi dobiveni krekovanjem, bogati propilenom (više od 50% propilena), apsorbiraju se uz

primjeren pritisak i temperaturu u 85% tnoj sumpornoj kiselini. Reakcija je jako egzotermna, pa je potrebno intenzivno hlađenje. Plinovi se vraćaju u proces sve dok se većina propilena ne apsorbira. Nastali monopropilsulfat i dipropilsulfat miješaju se zatim s vodom i parom, a onda se alkohol, nakon hidrolize, izdestilirira iz kisele otopine. Nakon ispiranja otopinom natrijske lužine kondenziraju se pare alkohola, koje daju otopinu 45...55% vol. izopropanola (ostalo je voda i nešto izopropiletera). Ta se otopina zatim koncentrirana destilacijom, tako da se konačno dobije azeotropna smjesa sa 91% propanola-2. Ta se otopina može, destilacijom uz dodatak izopropiletera, prevesti u 99% tni alkohol.

Propanol-2 je vrlo sličan etanolu; kako je njegova proizvodnja lakša, a molekularna težina veća, on je jeftiniji (1954 cijena mu je bila 12 centi po kg), pa na mnogim područjima zamjenjuje etanol. Dosta velike količine propanola-2 troše se kao otapalo, a više od 50% ukupne proizvodnje služi za dobivanje acetona. USA su 1955 proizvele ~ 500 kt izopropilalkohola.

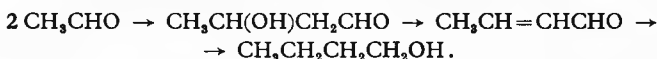
Alkoholi C₄

Postoje četiri izomerna alkohola sa 4 C:



To su bezbojne tekućine karakteristična mirisa, t. k. 82,8...117,7°, t. t. vrlo niska (jedino tercijarni alkohol tali se na 25°).

Butanol-1 proizvodi se sintetski ili fermentacijom. Sintetski se dobiva preko acetaldehida, polazeći od etanola ili od acetilena, a zatim i preko butanala dobivenog okso-sintezom iz propilena. Acetaldehid, sintetiziran katalitičkim dehidrogeniranjem etanola ili hidratacijom acetilena, kondenzira se u aldol na 10...25° u nazočnosti malih količina natrijske lužine. Pri destilaciji zakiseljenog aldola dobiva se — u gotovo kvantitativnom iskorištenju — krotonaldehid; hidrogenira se u butanol-1 u plinskoj fazi (uz bakreni katalizator na 180° i pod pritiskom od 2 at):

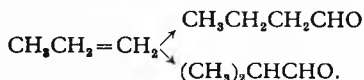


Konačno iskorištenje na butanolu-1 s obzirom na acetaldehid je 85%.

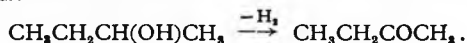
n-Butilacetat vrlo je dobro otapalo za nitrocelulozu, pa se za njegovu fabricaciju troše velike količine butanola-1. Butanol-1 služi nadalje pri fabricaciji modificiranih ureaformaldehydnih smola, za dobivanje maslačne kiseline i 2-etilheksanola-1. Različni butilni eteri i esteri upotrebljavaju se kao plastifikatori, otapala, aditivi za maziva ulja, mirisne tvari i drugo.

Izobutilalkohol je nusproizvod pri dobivanju alkohola vrenjem; sintetski se dobiva slično kao i metanol: ugljični monoksid i vodik prevode se preko Zn-Cr-katalizatora pod pritiskom od 300...700 at. Dobiveni tekući produkt sadrži propanola, izobutilalkohola, *sek*-butilkarbinola i neke druge oksidirane spojeve.

Izobutilalkohol može se dobiti i hidrolizom izobutilklorida, kao i hidrogenacijom odgovarajućeg aldehida, koji nastaje okso-sintezom iz propilena, uz butanol-1:



Sekundarni i tercijarni butilalkohol dobivaju se hidratacijom butilena-1 i izobutilena iz plinova koji nastaju pri krekovanju. Ovaj se postupak primjenjuje za sintezu butanola-2, a tehnička je provedba i ovdje vrlo slična sintezi propanola-2. Hidratacija se može provesti i u plinskoj fazi, i to vodenjem olefina i vodene pare preko čvrstog katalizatora koji sadrži fosforne kiseline ili okside nekih metala. Butanol-2 služi praktično jedino za dobivanje metil-etilketona:



Alkoholi C₅ do C₇

Teorijski mogući izomerni alkoholi sa 5 C-atoma (amilalkoholi, pentilalkoholi), C₅H₁₁OH, njih 8, svi su poznati. Tehnički

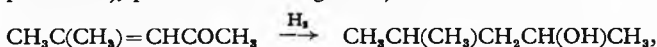
amilalkohol, dobiven iz patočnog ulja, sastoji se pretežno od 2-metilbutanola-4 (izoamilalkohola, izobutilkarbinola) uz nešto 2-metilbutanola-1 (*sek*-butilkarbinola). Od alkohola sa 6 atoma ugljika u industriji se upotrebljavaju, kao otapala i sirovine za sintezu omekšivača, lijekova, mirisa i dr., heksanol-1, 2-etilbutanol-1 i metilizobutilkarbinol. Od alkohola sa 7 C-atoma industrijski se dobiva heptanol-1, heptanol-2 i 2,4-dimetilpentanol-3.

Amilalkohol, tehnički, smjesa je naprijed navedenih dvaju izomera, uljasta tekućina koja jako lomi svjetlo, t. k. 129...131°, otrovnija od etanola. Služi kao otapalo, sredstvo protiv pjenjenja i intermedijer za neke sinteze, ali najveće ga se količine troše, u obliku acetata, kao otapalo za nitrocelulozne lakove i za ekstrakciju penicilina. Iz njega se dobivaju i drugi esteri, koji također služe kao otapala i plastifikatori. Amilalkohol proizvodi se — osim iz patočnog ulja — također hidrolizom amilklorida (monoklorpentana) dobivenog kloriranjem pentana.

Amilenhidrat, 2-metilbutanol-2, dimetiletikarbinol, tercijarni amilalkohol, (CH₃)₂C(OH)C₂H₅, bezbojna tekućina mirisa slična mirisu kamfora, t. k. 101,5...102°, t. t. -12°, *d*₁₅¹⁵ 0,8144, proizvodi se hidratacijom tehničkog amilena (koji se sastoji uglavito od trimetiletilena). Služi u medicini kao hipnotik.

Heksanol-1, *n*-heksilalkohol, CH₂(CH₂)₄CH₂OH, dobiva se hidrogeniranjem kapronske kiseline, odnosno njezinih estera. Bezbojna tekućina netopljiva u vodi, lako topljiva u alkoholu, t. k. 158°. Aldolizacijom *n*-butiraldehida acetaldehidom, uz naknadno hidrogeniranje, nastaje — uz heksanol-1 — i 2-etilbutanol-1, CH₃CH₂CH(C₂H₅)CH₂OH.

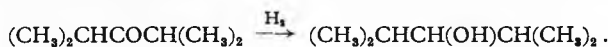
Metilzobutilkarbinol, (CH₃)₂CHCH₂CH(OH)CH₃, (2-metilpentanol-4), proizvodi se hidrogeniranjem mezitiloksida:



Heptanol-1 dobiva se hidriranjem enantola CH₃(CH₂)₅CHO, koji nastaje pri destilaciji ricinusova ulja. Služi kao sredstvo za dezinfekciju. Esteri su mu sastojine voćnih i mirisnih esencija.

Heptanol-2, metilamilkarbinol, CH₃(CH₂)₄CH(OH)CH₃, dobiva se iz metilcikloheksana kad se on oksidira uzduhom na 93...177°. Služi kao otapalo, za proizvodnju plastifikatora, sredstava za kvašenje i flotaciju, a esteri služe u parfumeriji.

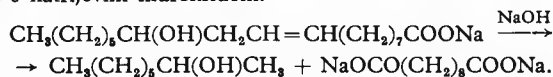
2,4-Dimetilpentanol-3, diizopropilkarbinol, dobiva se redukcijom diizopropilketona:



Alkoholi C₈ do C₁₀

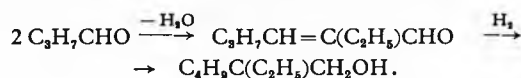
Od mnogobrojnih izomera iz ove grupe alkohola industrijski su važni oktanol-2, 2-etilheksanol-1, smjesa nonanola koja se dobiva okso-sintezom iz diizobutilena, pa 2,7-dimetiloktanol-2 i decilalkoholi.

Oktanol-2, sekundarni *n*-oktilalkohol, metilheksilkarbinol, CH₃(CH₂)₅CH(OH)CH₃, viskozna je tekućina netopljiva u vodi. Industrijski se ovaj alkohol dobiva, zajedno s natrijevim sebacatom, iz ricinusova ulja, i to tako da se natrijski sapun tog ulja grije s natrijevim hidroksidom.



Ovako dobiveni tehnički alkohol smjesa je od ~85% oktanola-2 i 15% metilheksilketona. Metilheksilketon može se hidrogeniranjem pretvoriti u oktanol-2 ili ukloniti destilacijom. Oktanol-2 upotrebljava se uglavnom u obliku estera ftalne kiseline kao omekšivač za plastične mase, zatim kao sastojina mirisnih tvari, kao otapalo i za neke organske sinteze.

2-Etilheksanol-1, CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂OH, viskozna je bezbojna tekućina; t. k. 183,5°C, t. t. -76°C. S vodom daje azeotrop koji ključa na 99,1°, a težinski sadrži 20% alkohola. Industrijski se dobiva aldolizacijom *n*-butiraldehida i dehidratacijom u 2-etilheksen-2-al koji se zatim hidrogenira u zasićeni alkohol:

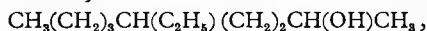


Kao ester ftalne i adipinske kiseline mnogo se upotrebljava za proizvodnju omekšivača. Akriлни ester kopolimerizira se vinil-kloridom, pa se dobiju interno omekšane plastične mase. Služi i kao otapalo, sredstvo protiv pjenjenja, sredstvo za kvašenje i dr.

Decilalkoholi, dekanoli, $C_{10}H_{21}OH$. *Dekanol-1* proizvodi se katalitičkom redukcijom kokosova ulja, masnih kiselina kokosova ulja ili njihovih estera pod pritiskom. Smjesa izomera nastaje okso-sintezaom iz nonilena, koji se dobiva trimerizacijom propilena. Proizvodi se u velikim količinama za sintezu decilsulfonata (sastojine detergenata) i omekšivača dideciltalata. Služi i kao sredstvo protiv pjenjenja i u sintezi mirisnih tvari.

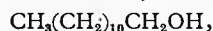
Alkoholi C_{11} do C_{18}

Undecilalkoholi, $C_{11}H_{23}OH$. Tehničko značenje ima izomer *5-etilnonanol-2*,



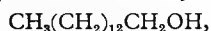
kao baza sredstava za kvašenje i detergenata i kao intermedijer u organskim sintezama.

Dodekanol-1 (*n*-dodecilalkohol, laurilalkohol),



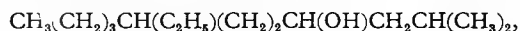
t. k. 255...259°, t. t. 24°, netopljiv je u vodi, a otapa se u organskim otapalima. Kristalizira u obliku ljuščica. Industrijski se dobiva, kao i dekanol, katalitičkom redukcijom (pod visokim pritiskom) kokosova ulja i masnih kiselina iz kokosova ulja ili redukcijom estera tih kiselina. Obično se ne izolira već dolazi u smjesi s nižim i višim alkoholima. Ta se smjesa upotrebljava uglavnom za proizvodnju detergenata, koji su natrijske soli sulfata odnosnih alkohola.

Tetradekanol-1 (*n*-tetradecilalkohol, miristolalkohol)



t. k. 263,2°, t. t. 37,6°. Dobiva se hidrogeniranjem miristinske kiseline, koja se također nalazi u kokosovu ulju. U smjesi s dodekanolom upotrebljava se za fabričakuju detergenata. Čist služi za fabričakuju *n*-tetradecilmerkaptana, koji je regulator polimerizacije pri fabričakuju sintetskoga kaučuka.

Imenol tetradekanol označuje se u trgovini i izomer *7-etil-2-metilundekanol-4*,



koji se dobiva sintezom iz nižih alkohola i koji služi kao intermedijer u sintezama plastifikatora, mirisa, kosmetičkih sredstava, boja, detergenata, insekticida i sredstava za flotaciju.

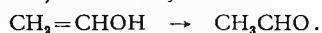
Heksadekanol-1 (heksadecilalkohol, cetilalkohol, palmitilalkohol), $CH_3(CH_2)_{14}CH_2OH$; t. k. 48,3°, t. k. 344°C, bijela tvar slična vosku, koja miriše po ružama. Dobiva se katalitičkim hidrogeniranjem iz masti koje sadrže palmitinske kiseline, također i saponifikacijom spermacetija, koji se dobiva, uz spermacetijulje, iz glave jedne vrste kita, a sastoji se poglavito od cetilnog estera palmitinske kiseline. Heksadekanol se mnogo upotrebljava u kosmetičkoj i farmaceutskoj industriji za pripremanje različnih krema i masti.

6,9-Dietiltridekanol-6, u trgovini pogrešno nazivan heptadekanol, $CH_3(CH_2)_8CH(C_2H_5)(CH_2)_2CH(OH)(CH_2)_2CH(C_2H_5)_2$, predstavlja tekućinu t. k. 309°, netopljivu u vodi, topljivu u etilnom alkoholu, eteru i mnogim ugljikovodicima. Služi kao sredstvo protiv pjenjenja u tekućinama visoke tačke ključanja i kao intermedijer pri proizvodnji plastifikatora, mirisa, lijekova, detergenata, boja, insekticida i sredstava za flotaciju i kvašenje.

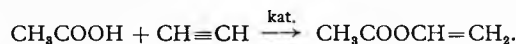
Oktadekanol-1, oktaadecilalkohol, steirilalkohol, $C_{18}H_{37}OH$, bijela, vosku slična masa t. t. 85,5°, može se dobiti redukcijom stearinske kiseline i njezinih estera vodikom u nazočnosti katalizatora. Proizvodi se redukcijom i hidrogenacijom materijala koji sadrži zasićene i nezasićene kiseline C_{18} , kao što su spermacetijulje, riblje ulje, ulje pamučnog sjemena, suncokreta, kukuruza i sl. Poput cetilalkohola, s kojim često dolazi u smjesama, upotrebljava se za proizvodnju kosmetičkih preparata, pa kao emulgator, sredstvo protiv pjenjenja, dodatak mazivima u industriji gume, i za pripravljanje različnih estera s organskim kiselinama, koji se upotrebljavaju u medicini i industriji.

Nezasićeni alkoholi

Vinilalkohol, prvi član ove serije, nepoznat je kao monomer jer prelazi u stabilniji keto-oblik, acetaldehid:



Vinilacetat, ester vinilalkohola i octene kiseline, dobiva se adicijom acetilena na octenu kiselinu u nazočnosti katalizatora:



Polivinilacetat osapunjen daje polivinilalkohol



Po fizikalnim svojstvima polivinilalkohol je sličan škrobu, pa se primjenjuje tamo gdje su potrebne prevlake topljive u vodi a netopljive u organskim otapalima. Acetaliziran formalinom upotrebljava se kao sintetsko vlakno.

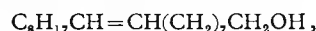
Alilalkohol (propen-1-ol-3, vinilkarbinol), $CH_2=CHCH_2OH$, t. k. 96,90°C, d_4^{20} 0,8520; s vodom se miješa u svakom omjeru. Kako sadrži alkoholnu grupu i dvostruku vezu, alilalkohol reagira i kao alkohol i kao olefin. Proizvodi se od propilena, koji se kloriranjem na visokoj temperaturi prevede u alilklorid:



a alilklorid pri hidrolizi daje alilalkohol.

Alilalkohol služi kao intermedijer za neke sinteze, no on se — u obliku estera — upotrebljava uglavnom za fabričakuju polimera. Dialilesteri dibaznih kiselina daju potpuno prozirne, bezbojne, vrlo otporne materijale, a lako se kopolimeriziraju s drugim monomerima.

Oleil-alkohol, oktadecen-9-ol-1,



bezbojna tekućina, dobiva se redukcijom oleinske kiseline natrijem po Bouveaultu i Blancu, a služi za impregnaciju tkanina, za proizvodnju tekstilnih pomoćnih sredstava, sintetskih voskova i sl.

Ciklički alkoholi

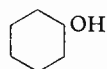
Cikloheksanol (heksahidrofenol, heksalin); t. k. 161,1° t. t. 25,15°. U vodi se otapa slabo, a u većini organskih otapala vrlo dobro. Pokazuje tipične reakcije sekundarnih alkohola. Katalitičkim dehidrogeniranjem prelazi u cikloheksanon, a oksidiran dušičnom kiselinom ili kalijevim permanganatom u adipinsku kiselinu $HOOC(CH_2)_4COOH$.

Cikloheksanol se industrijski dobiva katalitičkim hidrogeniranjem fenola uz Cu-katalizator ili Ni-katalizator, ili oksidacijom cikloheksana uzduhom u tekućoj fazi, uz kobaltov naftenat. Upotrebljava se kao intermedijer za fabričakuju adipinske kiseline i kaprolaktama, koji su sirovine za sintetska vlakna Nylon i Perlon, nadalje kao stabilizator i homogenizator za emulzije detergenata.

Furfurilalkohol (2-furanmetanol, 2-furilkarbinol), bezbojna tekućina topljiva u vodi i u mnogim organskim otapalima. Industrijski se proizvodi katalitičkim hidrogeniranjem furfurala pod pritiskom od 70...100 at na 170°, uz bakaroksid-kromoksid-katalizator. Za vrijeme uskladištenja nastaje u furfuralalkoholu autooksidacija, pa on potamni i postaje kiseo. Ta se oksidacija može spriječiti dodavanjem organskih baza. Za industriju najvažnija reakcija furfuralalkohola je osmoljavanje u nazočnosti kiseline. Mehanizam osmoljenja je kompleksan i nije još sasvim razjašnjen. Tom se reakcijom iz furfuralalkohola dobivaju tamne smole koje su vrlo otporne prema korozivnim kemikalijama i otapalima. Furfurilalkohol se najprije parcijalno polimerizira, a zatim se polimerizacija prekine neutralizacijom dok je smola još tekuća. Toj smoli dodaju se neposredno prije upotrebe male količine kiseline, nakon čega se ona skrutne.

Furfurilalkohol je izvrsno otapalo za fenolne smole, a upotrebljava se i pri fabričakuju brusnog kamenja.

Tetrahidrofurfurilalkohol, bezbojna tekućina ugodna mirisa, koja se miješa s vodom u svakom omjeru. Dobiva se hidrogeniranjem furfuralalkohola, uz nikal kao katalizator. Služi za pripravljanje estera, naročito tetrahidrofurfuriloleata, koji je plastifikator za polivinilske smole. Tetrahidrofurfurilalkohol je izvrsno otapalo, a služi i kao sekundarni omekšivač za polivinilklorid.



Cikloheksanol

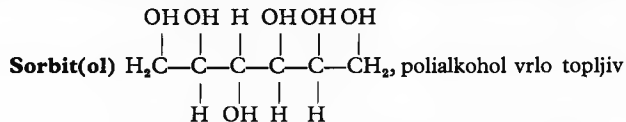


Furfurilalkohol



Tetrahidrofurfurilalkohol

visoko talište pa su vrlo otporne. Obraden dušičnom kiselinom daje pentaeritrittetranitrat, eksploziv brizantniji od nitroglicerina.



u vodi, t. t. 91...92°C. U prirodi se nalazi u većim količinama samo u grožđu. Industrijski se dobiva katalitičkim hidrogeniranjem glukoze (u ~40% tnoj otopini) pod pritiskom od 100...150 at i na temperaturi 145...155°. Upotrebljava se kao sirovina za sintezu vitamina C, zatim kao sredstvo za zadržavanje vlage u nekim produktima, npr. u duhanu, kao sredstvo za omekšavanje ljepljiva, pa kao dodatak pastama za zube i kremama; služi i za proizvodnju umjetnih smola itd. Esteri sorbitola izvrsni su emulgatori. Upotrebljavaju se u proizvodnji prehrambenih proizvoda, kosmetičkih i farmaceutskih preparata i dr. Sorbitol nadalje nalazi primjenu i u industriji naliča. Sintetska sušiva ulja dobivena od sorbitola i kiselina sušivih ulja mekša su i trajnija, a i suše se brže od prirodnih sušivih ulja.

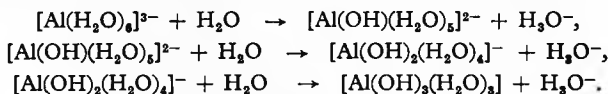
P. F.-L.

ALUMINIJEVI SPOJEVI. Aluminij (Al, at. br. 13, at. tež. 26,98) u svojim je spojevima najrasprostranjeniji metalni element u Zemljinoj kori, od koje sačinjava ~8%. Po rasprostranjenosti zaostaje samo za kisikom i silicijem (47% i 28%), s kojima dolazi i aluminij vezan u alumosilikatima, važnim sastojinama Zemljine kore, a stoji ispred željeza (~5%). Aluminij je sastojina mnogih vrlo rasprostranjenih ruda i stijena (glina, glinenaca, tinjaca, kaolina i dr.) i mnogih razmjerno rijetkih (korunda, kriolita, leucita, topaza, spinela, granata, tirkiza, berila, hrizoberila, alunita i dr.). Znatno dio običnog tla sastoji se od hidratiziranih glinenih minerala, nastalih trošenjem glinenca i drugih prirodnih aluminijevih stijena.

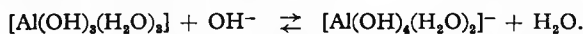
Od Staroga vijeka kroz Srednji pa do prije nekoliko decenija jedina tehnički primijenjena aluminijeva sol bio je (obični) alaun, koji se do XV st. uglavnom uvozio iz Male Azije, a služio je u bojadisarstvu, kožarstvu, metalurgiji, proizvodnji stakla i u medicini. Tek je Paracelsus otkrio da alaun i zelena galica sadržavaju različite baze. Marggraf je 1854 dokazao da je baza alauna različita od vapna, a Chaptal i Vauquelin su konačno odredili njegov sastav. Druge soli aluminija počele su se upotrebljavati u tehničkom mjerilu tek u našem stoljeću. Metalni aluminij dobili su prvi Ørsted 1825 i Wöhler 1845 (v. *Aluminijum*).

Element aluminij. Elektronska konfiguracija atoma aluminija je ova: $1s^2, 2s^2 2p^6, 3s^2 3p^1$. U prirodi se pojavljuje samo jedan izotop aluminija s masenim brojem 27. U periodnom sistemu elemenata aluminij se nalazi u grupi IIIa (B, Al, Ga, In, Tl), te je u svim spojevima (s malobrojnim izuzecima) trovalentan. Ioni su mu bezbojni pa su mu bezbojni i spojevi, ukoliko u njihov sastav ne ulaze i obojeni ioni. Ukoliko su spojevi topljivi u vodi, imaju slatkast, većinom trpak okus. Za više organizme nisu otrovni, ali djeluju više ili manje otrovno na mikroorganizme.

Aluminij je amfoteran element, tvoreći kao kation aluminijeve soli, a kao anion, *aluminat*. Koordinacijski broj u kompleksnim spojevima mu je 6, te je i sastav kationa, koji se obično piše Al^{3+} , u stvari $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, a anioni su $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^{-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2]^{-}$. Pri razređivanju otopina aluminijevih soli nastaje postepena hidroliza uz postanak kompleksnih kationa s manjim sadržajem vode i, konačno, ispadanje hidroksida:



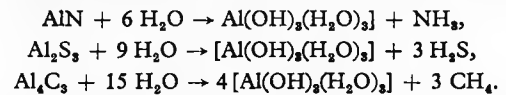
Stoga otopine aluminijevih soli reagiraju kiselo, a ispadanje hidroksida iz njih pogoduje uklanjanje vodikovih (oksonijumovih) iona, tj. dodatak lužine. Dodaje li se nakon ispadanja hidroksida otopini i dalje lužina (u suvišku), hidroksid se otapa uz postanak alkalijskog aluminata:



Pri razređenju otopine aluminata ta reakcija ide u protivnom smjeru i aluminijev hidroksid se izlučuje. Toj reakciji pogoduje i sniženje temperature. Na normalnoj temperaturi su stoga otopine aluminata (*aluminatne lužine*) stabilne samo u prisutnosti viška hidroksidnih iona, tj. lužine.

Za razliku od cinka i kadmija, aluminij ne tvori kompleksne ione s amonijakom i stoga aluminijev hidroksid nije topljiv u otopini amonijeva hidroksida. Ako djelovanjem vode na alumi-

nijev spoj nastaju hlapljivi spojevi koji se iz reakcijske smjese uklanjaju, hidroliza ide gotovo do kraja, dajući aluminijev hidroksid, te takvi spojevi nisu postojani u prisutnosti vode:



Aluminijev oksid. U literaturi se navodi više modifikacija aluminijeva oksida, označenih sa $\alpha, \beta, \gamma, \gamma', \delta, \zeta$, ali svi autori ne smatraju postojanje svih tih modifikacija dokazanima. Praktički su zanimljive samo dvije modifikacije aluminijeva oksida: heksagonalni $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji se u prirodi nalazi kao korund, a nastaje pri žarenju svih hidroksida i ostalih modifikacija oksida aluminija na temperaturama iznad 1000°, i teseralni $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, koji nastaje kad se iz aluminijevih hidroksida istjera voda na temperaturi ispod 950°. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ industrijski proizveden iz hidroksida naziva se i *glinica* (prema njem. Tonerde, rus. глинозём). $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ je sastojina aktiviranih aluminijevih oksida (v. *Adsorpcija*).

Korund. Prirodni korund, kad je bezbojan, naziva se također hijalin i leukosafir, a obojen malim količinama drugih metalnih oksida zove se rubin (crven), safir (modar), orijentalni topaz (žut), orijentalni ametist (ljubičast), orijentalni smaragd (zelen). U smjesi s magnetitom, hematitom, kremenom i silikatima dolazi kao smirak (šmirgl). Prirodni korund dolazi poglavito iz Kanade i USA, a smirak s grčkog otoka Naksos, iz Male Azije i USA.

Umjetni korund proizvodi se od boksita taljenjem u električnoj peći uz dodatak koksa ili antracita i željeznih strugotina i sl. Koksom se reduciraju metali koji prate aluminij u boksitu (poglavito Fe, Si i Ti), a željezo se dodaje (ako ga nema dovoljno u boksitu) da bi legura koja nastaje bila magnetska i specifično teža od rastaljenog korunda, tako da se može ispuštati na dnu peći, a mala količina zaostala u korundu ukloniti iz njega magnetskom separacijom. Tipičan sastav takva korunda jest: Al_2O_3 95%, SiO_2 1,0...1,5%, Fe_2O_3 0,15...0,4%, TiO_2 3,8...4,2%. Sadržaj titana čini materijal žilavim, a Fe_2O_3 ga bojadiše crvenkasto smeđe do tamno smeđe. Za specijalne svrhe, kad je potrebno da korund bude krtniji (v. Brušenje u članku *Alati*), on se dobiva taljenjem čiste glinice dobivene Bayerovim postupkom; specijalni elektrokorund dobiva se i taljenjem prirodnog. U novije vrijeme uveden je i postupak dobivanja umjetnog korunda taljenjem boksita uz dodatak pirita i vapna. Iz taline, koja uz Al_2O_3 , TiO_2 i SiO_2 sadržava i sulfide aluminija, željeza, kalcija i magnezija, pri hlađenju se izlučuju krupni kristali Al_2O_3 , koji se nakon ohlađenja cijele mase odvajaju od sulfida time što se ovi rastvore vodom ili vodenom parom. Odvojeni kristali se peru kiselinom, suše i klasiraju.

Prirodni i umjetni korund upotrebljavaju se kao abraziv (sredstvo za brušenje i poliranje, v. Brušenje u članku *Alati*) i kao kiseli vatrostalni materijal. Granulirani korund dodaje se i materijalu od kojeg se prave podovi da budu otporni protiv habanja i da ne budu kliski. Od njega se prave također čvrste i kemijski otporne porozne ploče za raspršivanje uzduha.

Glinica se dobiva kalciniranjem aluminijeva hidroksida u okretnim pećima na temperaturi od 1200°. Najveće količine glinice upotrebljavaju se za proizvodnju aluminija (v. *Aluminijum*). Osim toga upotrebljava se kao abraziv, za proizvodnju specijalnog stakla s malim koeficijentom rastezanja, za specijalne glazure na porculanu, kao sirovina pri proizvodnji zubarskih porculana, kao sirovina za vatrostalne materijale, kao katalizator i nosilac katalizatora. U glinicu se ulažu specijalni čelici pri termičkoj obradi, pri taljenju specijalnih čelika ona se dodaje kao taljivo. Za neke od tih svrha proizvode se i glinice specijalnih kvaliteta (npr. različitih granulacija, čistoća itd.). (Za proizvodnju glinice v. *Aluminijum*).

Aluminijev hidroksid. Aluminati. U prirodi se pojavljuju ovi kristalizirani oksidhidrati aluminija: rompski α -monohidrat, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili $\alpha\text{-AlO} \cdot \text{OH}$, *djaspor*; rompski β -monohidrat, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ili $\beta\text{-AlO} \cdot \text{OH}$, *bemit* (böhmmit); α -trihidrat, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ili $\text{Al}(\text{OH})_3$ ili $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, *hidrargilit* ili *gibsit*. (U najnovije vrijeme pronađen je u našoj zemlji hidrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ i nazvan *tučanit*.)

Bemit je glavna sastojina tzv. monohidratnih ili bemitnih boksita u koje ide većina evropskih boksita, a pojavljuje se i u