


AROMATSKI UGLJIKOVODICI, ugljikovodici iz aromatskog reda organskih spojeva (v. *Alifatski ugljikovodici*).

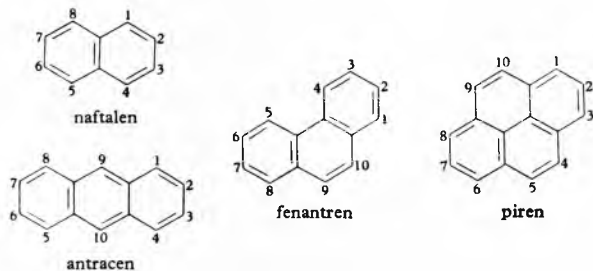
Najjednostavniji aromatski spoj je benzen (benzol), ugljikovodik formule C_6H_6 , prvi od homolognog niza brojnih drugih aromatskih ugljikovodika. Benzen je prvi izolirao 1825 M. Faraday iz uljnog plina i nazvao ga bicarburet of hydrogen. Mitscherlich ga je dobio suhom destilacijom kalcijeva benzoata i prozvao ga benzin, da istakne njegovo srodstvo s benzojevom kiselinom. Ime benzol je predložio Liebig, jer da završetak -in (benzin) previše podsjeća na strihnin, kinin itd. Danas se i u naš čisti ugljikovodik naziva sve više »benzen« (a analogno toluen, ksilen, naftalen i dr.), u skladu s nastojanjima da se kemijska nomenklatura napravi racionalnijom. (Prema tim nastojanjima imena na -ol treba da nose samo alkoholi i fenoli.) Stari nazivi benzol, toluol, ksilol, naftalin itd. zadržani su kao trgovačka imena za tehničke proizvode.

Aromatska struktura. God. 1845 dokazao je A. W. Hofmann benzen u katranu kamenog ugljena, a 1865 predložio je Kekulé za benzen prstenastu formulu i time položio temelje teoriji aromatskih spojeva, koji su, prema današnjoj definiciji, derivati benzena, alkilbenzena i višepretenastih derivata benzena, kao što su naftalen, antracen itd.

Prema originalnoj formulaciji koju je dao Kekulé pripisana je benzenu formula cikloheksatriena. Kemijska svojstva benzena se, međutim, znatno razlikuju od spojeva koji sadrže dvostruke veze. Reakcije adicije na benzen zbivaju se znatno teže nego adicije na necikličke alkatriene. Klasična strukturna kemija nije mogla postaviti formulu koja bi na zadovoljavajući način mogla prikazati kemijska svojstva benzena; u tom je uspjela tek moderna elektronska teorija. U sažetom obliku to se može prikazati ovako: svaki ugljikov atom u benzenu vezan je za tri druga atoma (dva atoma C i jedan atom H), dolazi dakle do hibridizacije sp^2 atomskih orbitala svakog ugljika i stvaranja triju molekularnih veza σ , koje među sobom zatvaraju kutove od 120° . Preostaje jedan p -orbital s jednim nesparenim elektronom kod svakog C-atoma i ovi p -orbitali svih ugljikovih atoma međusobno se prožimaju i stvaraju jedan zajednički π -orbital, koji je nalik na dva prstena ispod i iznad ravnine ugljikovih atoma (v. *Atom*, sl. 33). Prema toj shemi je razumljivo da benzen ne pokazuje ponašanje alkapoliena, kao što bi se očekivalo prema klasičnoj cikloheksatrienskoj formuli, jer ne postoje tri reaktivne dvostruke veze. Kad bi nekom sintezom uspjelo pripremiti cikloheksatrien, on bi smjesta prešao u benzen uz oslobađanje topline od 39 kcal/mol. Ta se toplina zove energija rezonancije benzena. U strukturnim formulama, kad se ugljikovodični prsteni prikazuju bez pisanja simbola

elemenata, benzen se ipak često piše prema Kekuléu: , jer

broj valencijskih crtica ovdje indirektno (uz pretpostavku četvorovalentnosti ugljika) označuje broj vodika vezanih uz ugljik. Analogno se pišu i ugljikovodici sa više kondenziranih prstena, pri čemu prema Friesovu pravilu treba dvostruke veze porazmjestiti tako da u formuli ima maksimalni broj benzenskih prstena (sa tri konjugirane dvostruke veze):



Kad nema mogućnosti zabune, često se benzen prikazuje jednostavnim šesterokutom (koji zapravo znači cikloheksan C_6H_{12}), a analogno i ugljikovodici sa više prstena. Cikloheksan se onda, da ne bi nastala zabuna, označuje šesterokutom sa slovom H u

sredini (hidrogenirani benzen). U ovoj se Enciklopediji taj način prikazivanja aromatskih spojeva *neće* upotrebljavati.

Podjela, nomenklatura i svojstva aromata. Mogu se razlikovati dvije grupe aromatskih ugljikovodika: 1. ugljikovodici s jednim prstenom i 2. ugljikovodici s više kondenziranih prstena. I u jednim i u drugima mogu jedan ili više vodikovih atoma biti supstituirani drugim grupama, npr. metilnom, etilnom, vinilnom itd.

Za označavanje mjesta supstitucije numeriran je benzenski prsten ovako:











Supstitucija u položaju 1,2 zove se *orto* (*o*-), u položaju 1,3 *meta* (*m*-), a u položaju 1,4 *para* (*p*-). Npr. spoj



može se zvati 1,4-dimetilbenzen ili para-dimetilbenzen (*p*-dimetilbenzen); kako se dimetilbenzen naziva također *ksilen*, može se taj spoj nazvati i para-ksilen (*p*-ksilen). Formule, kao i racionalna i trivijalna imena najvažnijih jednopretenastih aromatskih ugljikovodika, daje tablica 1, a tablica 2 isto za nekoje cikloparafine (naftene) koji dehidrogenacijom, odnosno dehidrogenacijom i izomerizacijom, mogu dati aromate, u ovom slučaju benzen i toluen.

Tablica 1
AROMATSKI UGLJIKOVODICI — HOMOLOZI BENZENA

Ime	Strukturna formula	Tačka taljenja, °C	Tačka ključanja, °C	Relat. gustoća 20 °C
Benzen		+5,5	80,4	0,879
Toluen (metilbenzen)		-95,5	111	0,877
ksilen (1,2-dimetilbenzen)		-25,3	144	0,881
<i>m</i> -ksilen (1,3-dimetilbenzen)		-47,4	139	0,867
<i>p</i> -ksilen (1,4-dimetilbenzen)		+13,2	138	0,861
Etilbenzen		-95,5	136	0,867
Kumen (1-propilbenzen)		-96,1	152	0,862
Stiren (vinilbenzen)		-31,0	145	0,903

Najvažniji polianelirani ugljikovodici (ugljikovodici s više kondenziranih prstena) numeriraju se kako je gore navedeno. Antracen i fenantren pri tom predstavljaju izuzetke općenitog pravila da numeracija ugljikovih atoma (koji nisu svim valencijskima među sobom vezani) treba da se vrši redom u smjeru kazaljke

na satu, počevši od najdesnijeg i najviše položenog prstena. Za svrhe numeriranja formule treba orijentirati tako da što više prstena bude u jednoj horizontalnom redu i što više njih na desno gore od tog horizontalnog reda prstena. Ako se formula fenantrena, izuzetno, orijentira simetrički, njegova se numeracija pokorava pravilu u pogledu smjera.

Tablica 2
CIKLOPARAFINSKI (NAFTENSKI) UGLJIKOVODICI

Ime	Bruto-formula	Strukturna formula	Tačka taljenja, °C	Tačka ključanja, °C	Relat. gustoća 20°/4°
Metilciklopentan	C ₆ H ₁₂		-143	71,8	0,749
Cikloheksan (heksahidrogenbenzen)	C ₆ H ₁₂		+ 6,1	80,8	0,779
Metilcikloheksan (heksahidrotoluen)	C ₇ H ₁₄		-123,6	100,8	0,769

Tablica 3
AROMATSKI POLIANELIRANI UGLJIKOVODICI (UGLJIKOVODICI S KONDENZIRANIM PRSTENIMA)

Ime	Formula	Strukturna formula	Tačka taljenja, °C	Tačka ključanja, °C
Naftalen	C ₁₀ H ₈		81	217
Antracen	C ₁₄ H ₁₀		217	340,7
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀		100	336,8
Piren	C ₁₆ H ₁₀		150	393,5

U tablici 3 dani su podaci za neke aromatske ugljikovodike s kondenziranim prstenima. Tehnički su najvažniji naftalen i antracen.

Dobivanje aromatskih ugljikovodika iz katrana i nafte.

Aromatski se ugljikovodici industrijski dobivaju počevši od druge polovice XIX st. destilacijom katrana kamenog ugljena. Benzen se dobiva i iz koksnog plina; budući da on ima od svih aromatskih ugljikovodika najnižu tačku ključanja, samo se mali dio benzena kondenzira pri hlađenju plinovitih nusprodukata koksovanja kamenog ugljena. I nafte sadržavaju stanovite količine aromatskih ugljikovodika. Sadržaj aromata u prosječnoj američkoj nafti, u frakciji koja ključa između 40 i 180°C, prikazan je u tablici 4. Bogatija aromatima je nafta s otoka Borneo, pa se već za vrijeme Prvoga svjetskog rata iskorišćivala za dobivanje aromata radi proizvodnje eksploziva.

Tablica 4
AROMATI U OBIČNOM DESTILATU AMERIČKE NAFTE t. k. 40...180°C

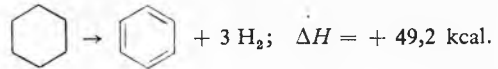
Aromati	Vol. %
Benzen	0,2...1,7
Toluen	0,3...7
Etilbenzen	0,2...0,9
p-Ksilen	0,3...1,8
m-Ksilen	0,2...6
o-Ksilen	0,2...2
Izopropilbenzen	0,1...0,3

Znatno više od aromata nalaze se u nafti nafteni (cikloparafini, cikloalkani), i to naročito u američkim naftama. Kako nafteni mogu dehidrogenacijom uz eventualnu izomerizaciju prijeći u aromate, naveden je u tablici 5 sadržaj naftena u američkoj nafti.

Tablica 5
SADRŽAJ NAFTENA U FRAKCIJI 40...180°C AMERIČKE NAFTE

Nafteni	Vol. %
Sa 6 atoma ugljika	6...12
Sa 7 atoma ugljika	10...30
Sa 8 atoma ugljika	10...30

Katalitičkom dehidrogenacijom naftena se dobivaju aromati. Iz cikloheksana nastaje tako benzen



Metilciklopentan može također izomerizacijom u cikloheksan i dehidrogenacijom dati benzen. Metilcikloheksan daje analogno toluen, a dimetilcikloheksani daju smjesu ksilena.

I parafinski ugljikovodici s nerazgranatim lancem mogu katalitičkom dehidrogenacijom uz istodobnu ciklizaciju dati aromate (*dehidrociklizacija*), kako su prvi primijetili Kamušer i Moldavski u SSSR 1936. Međutim, ova se reakcija odvija znatno teže i uz lošija iskorišćivanja nego dehidrogenacija naftenskih (cikličkih) ugljikovodika. Za dehidrogenaciju naftena je najprikladniji katalizator platina, kako je to otkrio ruski kemičar Zelinski, a za dehidrociklizaciju parafinskih ugljikovodika su najpovoljniji oksidi kroma, vanadija i molibdena, i to na glinici kao nosiocu.

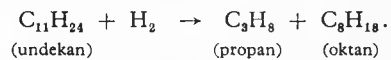
Dobivanje aromata dehidrogenacijom prikladnih frakcija nafte počelo se provoditi u velikim razmjerima u USA za vrijeme Drugoga svjetskog rata. Da bi se spriječilo brzo kvarenje katalizatora zbog taloženja ugljika na njemu, prevodile su se frakcije nafte preko katalizatora u prisutnosti vodika pod pritiskom; taj proces dobivanja aromata nazvan je *hydroforming* (hidroforming). Ispočetka je on bio primjenjivan isključivo radi povećanja oktanskog broja motornom benzinu, ali su kasnije iz tako »reformiranog« benzina izdvojeni aromati, prvenstveno toluen, u cilju kemijske preradbe u trinitrotoluen za eksplozive.

Pri hidroformingu se zbivaju ovi glavni tipovi reakcije:

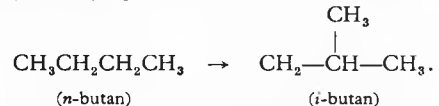
1. Dehidrogenacija (i event. izomerizacija) naftena s pet i šest ugljikovih atoma u aromate; tako npr. dimetilciklopentan i metilcikloheksan daju toluen.

2. Dehidrociklizacija parafina i olefina u aromate.

3. Cijepanje duljih lanaca u kraće uz eventualnu hidroge-naciju, npr.



4. Izomerizacija parafina s nerazgranatim lancem u razgranate parafine (izoparafine) npr.



Danas se sve više namjesto MoO₃ + Al₂O₃ upotrebljava platina na nosiocu (*plating*) na 455...525°C i pod 6...35 at. Trajnost platine je više mjeseci. Najveće iskorišćenje na aromatima daju nafte bogate naftenima, a specijalno nafte koje sadržavaju homologe cikloheksana, kao npr. derivate C₈ do C₁₀. Hidroforming se vrši tako da su uvijek u pogonu dva reaktora u seriji, a treći se regenerira. Regeneracija se sastoji u tome da se zduhom spaljuje na katalizatoru istaloženi ugljik. Izbor katalizatora zavisi o sastavu nafte: ako ima mnogo naftena, platina je najbolji katalizator. U slučaju pak da nafta ima mnogo parafinskih (lančastih) ugljikovodika, najbolji su katalizatori oksidi kroma ili molibdena. S molibdenovim oksidom može se raditi na visokim temperaturama i pod niskim parcijalnim pritiskom vodika; platina pak zahtijeva niže temperature i visoki parcijalni pritisak vodika. Pod radnim uvjetima koji su najpovoljniji za platinu n-heksan se ne

pretvara u benzen; za to je, prema termodinamici, potrebna viša temperatura i niski parcijalni pritisak vodika, što je škodljivo za trajnost platinskoga katalizatora. Tablica 6 pokazuje koja konverzija se pojedinim reakcijama može postići nad platinom i nad molibdenovim oksidom.

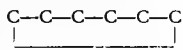
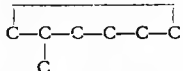
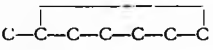
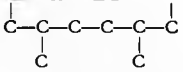
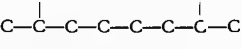
Tablica 6
ISCRPAK BENZENA IZ RAZLIČITIH SIROVINA
(u postocima)

Reakcija	Platina	Oksid molibdena
n -heksan \rightarrow benzen	0	16
metilciklopentan \rightarrow benzen	75	50
cikloheksan \rightarrow benzen	95	95

Što je nafta bogatija parafinskim ugljikovodicima to se više preporučuje upotreba kromnih i molibdenskih katalizatora, kako bi se postiglo što više iskorišćenje na aromatima. Platina je na mjestu kad se prerađuju nafte bogate naftenima.

Aromatizacija n -heptana je pod istim uvjetima lakša nego n -heksana, a n -oktana lakša nego n -heptana. Tablica 7 prikazuje rezultate do kojih su došli Hoog, Verheus i Zuiderweg uz katalizator Cr_2O_3 .

Tablica 7
DOBIVANJE AROMATA IZ PARAFINA

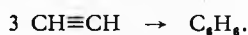
Ugljikovodik	Reakcija	% aromatizacije	Dobiveni aromat
n -heksan		19,5	benzen
2-metilheksan		31	toluen
n -heptan		36	toluen
2,5-dimetilheksan		52	uglavnom p -ksilen
n -oktan		46	uglavnom o -ksilen

Katalizator treba često regenerirati, spaljujući istaloženi ugljik.

Odvajanje aromata od parafina i naftena. Nakon dehidrogenacije naftena i dehidrociklizacije parafina i naftena, budući da reakcije nisu kvantitativne, treba stvorene aromate odvojiti od parafina i naftena, što je prilično težak posao. Jedan pogled na tablice 1 i 2 odmah pokazuje da npr. benzen i cikloheksan imaju praktički istu tačku ključanja ($80,4^\circ$ i $80,8^\circ\text{C}$), n -heksan ključa na 69°C , a metilciklopentan na $71,8^\circ$. Stvar je otežana još i stvaranjem azeotropa, tako da je dobivanje benzena iz produkta hajdroforminga, platforminga i sličnih aromatizacionih procesa s pomoću obične rektifikacije nemoguće. To je, međutim, izvodljivo za dobivanje toluena i na taj se način za vrijeme Drugoga svjetskog rata u USA uspješno dobivao toluen za nitriranje u TNT (trinitrotoluen).

Da bi se olakšalo izdvajanje aromata, upotrebljava se azeotropna destilacija (kao entraineur služe metiletilketon i metanol) i ekstraktivna destilacija (kao otapalo služi fenol), a u novije doba najviše ekstrakcija otapalima. Prema postupku Udex (Universal Oil Products Company) upotrebljava se kao selektivno otapalo za aromate dietilenglikol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sa 10...12% vode. Iz otapala se aromat izdestilira, a otapalo se vraća u proces.

Druge sirovine za sintezu aromata. *Acetilen.* Odavno je već poznato da acetilen lako prelazi na povišenim temperaturama u benzen:

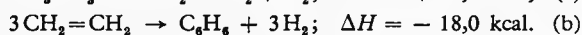
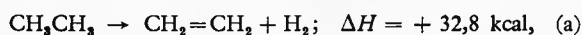


Ova je reakcija neobično egzotermna, $\Delta H = -143,4$ kcal/mol. Polimerizacija se može provesti čisto termički ili katalitički. Berl i

Hoffman provodili su acetilen sa 15% vodene pare na 740° kroz staklenu cijev napunjenu porcelanskim kuglicama i postigli iskorišćenje od 98,8% na benzenu.

W. Reppe uspio je ovu polimerizaciju provesti uz mnogo blaže uvjete, našavši da je spoj nikalnog karbonila i trifenilfosfina $\text{Ni}(\text{CO})_4 \cdot \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ dobar katalizator za tu reakciju. Katalizator se otopi u benzenu i na 60° i pod 15 at uvodi se acetilen; iskorišćenje na benzenu je 88%, a istodobno se dobiva 12% stirena, od toga polovica u polimernom stanju. Zbog relativno visoke cijene acetilena ovi postupci dobivanja benzena nisu dosada primjenjivani u industriji.

Etan i etilen. Na temperaturi $750\text{--}900^\circ$ mogu se i iz etana dobiti neke količine benzena. Reakcija se zbiva u nekoliko stupnjeva:



Iskorišćenje na tekućim produktima računato na etan je oko 20% i njihov je sastav pretežno aromatski. Stvoreni se benzen može već u toku same reakcije dalje alkilirati u alkilbenzene i u naftalen. Polazi li se od etilena, iskorišćenje na tekućim produktima iznosi oko 30% i u njima prevladava benzen. Čini se da takvo nastajanje aromata prevladava pri krekovanju naftinih derivata po postupku *Catarole* (Catalysis-aromatics-olefines), koji je izradio Ch. Weizmann sa suradnicima u Manchesteru u Engleskoj. Nastaju, međutim, u znatnoj mjeri i polianilirani aromati, za koje još ne postoji prava upotreba.

Hydrogenacija ugljena. Hidrogenacijom ugljena pod visokim pritiscima dobivaju se također aromatski proizvodi. Zasad ovi postupci nisu ekonomski privlačni jer ima još dovoljno prirodne nafte, no oni bi mogli postati interesantni za nekoliko decenija, kad se nalazišta nafte budu iscrpla. Prema američkim predviđanjima mogli bi se iz 1 Mt kamenog ugljena hidrogenacijom dobiti ovi produkti: tekućeg motornog goriva ~ 100 kt, fenola ~ 4 kt, krezola ~ 4 kt, benzena ~ 16 kt, toluena ~ 30 kt, ksilena ~ 33 kt, naftalena ~ 50 kt. Na taj način bi se moglo doći do znatnih novih izvora aromatskih spojeva.

Izvori i struktura potrošnje aromata. Aromatski ugljikovodici i njihovi derivati neobično su važni u današnjoj civilizaciji. Od nusprodukata pri dobivanju metalurškog koksa oni su se razvili u ključne sirovine suvremene kemijske tehnologije. Proizvodnja aromatskih ugljikovodika kao nusprodukat dobivanja koksa nije više dovoljna da pokrije neobično porasle potrebe kemijske industrije, pa se za proizvodnju aromata traže i pronalaze nove i nove metode. Jedna od takvih tehnoloških revolucija, koja se zbilja za vrijeme naše generacije, jest dobivanje aromata u velikom mjerilu iz nafte, tako da se danas u USA dobiva već mnogo više aromata iz nafte nego iz nusprodukata koksovanja, a ta nova tehnologija zahvaća polako i druge zemlje. Tablica 8 pokazuje procenat porijekla glavnih aromata u USA za godinu 1957.

Tablica 8
PORIJEKLO AROMATA U USA 1957.
(u postocima)

	Benzen	Toluen	Ksileni
Nafta	35	78,3	91
Katran kamenog ugljena	11,5	2,5	0,9
Plin koksara	53,5	19,2	8,1
	100,0	100,0	100,0

Tablica 9 prikazuje proizvodnju najvažnijih organskih kemikalija iz nafte u USA u godinama 1957 i 1958, odakle se može uočiti značenje nekih aromatskih ugljikovodika.

UPOTREBA VAŽNIJIH OSNOVNIH AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA

Benzen je dobio, kao prvi aromatski ugljikovodik, industrijski značaj u drugoj polovini prošlog stoljeća u proizvodnji anilina i tzv. anilinskih boja. Glavnina proizvodnje benzena trošila se, međutim, kao motorno gorivo. Situacija se poslije Drugoga svjetskog rata temeljito izmijenila, tako da se sada npr. u USA ne samo ne troši ništa benzena kao motorno gorivo nego se znatna količina benzena uvozi iz SSSR.

Tablica 9

PROIZVODNJA NEKIH ZNATNIJIH UGLJIKOVODIKA DOBIVENIH IZ NAFTE U USA U GODINAMA 1957 i 1958 (u kilotonama)

	1957	1958
Etilen	1.780	1.880
Propan	1.120	1.360
Propilen	690	800
Toluen	510	680
Butadien	700	650
Ksileni	380	630
Etilbenzen	530	540
Benzen	390	470
Polietilen	320	390
Dodecilbenzen	210	220
Cikloheksan	210	150
Naftalen	190	?
Kumen	70	80

Tablica 10 pokazuje proizvodnju benzena u USA i u Njemačkoj, kao i upotrebu proizvedenog benzena kao motorni benzen i čisti benzen za kemijsku preradu.

Tablica 10

PROIZVODNJA I POTROŠNJA BENZENA U USA I U NJEMAČKOJ (u kilotonama)

God.	U S A			N j e m a č k a		
	Benzen ukupno	Motorni benzen	Benzen za kemijsku preradu	Benzen ukupno	Motorni benzen	Benzen za kemijsku preradu
1913	?	?	?	116	100	16
1925	362	289	73	245	225	20
1929	436	356	80	353	325	28
1935	266	190	76	352	327	25
1940	456	333	123	399	367	32
1943	552	76	476	346	320	26
1945	615	100	515	28	20	8
1950	607	41	566	200	127	73
1951	743	0	743	254	150	104
1957				488	338	150

NB. Podaci za 1950 u Njemačkoj odnose se na britansku okupacionu zonu a za 1951 i 1957 na američku i britansku okupacionu zonu.

Iz tablice 10 vidi se jasno utjecaj ekonomskih kriza i rata na proizvodnju benzena i, kao trajna tendencija, opadanje, odnosno iščezavanje potrošnje benzena za motorne svrhe i njegova pretežna ili isključiva upotreba za kemijske sinteze.

Dinamiku razvoja proizvodnje benzena u USA u godinama poslije Drugoga svjetskog rata prikazuje vrlo jasno tablica 11.

Tablica 11

PROIZVODNJA BENZENA U USA IZ RAZLIČITIH IZVORA (u kilotonama)

Godina	Plin koksara	Katran	Nafta	Ukupno
1948	530	83	0	613
1950	540	43	33	616
1954	476	30	330	836
1958	392	27	483	902

Iz nje se vidi u kako je kratkom vremenskom razdoblju proizvodnja benzena iz nafte premašila proizvodnju benzena iz katrana i koksog plina.

Za što se troše ove goleme količine benzena? Na to pitanje daju odgovor tablice 12 i 13, koje pokazuju važnu ulogu benzena u suvremenoj tehnologiji. Tablica 12 se odnosi na strukturu potrošnje benzena u USA, a tablica 13 u Francuskoj.

Prema tablici 11 iznosila je vlastita proizvodnja benzena 1958 u USA 902 kt, a potrošnja, prema tablici 12, bila je iste godine 1132 kt; razlika od 200 kt se, dakle, pokrivala uvozom.

Tablice 12 i 13 jasno pokazuju, među ostalim, kako neznatno značenje u strukturi potrošnje benzena danas imaju anilin i sintetska bojila. A to su, prije pola stoljeća, bili glavni potrošači benzena upotrebljavajući za kemijske svrhe!

Toluen. Struktura potrošnje toluena u USA 1955 bila je ova: kao pogonsko gorivo za avione 47% ukupne potrošnje, kao otapalo 22%, za eksplozive 13%, ostalo 18%.

Tablica 12

STRUKTURA POTROŠNJE BENZENA U USA 1958 I PREDVIĐANJE ZA 1964 (u kilotonama)

	1958		1964 (predviđanje)	
	Tona	%	Tona	%
Stiren	480	42,4	639	40,9
Fenol (sint.)	206	18,2	286	18,2
Dodecilbenzen	116	10,0	132	8,5
Najlon	83	7,4	133	8,5
DDT	47	4,1	57	3,6
Anilin	43	3,8	53	3,4
Maleinski anhidrid	33	2,9	67	4,3
Ostalo	126	11,2	196	12,6
Ukupno:	1 132	100,0	1 565	100,0

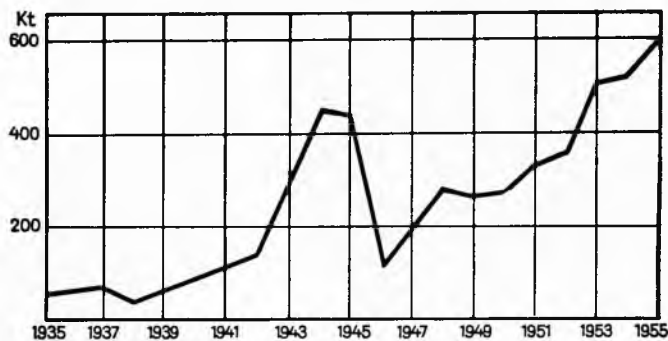
Tablica 13

STRUKTURA POTROŠNJE BENZENA U FRAN-CUSKOJ 1958 (u postocima)

	%
Fenol + cikloheksan	43
Stiren	18
Dodecilbenzen	11
Klorbenzen	13
Anilin + bojila	7
Maleinski anhidrid	4
Ostalo	4
Ukupno:	100

Ukupna je potrošnja iznosila oko 98 kilotona.

Kako se iz toga vidi, avionsko pogonsko gorivo i eksplozivi su glavni potrošači toluena, pri čemu je potrošnja za obje svrhe, a naročito za eksplozive, naročito velika za vrijeme rata. Za Prvoga svjetskog rata, kada još nije bilo masovnoga bombardiranja avijacijom, bila je za proizvodnju trotila (trinitrotoluena — TNT) dovoljna količina toluena dobivena kao nusprodukt pri proizvodnji koks. Za američku i britansku avijaciju to bi bila u Drugom svjetskom ratu samo neznatna količina, stoga se prešlo na dobivanje čistog toluena iz nafte, putem hajdroforminga i ekstrakcije toluena iz onih vrsta nafte koje su ga zadržavale. Kao otapalo toluen je u USA za vrijeme Drugoga svjetskog rata bio praktički nepristupačan jer se njegova glavnina trošila za vojne potrebe. Kretanje potrošnje toluena u USA pokazuje sl. 1.



Sl. 1. Potrošnja toluena u USA

Za razliku od benzena, toluen se ne upotrebljava u velikoj mjeri za kemijske sinteze, izuzevši dobivanje TNT.

Ksileni. Glavni dio ksilena proizvodi se u USA iz nafte, kako je prikazano u tablici 8. Struktura potrošnje ksilena u USA 1954 bila je ovakva: kao otapalo za lakove 60%, kao dodatak u benzin za motore 20%, za proizvodnju tereftalne kiseline 10%, ostalo 10%.

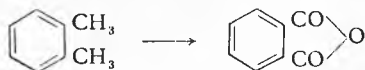
U evropskim zemljama, koje nemaju tako veliku preradu nafte kao USA, prevladava zasad još dobivanje ksilena iz katrana kamenog ugljena.

Tehnički ksilen (ksilol) je smjesa izomernih ugljikovodika. Ksilol iz katrana kamenog ugljena ima približno ovaj sastav: o-ksilen 3...5%, m-ksilen 68...70%, p-ksilen 18...19%, etilbenzen 7...9%. Ksiloli dobiveni reformingom naftinih frakcija imaju približno ovaj sastav: o-ksilen 18...24%, m-ksilen 45...52%, p-ksilen 17...20%, etilbenzen 8...13%. Kemijska prerada ksilena

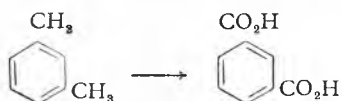
postaje u novije vrijeme sve interesantnija. Da bi se iz ksilena mogle dobiti neke korisne kemikalije, treba ga tehnički razdijeliti u njegove komponente: orto-ksilen, meta-ksilen, para-ksilen i etilbenzen. Pogled u tablicu 1 pokazuje da to dijeljenje nije baš lako izvodljivo rektifikacijom jer su odgovarajuće tačke ključanja 144°, 139° i 138°. Stoga se u praksi obično postupá tako da se *p*-ksilen, koji ima najvišu tačku taljenja (+13,2°), ohlađenjem izdvoji u obliku kristala. Ovi se odvoje od orto- i meta-ksilena centrifugiranjem, a smjesa orto-ksilena i meta-ksilena prodaje se kao otapalo ili se može razdijeliti na komponente u uređaju za rektifikaciju s vrlo mnogo tavana, budući da su im tačke ključanja 144° i 139°.

S kemijske strane najinteresantnija je upotreba ksilena za dobivanje odgovarajućih dikarbonskih kiselina.

o-Ksilen daje, kao i naftalen, katalitički oksidiran uzduhom preko V₂O₅-katalizatora ftalni anhidrid:



m-Ksilen daje oksidacijom izoftalnu kiselinu

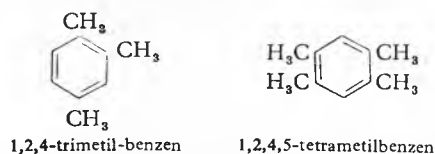


a *p*-ksilen tereftalnu kiselinu

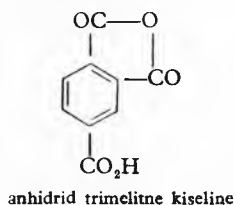


m-Ksilen i *p*-ksilen se ne mogu metodama heterogene katalize, analogno *o*-ksilenu, prevesti u odgovarajuće dikarbonske kiseline, već se u tu svrhu upotrebljavaju različite metode oksidacije u tekućoj fazi uzduhom ili kemijskim oksidansima; ove metode još nisu u dovoljnoj mjeri poznate, a osim toga, one se nalaze u stalnom razvoju. Prema jednom patentu američke tvrtke Scientific Design Co. *p*-ksilen se otopi u octenjoj kiselini i uz dodatak manganskog acetata i amonijeva bromida oksidira na 195° i pod 14...28 at propuhavanjem uzduha. Iscrpак na tereftalnoj kiselini je navodno 75% od teorijskog. Tereftalna kiselina nalazi sve veću primjenu za proizvodnju sintetskog vlakna Terylene koje je polikondenzacioni produkt te kiseline i etilenglikola. Izoftalna kiselina može zamijeniti ftalni anhidrid pri proizvodnji alkidnih lakova i omekšivača, kao npr. dioktilftalata. Izgledi su, dakle, za pojačanu primjenu ksilena kao sirovine za kemijsku preradbа vrlo dobri, čim se samo pobliže razrade prikladne metode.

Višestruko metilirani benzeni. Od mnogih spojeva sa tri i više metilnih grupa na benzenskoj jezgri bar dva dobivaju, kako se čini, industrijski značaj, i to:

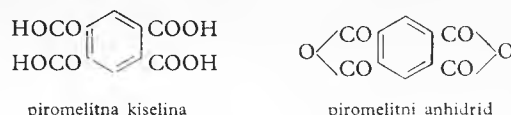


1,2,4-Trimetilbenzen (pseudokumen) je tekućina t. t. –44°C, t. k. 169,3°C. Nalazi se u nekim naftama i u katranu kamenog ugljena. Sintetski se može pripraviti metiliranjem ksilena s pomoću metilklorida u prisutnosti bezvodnog AlCl₃. Oksidacijom prelaze sve metilne skupine u karboksilne i nastaje trimelitna kiselina koja dehidracijom daje anhidrid:

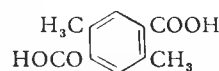


Preporučuje se za proizvodnju alkidnih smola (za lakove), koje se proizvode iz tog anhidrida, jednoga viševalemtnog alkohola (pentaeritrola, glicerola) i jedne masne kiseline (npr. iz sojina ili lanena ulja). Ove se smole upotrebljavaju za namaze, a nešto i za štamparske boje.

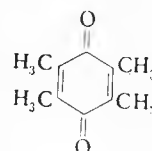
1,2,4,5-Tetrametilbenzen (duren) jedan je od mnogobrojnih alkiliranih benzena koji bi mogao postati industrijski značajan. T. t. mu je 79,4°, a t. k. 195°C. Nalazi se u katranu kamenog ugljena, nekim frakcijama nafte i reakcionom produktu hajdroforminga nafte (katalitičke aromatizacije u prisutnosti vodika). Odatle se može izolirati kao kristalizirani adukt s tiomokračevinom. Sintetski se može dobiti npr. metiliranjem ksilena metilkloridom u prisutnosti AlCl₃. Duren je interesantan po svojoj velikoj reaktivnosti. Lako se nitrira, halogenira i klormetilira; oksidacijom se mogu redom sve metilne skupine pretvoriti u karboksilne skupine. Važni su oksidacioni produkti piromelitna kiselina i njen dianhidrid:



i dimetil-tereftalna kiselina:

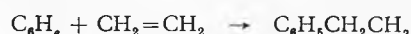


Oksidacijom sa H₂O₂ dobiva se durohinon:



Iz ovih derivata mogu se pripraviti brojni sintetski preparati važni kao plastmase, tekstilna vlakna, umjetne smole, omekšivači, bojila i dr.

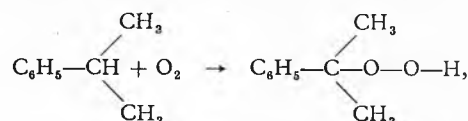
Etilbenzen proizvodi se uglavnom sintetski, alkilacijom benzena etilenom



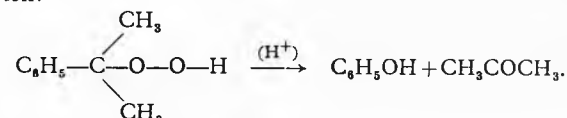
(v. Alkilacija). U manjoj se mjeri dobiva navodno oštrom rektifikacijom ksilenske frakcije iz reformiranja nafte u kojoj se nalazi, kako je navedeno, u količini od 8 do 13%. O proizvodnji etilbenzena u USA vidi tablicu 9.

Etilbenzen se upotrebljava gotovo isključivo za proizvodnju stirena (vinilbenzena), u koji se prevodi direktnom dehidrogenacijom C₆H₅CH₂CH₃ → C₆H₅CH=CH₂ + H₂ (v. Dehidrogenacija). Stiren je jedna od malog broja organskih kemikalija koje se u USA proizvode u količini reda veličine 500 kt/god., a služi uglavnom za dobivanje polistirena i sintetskog kaučuka.

Kumen ili izopropilbenzen nalazi se u manjim količinama u nafti, a u industriji se dobiva sintetski, alkilacijom benzena propenom C₆H₆ + CH₂=CHCH₃ → C₆H₅CH(CH₃)₂, analogno kao što se dobiva i etilbenzen. Za vrijeme Drugoga svjetskog rata kumen se proizvodio u znatnim količinama i upotrebljavao kao dodatak avionskom benzinu za povišenje oktanskog broja. Danas je ta upotreba kumena uglavnom prestala, ali se zato upotrebljava sve više za dobivanje fenola i acetona. Kumen se najprije uzduhom oksidira u kumenhidroperoksid:



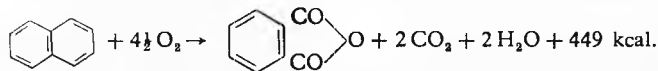
koji se potom katalitičkim djelovanjem kiselina cijepa na fenol i aceton:



Proizvodnja kumena u USA navedena je u tablici 9.

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

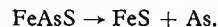
grupi Va (N, P, As, Sb, Bi) te ispoljuje metalni karakter u većoj mjeri nego fosfor a u manjoj mjeri nego antimon. U svojim je spjevima trovalentan i peterovalentan.

Najvažniji mineral arsena je arsenopirit, izomorfna smjesa $\text{FeS}_2\cdot\text{FeAs}_2$ (obično se piše FeAsS). Često prati rude srebra, kositra, olova, bakra, kobalta i nikla. Uz arsenopirit se nalazi, ali rjeđe, i leukopirit ili lelingit (löllingit), FeAs_2 . Prirodni sulfidi arsena, rompski auripigment As_2S_3 i monoklinski realgar As_2S_2 , pojavljuju se primarno u znatnim količinama na mnogim mjestima i sekundarno u oksidacionoj zoni arsenopirita. Rjeđi minerali su samородni arsen, koji također ponekad prati rude srebra, olova, nikla i kobalta; kobaltin ili kobaltit CoAsS , smaltit CoAs_2 , nikelin ili nikolit NiAs , kloantit NiAs_2 , gersdorfit NiAsS i eritrit $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, koji su bitne sastojke kobaltin i niklenih ruda; enargit Cu_3AsS_4 , koji se nalazi u nekim rudama bakra; tennantit (Cu, Fe, Zn, Ag) $_{12}\text{As}_4\text{S}_{12}$ u nekim rudama bakra i srebra; arsenolit As_2O_3 kao sekundarni mineral, postao oksidacijom drugih minerala. Danas praktično sav industrijski proizvedeni arsen potječe kao nusprodukt iz talionica bakra, olova, kositra i nikla. Tako potrebe USA pokrivaju uglavnom talionice olova i bakra u Meksiku i Montani a u talionici bakra i zlata Rönnskär u sjevernoj Švedskoj, koja preraduje rude iz rudnika Boliden sa prosječno 10% As, otpada toliko arsenika da bi se time mogla pokriti cjelokupna svjetska potražnja; budući da taj produkt uz današnje cijene ne podnosi velike transportne troškove, u Rönnskäru se tokom godina nagomilalo u golemim skladištima oko pola miliona tona arsenika.

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

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

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



Čisti se ponovnom sublimacijom u odsutnosti uzduha.

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