

Pojava progresivnog sloma materijala kad čvrstoća opada s porastom deformacije također se može analizirati metodom konačnih elemenata.

Razvoj te metode, kao jedne od numeričkih metoda, bio je omogućen pojavom elektroničkih računala. Metoda se primjenjuje u inženjerstvu za rješavanje najrazličitijih problema teorije konstrukcija i mehanike kontinuuma uopće, pa je njena primjena u mehanici tla samo jedna od mogućih upotreba te metode.

Ta metoda za analizu stabilnosti kosina jest principijelno novi pristup prema ostalima metodama, jer ona uzima odnose između naprezanja i deformacija.

Međutim, činjenica je da danas ne postoji određeni kriterij koji bi se mogao primjenjivati u praksi za neposredno iskorištavanje rezultata proračuna metodom konačnih elemenata kad se određuje mjerodavni nagib kosine ili sigurnost s obzirom na slom tla. U primjeni metode granične ravnoteže, i pored nedostataka u osnovnoj koncepciji, faktor sigurnosti opće je uvedeni i na iskustvu zasnovani kriterij za ocjenu stabilnosti, pa je primjena te metode u praksi jednostavna. Zbog toga primjena metoda teorije plastičnosti i granične ravnoteže ostaje i dalje aktuelna, posebice to vrijedi za metodu granične ravnoteže. Može se pretpostaviti da će se istodobno sve više razvijati i primjenjivati analiza metodom konačnih elemenata za nelinearno deformabilan materijal. To će omogućiti da se u analizi stabilnosti kosina obuhvate i deformacije što nije moguće drugim metodama.

Sanacija klizišta. Mjere za smirivanje nastalih klizanja treba temeljiti na poznavanju uzroka zbog kojih su nastali poremećaji stabilnosti i pokreti na kosini. Zbog toga su potrebna različita istraživanja koja moraju obuhvatiti: geodetsko snimanje terena na području klizanja, geološka istraživanja područja, geomehanički sastav slojeva tla i njihove karakteristike, oscilacije i pad podzemnih voda, smjer, intenzitet i brzina pomaka kosine, položaj plohe ili zone sloma, te moguće uzroke sloma.

Prikupljeni podaci služe kao podloga za kontrolu stabilnosti pokrenutog područja kosine. Ako proračun stabilnosti daje faktor sigurnosti $F_s \approx 1,0$, tada su parametri posmične čvrstoće i uzroci klizanja ispravno određeni.

Kad su poznati uzroci klizanja i provjereni parametri, može se pristupiti projektiranju sanacije klizišta.

Najčešće su mjere za sanaciju klizišta: promjena oblika kosine i sniženje vodostaja podzemnih voda te promjena smjera njenog toka pomoću drenaže. Klizanje na kosini smirit će se ako se smanje naprezanja ili poveća čvrstoća tla.

Mjere koje smanjuju naprezanja jesu: rasterećenje gornjeg dijela klizišta, opterećenje donjeg dijela klizišta, povoljnije skretanje i usmjeravanje strujnog tlaka.

Mjere koje povećavaju čvrstoću kosine jesu: prikladno opterećenje donjeg dijela klizišta kad je ono od nekoherentnih materijala, smanjenje tlakova u porama i posebni postupci kao što su injektiranje i elektroosmoza. Mjere za smanjenje naprezanja uvijek su korisne, ali efekt korisnosti ovisi o vrsti tla (koherentno ili nekoherentno tlo).

Uspješnost provedenih mjera prema projektu kontrolira se analizom stabilnosti tako da omjer faktora sigurnosti nakon provedene sanacije (F_{sa}) i faktora sigurnosti prirodne kosine (F_s) bude $\geq 1,2$.

Stabilizacijske mjere s rasterećenjem odnosno opterećenjem daju najbolji efekt kada se mase mogu prebaciti s gornjega na donji dio klizišta.

Dreniranjem se snižuju vodostaji podzemnih voda i povoljnije usmjeruje strujanje vode, što smanjuje strujni tlak. Drenira se kopanjem u zasjecima do 6,0 m dubine ili horizontalnim bušotinama duljine do 150 metara.

Razmak drenažnih zasjeka ili bušotina odabire se tako da se postigne toliko smanjenje strujnog tlaka koliko je potrebno da se poveća koeficijent sigurnosti. Ispuna drenažnih otvora mora osigurati njihovo trajno djelovanje (sl. 17).

Osnove na kojima se temelji projekt sanacije klizišta nikad nisu sasvim pouzdane zbog heterogenosti materijala u kosinama i mnogo faktora koji utječu na faktor stabilnosti kosine. Zato projekt sanacije treba zamisliti kao osnovne smjernice unutar kojih će u se u toku radova provesti i promjene osnovane na novim podacima. Nakon dovršenja radova potrebno je i dalje posmatrati pomake na kosini, jer to će potvrditi uspješnost izvršenih radova ili dati informacije za potrebne dodatne radove kojima će se postići zadovoljavajuće smirenje tla.

LIT.: K. Terzaghi, Mechanism of landslides. John Wiley, New York 1950. — A. W. Bishop, The use of the slip circle in the stability analysis of slopes. Geotechnique, The Institution of civil engineers, London 1955. — L. Šuklje, Mehanika tal. Univerza v Ljubljani, Ljubljana 1967. — O. C. Zienkiewicz, Y. C. Cheng, The finite element method in structural and continuum mechanics. McGraw Hill, New York 1967. — N. R. Morgenstern, Rock mechanics in engineering practice. John Wiley and Sons, London 1968. — L. Šuklje, Rheological aspects of soil mechanics. John Wiley — Interscience, London 1969. — N. Janbu, Slope stability computations, Embankment — Dam Engineering. John Wiley and Sons, New York 1973. — Dž. Sarač, Metode proračuna stabilnosti kosina u mehanici tla. Institut za geotehniku i fundiranje Građevinskog fakulteta, Sarajevo 1976. — E. Nonveiller, Mehanika tla i temeljenje građevina. Školska knjiga, Zagreb 1979.

I. Kleiner

KLOR, hlor (Chlorum, Cl), kemijski element, red. br. 17, at. masa 35,453, drugi u VIIb skupini periodskog sustava (između fluora i broma).

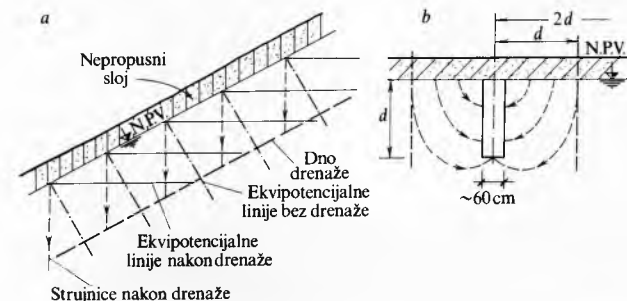
Prema starogrčkom $\chi\lambda\varsigma$ hals sol i $\gamma\epsilon\nu\omega\varsigma$ genao stvaram elementi se te skupine, koja uz fluor (v. Fluor, TE 5, str. 493) i brom (v. Brom, TE 2, str. 539) obuhvaća još i jod (v. Jod, TE 6, str. 631) i astat, nazivaju još i halogenima. Time se izražava njihova težnja da direktno grade soli.

Elektronska je konfiguracija klora $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Prirodni se klor sastoji od dva stabilna izotopa: ^{35}Cl i ^{37}Cl . Njihovi su sadržaji u toj smjesi 75,77% i 24,23%. Osim tih, poznato je još sedam više ili manje dobro identificiranih radioaktivnih izotopa klora: ^{32}Cl , ^{33}Cl , ^{34}Cl , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{39}Cl i ^{40}Cl . Radioaktivni se izotopi klora raspadaju uz zračenje β^+ (^{32}Cl , ^{33}Cl , ^{34}Cl i ^{36}Cl), ili/i β^- (^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{39}Cl i ^{40}Cl). Zračenje je ^{36}Cl popraćeno K-zahvatom. Njegovo je vrijeme poluraspada $3,1 \cdot 10^5$ godina. Vrijeme je poluraspada ostalih radioaktivnih izotopa klora mnogo kraće: varira od 0,31 s (^{32}Cl) do ~1 h (^{39}Cl).

Vjerojatno su već u XIII stoljeću alkemičari, koji su u svojim pokusima grijali zlatotopku, poznavali pare klora. Međutim, prvi ih je zabilježio C. W. Scheele, 1774, kad ih je primijetio u reakciji kloridne (solne) kiseline s mangan(IV)-oksidom, ali ni on nije spoznao da su to pare kemijskog elementa. Više od trideset godina nakon toga mislilo se da su to pare kiseline i nazivale su se oksimurijatičnom kiselinom. Tek je 1810. H. Davy, na temelju svojih ispitivanja i neuspjeha L. J. Gay-Lussaca i J. Thénarda da razlože oksimurijatičnu kiselinu, zaključio da je ona element i dao mu ime chlorine (klor), prema starogrčkom $\chi\lambda\omega\rho\varsigma$ chloros zelenožut, i simbol Cl. Zbog toga se otkriće klora i pripisuje Davyju.

Prvi put je klor upotrijebljen u industriji za bijeljenje 1799, ali u vrlo malim količinama. Industrijska je potrošnja klora ostala vrlo malena sve do druge polovice XIX stoljeća. Tada je njegova potrošnja za bijeljenje počela rasti toliko da se pojavila potreba novih procesa njegove proizvodnje. Prvi industrijski proces proizvodnje klora izradio je W. Weldon 1866. Taj se proces zasnivao na Scheeleovoj metodi oksidacije kloridne kiseline mangan(IV)-oksidom, ali je obuhvaćao i dobivanje klorovodika iz kamene soli i sulfatne (sumporne) kiseline i regeneraciju mangan(IV)-oksida. Već 1872. izradio je H. Deacon novi industrijski postupak proizvodnje klora u kojem je namjesto mangan(IV)-oksidom katalitički oksidirao klorovodik zrakom. Za katalizator je u tom postupku upotrijebljen bakar(II)-klorid.

Tim se postupcima proizvodilo samo razrijeđeni klor, ali je i to bilo dovoljno da se iz njega i vapna proizvede kalcij-hipoklorit kao proizvod koji je u tadašnjim prilikama bio jedino poznato sredstvo za transport klora do



Sl. 17. Strujno polje na kosini s drenažom i bez nje. a presjek uz bočnu stranu drena, b poprečni presjek kroz drenažu

potrošača. Potkraj XIX stoljeća počeo je razvoj suvremene proizvodnje klora elektrolizom alkalijskih klorida (v. *Elektroliza alkalijskih klorida*, TE 4, str. 405).

Svojstva izoliranog atoma klora. Kao i atomi ostalih halogena, i atom klora u zadnjoj energijskoj razini ima sedam elektrona, pa je zajednička elektronska konfiguracija tih elemenata $ns^2 np^5$, gdje je n glavni kvantni broj. Zbog tako velikog broja elektrona na najvišoj kvantnoj razini trebala bi biti velika i privlačna sila između jezgre i elektrona njihovih atoma. (Naime, nabor jezgre raste s rednim brojem u periodu slijeva nadesno i u skupini odozgo prema dolje, pa s time i ta privlačna sila.) Ipak, u tome postoje bitna odstupanja, jer paralelno s rastom naboja jezgre u skupini raste i kvantni broj, odnosno i udaljenost elektrona od jezgre, a time slabe privlačne sile između jezgre i elektrona u najvišim kvantnim razinama. Zbog toga kombiniranog djelovanja elektron najviše energetske razine na početku periode vrlo je slabo vezan s jezgrom. Kako se s rastom naboja jezgre ne mijenja kvantno stanje, privlačna je sila između jezgre i rastućeg broja elektrona najviše energetske razine u periodu sve veća. To uzrokuje smanjivanje polumjera atoma, rast ionizacijskog potencijala (energije koju je potrebno utrošiti da bi se izoliranom atomu oduzeo elektron) i elektronskog afiniteta atoma (energije koja se oslobađa kada izolirani atom primi elektron) u periodu.

Osim elektronskog afiniteta, fizikalna su svojstva atoma klora u skladu s očekivanjima na temelju tih djelovanja i njegovim položajem u periodskom sustavu (tabl. 1).

Tablica 1
FIZIKALNA SVOJSTVA ATOMA FLUORA, KLORA I BROMA

Svojstva	Fluor	Klor	Brom
Atomski broj	9	17	35
Prvi ionizacijski potencijal eV	17,42	13,01	11,88
Elektronski afinitet	-3,51	-3,68	-3,43
Elektronegativnost	4,0	3,0	2,8
Kovalentni polumjer (113 K) nm	0,071	0,099	0,114
Ionski polumjer (X^-) nm	0,133	0,182	0,198

Ionizacijski mu je potencijal manji od ionizacijskog potencijala fluora (veći od ionizacijskog potencijala broma), ali još uvijek izuzetno velik, zbog čega otpuštanje elektrona ne može biti njegova karakteristična reakcija kao ni za ostale halogene. Veličina mu je polumjera također između veličine polumjera fluora i broma, pa također vrlo malena.

Elektronski afinitet klora, koji je maksimalan u skupini, pa je u njoj najjači elektronakceptor, još uvijek je teško objašnjiva anomalija. Njeno formalno objašnjenje izračunavanjem vrijednosti elektronskog afiniteta pomoću Born-Haberovala kružnog procesa otkriva novu anomaliju: neočekivano veću energiju veze klorove molekule.

Iz izraza za toplinu ΔH_f nastajanja metal-halogenida prema tom procesu dobiva se da je elektronski afinitet halogena

$$E_a = E_s + I - E_c - \Delta H_f + \frac{1}{2}D, \quad (1)$$

gdje je E_s energija sublimacije, I ionizacijski potencijal, E_c energija kristalne rešetke metal-halogenida, a D energija disocijacije molekule halogena. Prva su dva člana tog izraza konstante za sve halogenide jednog metala. Vrijednosti E_c i ΔH_f ionskih klorida manje su od vrijednosti tih veličina za fluore. Time uzrokovana razlika E_a klora od E_a fluora lako bi se nadoknadila kad bi D fluora (159,0 kJ/mol F_2) bila veća od D klora (242,3 kJ/mol Cl_2). Međutim kako ona postoji, mora se zaključiti da je posljedica manje energije disocijacije fluora.

Elektronegativnost (težnja klorova atoma privlačenju elektrona zajedničkog para ili zajedničkih parova u kovalentnim spojevima, kojoj se intenzitet brojčano izražava koeficijentom elektronegativnosti) klora također je manja od elektronegativnosti fluora, ali je ipak izuzetno velika.

Rasprostranjenost i minerali klora. Zbog opisanih svojstava kemijska je aktivnost klora također velika (također je između kemijskih aktivnosti atoma fluora i broma, a bliža je posljednjoj, jer su razlike polumjera iona klora i broma manje od

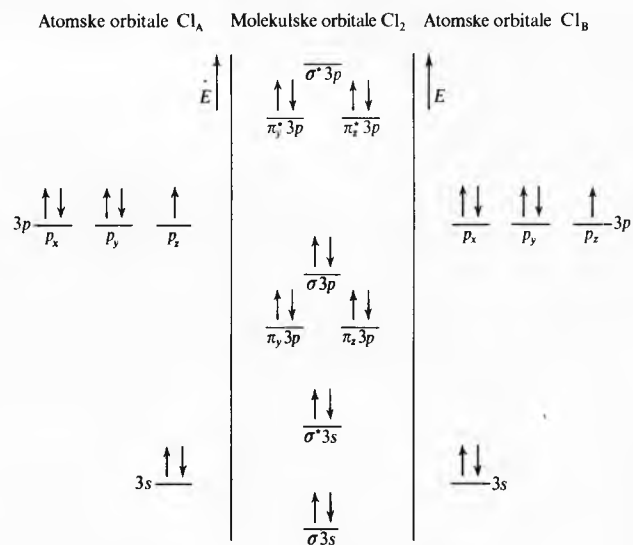
razlika polumjera atoma klora i fluora), pa ga u prirodi nema slobodnog. Računa se da je sadržaj klora u litosferi 0,03% njegove mase, a količina klorid-ionu u moru, gdje je glavina njegove mase, 1,9%. Odatle slijedi da se ukupna količina klorid-ionu u Zemljinoj kori približava vrijednosti od 0,2%. To je iznenađujuće malo, naročito ako se usporedi sa sadržajem natrija (2,83%) i kalija (2,59%), ali postaje shvatljivo kad se uzme u obzir da su glavine tih metala u Zemljinoj kori vezane sa silikatima, a znatno manje s klorom. Ipak, količina je klora u Zemljinoj kori skoro dvostruko veća od količine ugljika.

Glavni minerali klora koji se upotrebljavaju kao komercijalne sirovine za njegovo dobivanje nalaze se u naslagama nastalim isušivanjem primarnih oceana. To su: kamena sol, NaCl; silvin, KCl; karnalit, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$; kainit, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Te su naslage naročito velike u SAD, SSSR, Njemačkoj, Kanadi, zatim u Austriji, Poljskoj, Italiji, Velikoj Britaniji i Brazilu. Drugi po važnosti izvori za dobivanje klora jesu slana jezera i plitki rukavi mora i jezera u tropskim i umjerenim područjima. To su nalazišta u Tunisu, Indiji, u Crnom moru i Kaspijskom jezeru (u SSSR), zatim Velikim slanim jezerima u SAD i Mrtvom moru. Premda morske i oceanske vode sadrže najveće rezerve klorid-ionu, one zasad imaju jedva simboličko značenje kao izvor sirovina za dobivanje klora.

ELEMENTARNI KLOR

Kao i elementarni fluor, i elementarni je klor pod normalnim uvjetima plin. Zelenkastožute je boje i kao svi halogeni sastoji se od dvoatomnih molekula (Cl_2). Privlačne su sile među tim molekulama, koje su također uzrokovane van der Waalsovima silama, jače nego među fluorovim, a slabije nego među bromovim molekulama. (To se očituje time što su pod normalnim uvjetima talište i vrelište klora viši od tališta i vrelišta fluora, a brom je kapljevinu.)

Veza se u molekuli klora može prikazati pomoću pojednostavnjene teorije molekulskih orbitala (sl. 1). Odatle se vidi da od deset elektrona iz $3p$ -orbitala atoma klora A i B, šest zauzimaju tri vezujuće σ i π molekulске orbitale, a četiri se elektrona nalaze u dvije razvezujuće π^* molekulске orbitale. To je razmještaj elektrona dijamagnetske molekule s redom veze jedan.



Sl. 1. Shematski energijski dijagram molekule Cl_2

Pri tome treba napomenuti da energija veze klorove molekule, kako to slijedi iz već navedene vrijednosti D klora i D broma (149,64 kJ/mol Br_2), slično kao i elektronski afinitet klora, ima anomalni maksimum u skupini halogenih elemenata.

Za objašnjenje te anomalije predloženo je više pretpostavki. Prema jednoj, u molekulama težih halogena postoje dopunska van der Waalsova privlačenja atoma. Vjerojatnija je pretpo-

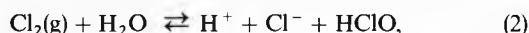
stavka da u težim halogenima vezi mogu pridonositi i *d*-orbitale kojih fluor nema.

Fizikalna svojstva klora (tabl. 2). Kao i brom i jod, i klor fluorescira (najizrazitije u zelenom svjetlu na valnoj duljini ~500 nm). Intenzitetom je njegova fluorescencija slabija od fluorescencije broma, a mnogo slabija od fluorescencije joda. (Uz fluorescenciju u zelenom, jod dosta fluorescira i u ultraljubičastom svjetlu na valnim duljinama 180–260 nm.)

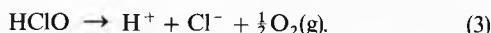
Tablica 2
FIZIKALNA SVOJSTVA ELEMENTARNOG KLORA

Svojstvo	Vrijednosti
Energija veze (kJ/mol)	242,35
Vrelište (°C) od 101,3 kPa	–34,05
Talište (°C)	–101
Toplina isparivanja na vrelištu (kJ/mol)	20,39
Toplina sublimacije na talištu (kJ/mol)	29,11
Kritična temperatura (°C)	144
Kritični tlak (MPa)	7,71
Kristalna struktura	rompska
Dimenzije jedinične ćelije (nm, na 113 K)	$a = 0,624 \quad b = 0,448 \quad c = 0,862$
Razmak atoma (nm, na 113 K)	(0,198 ± 0,014)
Gustoća { čvrstog klora na –120 °C kapljevito klora na 0 °C i 0,3764 MPa plinovitog klora na 0 °C i 0,1013 MPa	1 990 1 470,6 3,214
Relativna gustoća (zrak = 1)	2 482

Topljivost je klora u vodi (pod ~0,1 MPa i na 25 °C) 0,092 mol/l (tabl. 3), pa je manja od topljivosti broma, a veća od topljivosti joda (0,24 mol/l, odnosno 0,0013 mol/l, pod jednakim uvjetima). Međutim, otapanje klora u vodi nije čist fizikalni proces, jer barem u prvoj fazi dio otopljenog klora disproporcionira reakcijom



s konstantom ravnoteže $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{l}^2$, a time nastala hipoklorasta (hipokloritna) slaba kiselina nije stabilna i polako disproporcionira uz otpuštanje kisika:



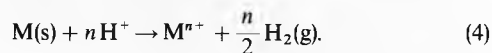
Koncentracija je iona H^+ ($[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HClO}]$) u toj otopini 0,03 mol/l, što znači da je otopljenog klora koji nije reagirao reakcijom (2) ostalo 0,062 mol/l. S tim se za konstantu ravnoteže reakcije (2) dobiva vrijednost $4,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^2/\text{l}^2$. Ako se smanjuje koncentracija H^+ ili Cl^- , ravnoteža se pomiče nadesno, a s povećanjem koncentracije jednoga od njih ili obaju nalijevo. Zbog toga je topljivost klora u otopinama kloridne kiseline ili klorid-iona manja. Tako je npr. topljivost klora u zasićenoj otopini natrij-klorida (300 g/l) na 30 °C i pod tlakom klora od ~0,06 MPa manja od 1 g/l. S povećanjem parcijalnog tlaka klora raste mu topljivost u vodi do neke granice, a zatim se ispod 20 °C iz otopine izlučuje čvrsti klorhidrat, $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, (zvjezdicom označena mjesta u tabl. 3).

Tablica 3
TOPLJIVOST KLORA U VODI (g/l)

Parcijalni tlak Cl_2	Temperatura °C							
	0	10	20	30	40	60	80	100
0,4 kPa	0,488	0,454	0,438	0,424	0,412	0,383	0,351	0,326
1,33 kPa	0,679	0,803	0,575	0,553	0,532	0,492	0,447	0,415
5,67 kPa	0,717	1,353	1,210	1,106	1,025	0,912	0,815	0,747
13,33 kPa	2,79	2,08	1,773	1,573	1,424	1,228	1,085	0,987
33,33 kPa	5,71	3,95	3,19	2,69	2,34	1,914	1,642	1,480
66,66 kPa	*	6,85	5,29	4,30	3,61	2,80	2,35	2,08
0,133 MPa	–	*	9,27	7,27	5,89	4,36	3,53	3,07
0,267 MPa	–	–	17,07	13,02	10,22	7,14	5,63	4,78
0,4 MPa	–	–	*	18,73	14,47	9,83	7,54	6,38
0,533 MPa	–	–	–	24,7	18,84	12,54	9,52	7,94
0,567 MPa	–	–	–	30,8	23,3	15,26	11,42	9,48

Kemijska svojstva elementarnog klora. Elementarni klor nije ni zapaljiv ni eksplozivni. Ipak, kao i u kisiku, neke tvari gore u kloru: npr. vodik, čelik iznad 260 °C. Poznati su slučajevi izgaranja čeličnih cjevovoda i na znatno nižim temperaturama (iznad 100 °C) ako je u cjevovodu prisutna npr. čađa ili rđa. Čelične se strugotine mogu zapaliti u struji klora čak i na 50 °C. Zbog tih pojava, u proizvodnji i skladištenju klora ipak postoji opasnost od eksplozije. U proizvodnji se u ćeliji zajedno s klorom može razvijati i vodik i time nastati smjesa tih plinova, vrlo opasna zbog eksplozivnosti u vrlo širokom području koncentracija vodika (4,1–74,2 vol. % H_2). Pri uskladištenju kapljevito klora postoji opasnost od eksplozije zbog povećanja temperatura stijenke posude uzrokovanog korozijom i time povećavanja tlaka plinovito klora, ili zbog kojega drugog uzroka povećavanja tlaka: npr. neka tvar s kojom klor reagira burno ili eksplozivno. (Takve su, npr., neke organske tvari).

Na običnoj temperaturi suhi plinoviti i tekući klor ne korodiraju čelik. Međutim, korozija čelika u vlažnom plinovitom kloru može biti vrlo jaka. Vlažni plinoviti klor korodira i mnoge druge metale. Svi su ti oblici korozije više ili manje uzrokovani posljedicama reakcije (2), tj. oksidacijskim djelovanjem iona H^+ , koja se općenito može prikazati jednadžbom:



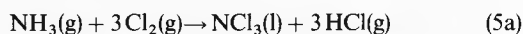
Ako koncentracija time nastalog vodika u kloru naraste iznad navedene donje granice eksplozivnosti, smjesa može eksplodirati kako pod utjecajem svjetla tako i pod utjecajem neke druge vrste dovedene energije potrebne za razaranje molekule Cl_2 .

Osim toga, ispod 8 °C u vlažnom kloru nastaje hidrat $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, koji se zagrijavanjem raspada uzrokujući intenzivnu koroziju popraćenu razvijanjem topline, pa ako je posuda u kojoj se to događa zatvorena i dobro izolirana, obično eksplodira. Općenito je za koroziju pri kojoj nastaju kloridi potrebna viša temperatura.

Klor reagira direktno i s ostalim halogenim elementima, pri čemu nastaju spojevi kao: ClF i ClF_3 (v. *Fluor*, TE 5, str. 499), BrCl , ICl i ICl_3 . U spojevima s fluorom klor ima pozitivan stupanj oksidacije (+1), a u spojevima s bromom i jodom negativan (–1). Pod normalnim uvjetima klor ne reagira direktno s kisikom. Oksidi se klora obično dobivaju indirektnim metodama.

Nasuprot poteškoćama u izvođenju reakcije klora s kisikom, klor direktno reagira sa sumporom, pri čemu nastaju sumpor-monoklorid S_2Cl_2 , sumpor-diklorid SCl_2 i sumpor-tetraklorid SCl_4 (v. *Sumpor*).

Ni s dušikom klor ne reagira direktno, barem ne pri običnim uvjetima. Međutim, dušik(III)-klorid lako se dobiva reakcijom klora s amonijakom



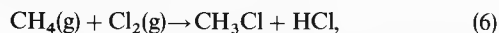
u višku amonijaka s kojim reagira istodobno nastali klorovodik, stvarajući bijeli dim kristala NH_4Cl :



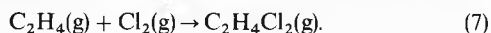
Te se reakcije upotrebljavaju za detekciju proboja klora (krpom natopljenom otopinom amonijaka u vodi).

Klor također direktno reagira i s fosforom. Pri tome nastaju fosfor(III)-klorid PCl_3 i fosfor(V)-klorid PCl_5 (v. *Fosfor*, TE 5, str. 518).

Klor reagira s mnogim ugljikovodicima zamjenjujući jedan ili više njihovih atoma vodika, pri čemu kao sporedni proizvod nastaje klorovodik. Tako npr. reakcijom klora s metanom najprije nastaje monoklormetan:



a daljom zamjenom diklormetan CH_2Cl_2 , triklormetan CHCl_3 i tetraklormetan CCl_4 . Reakcijama klora s nezasićenim ugljikovodicima nastaju zasićeni spojevi, npr. dikloreten od klora i etana:



Fiziološko djelovanje klora (tabl. 4). Pri maloj koncentraciji i kraćem djelovanju plinoviti klor samo nadražuje organe za disanje. Pri većim koncentracijama napada sluzokožu, naročito nosa i oči. Posljedice se fiziološkog djelovanja klora pri većim koncentracijama obično mogu izbjeći, jer sam njegov vonj upozorava da je takva ekspozicija opasna. Međutim, pri malim koncentracijama klora tog upozorenja nema, a dulja ekspozicija ipak može štetiti zdravlju.

Tablica 4
FIZIOLOŠKO DJELOVANJE PLINOVITOG KLORA
NA LJUDSKI ORGANIZAM

Djelovanje	Koncentracija vol. ppm
Maksimalno dozvoljena koncentracija plinovitog klora koja se može podnositi bez poteškoća: duža izloženost (8 sati) kratka izloženost ($\frac{1}{2}$...1 sat)	0,35...1,0 4
Minimalna koncentracija koja se može utvrditi vonjem	3,5
Slabe pojave otrovanja nakon nekoliko sati djelovanja	1...2
Minimalna koncentracija koja momentalno uzrokuje nadražaj ždrijela	10...15
Minimalna koncentracija koja uzrokuje nadražaj na kašljanje	30
Koncentracija opasna po život, čak i nakon kratkotrajnog udisanja ($\frac{1}{2}$...1 sat)	40...60
Koncentracija u kojoj poslije nekoliko jačih udisaja nastaju kobne posljedice	1 000

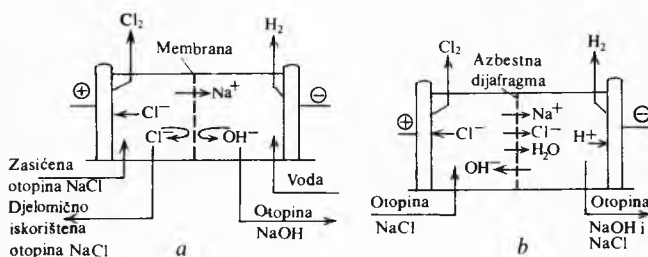
Tehnika proizvodnje klora

U proizvodnji klora danas dominiraju procesi elektrolize alkalijskih klorida. Ipak, u svijetu sve više raste zanimanje za rekuperaciju klora iz otpadnog klorovodika od kloriranja.

To je posljedica sve veće potrošnje klora za kloriranje različitih organskih spojeva (reakcije supstitucije vodika klorom) pri čemu se 50% upotrijebljenog klora veže u klorovodik, a i za neke druge važne industrijske procese u kojima se sav upotrijebljeni klor konvertira u klorovodik. Zbog toga količine tog spoja znatno prelaze potrebe za kloridnom kiselinom.

Klorovodik se može na različite načine uspješno oksidirati do elementarnog klora: npr. elektrolizom kloridne kiseline koncentracije ~24%, katalitičkom oksidacijom klorovodika (modificiranim Deaconovim postupkom) ili tzv. Kel-klor postupkom (oksidacijom klorovodika oksidima dušika u sulfatno kiselom mediju).

Osim toga, za proizvodnju klora imaju stanovito značenje i neki kemijski procesi dobivanja iz drugih sirovina, npr. zlatotopke, različitih klorida i dušične kiseline ili/i oksida dušika, klorida i zraka.



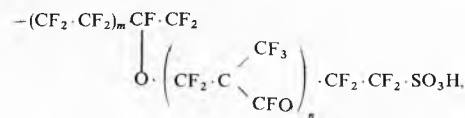
Sl. 2. Principi elektrolize alkalijskih klorida s membranom (a) i s dijafragmom (b)

U posljednje se vrijeme intenzivno radi na uvođenju novoga elektrolitskog postupka za dobivanje klora, tzv. membranskog postupka. Bitna je u tom postupku visoko selektivna semipermabilna membrana koja nosi negativni naboj i zbog toga propušta samo kation (sl. 2). Otopina se elektrolita (alkalijskog klorida) u elektrokemijskom reaktoru s tom membranom nalazi samo u anodnom prostoru. I na njegovoj se anodi oslobađa klor. U njegov katodni prostor dolazi čista voda. Na njegovoj se katodi također oslobađa vodik, a zaostaju ioni OH^- . Kationi alkalijskog metala prelaze kroz membranu u katodni prostor gdje vežu oslobođene ione OH^- , pa time nastaje otopina alkalijskog hidroksida. Tim se postupkom rješavaju bitni nedostaci postupaka elektrolize alkalijskih klorida dijafragmom (jer

se dobiva čista lužina) i postupaka sa živom (jer nema zagađivanja živom), ali za sada on ima i neke nedostatke.

Zbog prednosti elektrolize alkalijskih klorida, koje su slijedile iz ideje o takvoj membrani, već je početkom pedesetih godina bilo pokušaja da se ona napravi. Prva je takva membrana napravljena od sulfoniranog polistirena, ali je imala malu stabilnost (nije bila otporna koliko je to trebalo na klor, otopine hipoklorita, natrij-klorida i lužine).

Tvrtka je Du Pont 1971. patentirala novu membranu od kopolimera tetrafluor-etilena i vinil sulfonilfluorida na mreži od teflonskih vlakana, nazvanu Nafion. Kemijska je struktura Nafiona



gdje je $m = 5...12$, a $n = 1...3$.

Prvobitne su nafionske membrane dosta odstupale od idealiziranog modela. Propuštale su dosta iona OH^- u anodni prostor, gdje su oni izgubljeni za proizvodnju. To je povećavalo utrošak energije. Tako npr. membranska ćelija Hooker MX troši 2800 kWh/t klora, a ćelije s dijafragmom samo 2500 kWh/t. Zbog toga se u laboratorijima mnogih kompanija (npr. Du Pont, Diamond Shamrock, Hooker Electrochemical i neke japanske) traže metode za sprečavanje migracije iona OH^- . U tome već ima uspjeha. Tako je tvrtka Hooker Electrochemical izgradila postrojenje s membranskim ćelijama kapaciteta 45 t/dan Cl_2 koje uspješno radi od 1975, a tvrtka Diamond Shamrock industrijsko postrojenje u kojem upotrebljava vlastitu modifikaciju Du Pontove nafionske membrane. Rezultati su pokusnog postrojenja tvrtke Diamond Shamrock pokazali da se iz membranskih ćelija direktno dobiva lužina visoke koncentracije uz visoko iskorištenje struje. U Japanu je tvrtka Asahi Chemical već instalirala postrojenje kapaciteta 40 000 t NaOH godišnje s nafionskim membranama u ćelijama. S vlastitim fluoriranim membranama to je poduzeće, zajedno s Asahi Glass, u pokusnom pogonu postiglo iskorištenje struje od 92% i koncentraciju lužine 40...41%.

Prema tim primjerima izgleda da je razvoj membranskih ćelija prešao fazu početnih teškoća i da su one danas sposobne za konkurenciju drugim postupcima elektrokemijskog dobivanja klora.

Elementarni klor dobiven bilo kojim od navedenih postupaka mora se dalje doradivati. Ta dorada uvijek obuhvaća hlađenje i sušenje. Ako se klor ne troši na mjestu proizvodnje, njegova dorada obuhvaća i ukapljivanje i uz to potrebne operacije manipulacije i transporta tekućeg klora.

S. Lipanović

Rekuperacija klora iz otpadnog klorovodika elektrolizom u posljednje se vrijeme (počevši od 1964. u SR Njemačkoj) sve više uvodi u industriju razvijenih zemalja, jer u usporedbi s kemijskim procesima za tu rekuperaciju ima mnoge prednosti. Uz istodobnu proizvodnju čistog vodika, što je posebno važno tamo gdje vlada potražnja takva proizvoda, postrojenja za tu elektrolizu zauzimaju razmjerno malen prostor, vrlo su fleksibilna (mogu bez smetnji funkcionirati u granicama od 20...100% nominalnog kapaciteta), jednostavna su, troše malo energije, proizvodi su im vrlo čisti i vrlo su rentabilna i pri niskom iskorištenju kapaciteta.

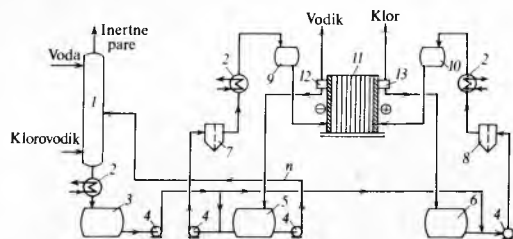
Pod tehničkim uvjetima tog procesa (od koncentracije klorovodika ~15% i 70 °C do koncentracije klorovodika od 25% i 100 °C, iznad koje je koncentracije napon para klorovodika previsok za pogon) napon je razlaganja kloridne kiseline 1,16 V, odnosno 1,0 V. Pri tome nema razvijanja kisika na anodi ni njime uzrokovane korozije grafitu kao pri elektrolizi alkalijskih klorida. Malo se izlučenog klora otapa u elektrolitu i difundira kroz dijafragmu, pa dijelom reducira u Cl^- na katodi, a dijelom dospijeva u vodik. Taj proces smanjuje iskorištenje struje za 2...3%.

Prenapon vodika na grafitu koji uzrokuje povećanje ćelijskog napona, pri gustoći struje od ~4 A/m², može se smanjiti za ~300 mV malim količinama spojeva metala platinske skupine. Vodljivost je elektrolita maksimalna pri koncentraciji klorovodika od 18,5%. Povećava se s temperaturom. Međutim, da se izbjegnu problemi korozije, proces se obično vodi na 75...90 °C.

Elektrokemijski su reaktori za taj proces od 30...45 ćelija formiranih elektrodama, od kojih su krajnje monopolarne, a ostale bipolarne, na razmaku od ~6 mm. Elektrode su od grafitnih ploča ugrađenih u okvire od plastične mase. Na objema su stranama ploča okomiti raspori za olakšanje odvođenja plinova, a u okvirima kanali za dotjecanje i otjecanje elektrolita i odvođenje proizvoda. Ti su kanali spojeni s katodnim, odnosno anodnim prostorom. Klor se odvodi s anolitom, vodik s katolitom, pa se prihvaćaju u odvojene komore izvan ćelija. Među pločama su dijafragme od pletiva od termostabilnog PVC. Sklop je elektroda i dijafragmi tih aparata složen na principu filter-preša. Čelne su ploče, kojima je sklop (opružno) stegnut, čelične, a sa strane u kontaktu sa sklopom elektroda obložene su gumom. Na njihovoj su vanjskoj strani otvori za dovode

struje spojene s priključnim izdancima monopolarnih elektroda izoliranim brtvenicama.

Proces rekuperacije klora iz otpadnog klorovodika elektrolizom (sl. 3) obuhvaća adijabatsku apsorpciju plinovitog klorovodika iz para od kloriranja vodom. Time se dobivena vruća kloridna kiselina (sa ~30% HCl) hladi, pa razvodi u zasebne krugove cirkulacije katolita i anolita, već prema potrebi održavanja koncentracije klorovodika u njima. Svaki se od tih krugova sastoji od prihvatne posude, crpke, filtra, izmjenjivača topline (za grijanje pri puštanju u pogon, hlađenje u ustaljenom pogonu), posude za hranjenje elektrolizera i separatora vodik od katolita, odnosno klora od anolita, smještenih na elektrolizeru. U krugu se katolita održava režim koncentracije klorovodika tako da je na ulazu u elektrolizer 21...23%, a u krugu anolita tako da je na ulazu u elektrolizer 23...25%.



Sl. 3. Shema procesa jedne rekuperacije klora iz otpadnog klorovodika elektrolizom kloridne kiseline. 1 kolona za apsorpciju, 2 izmjenjivači topline, 3 posuda za koncentriranu kloridnu kiselinu, 4 crpke, 5 i 6 prihvatne posude za katolit i anolit, 7 i 8 filteri za katolit i anolit, 9 i 10 posude za hranjenje elektrolizera katolitom i anolitom, 11 elektrolizer, 12 i 13 separatori vodika od katolita, odnosno klora od anolita

Proizvodi te elektrolize sadrže vodenu paru i klorovodik u količinama koje odgovaraju koncentracijama zasićenja tih para pod uvjetima rada elektrolizera. Zbog toga se hlade. Time se dobiva kondenzat od razrijeđene kloridne kiseline (sa 8...12% HCl). Ostaci klorovodika i klor isperu se iz vodika otopinom natrij-hidroksida. Time se dobiva proizvod sa 99,9% vodika. Klor se suši sumpornom kiselinom. S dijafragmama u dobrom stanju time se dobiva proizvod jednake čistoće.

Rekuperacija klora iz otpadnog klorovodika oksidacijom danas obuhvaća nekoliko katalitičkih postupaka, među kojima su važniji postupci Shell i Kel, te nekoliko nekatalitičkih. U katalitičkim se postupcima te rekuperacije za oksidante upotrebljavaju zrak ili čisti kisik, a u nekatalitičkim obično nitrarna (dušična) kiselina, ali dolaze u obzir i drugi, kao sumpor(VI)-oksid, vodik-peroksid, dušik(IV)-oksid.

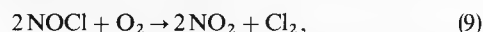
U *Shell-postupku* reakcija se izvodi u reaktoru sa slojem katalizatora fluidiziranom u stehiometrijskoj smjesi klorovodika i zraka na 365 °C, pod 0,1...0,2 MPa. Katalizator je od smjese bakar(II)-klorida i klorida rijetkih zemalja (skandija, itrija, cirkona, torija, urana) na silikatnom nosiocu. Konverzija je ~75%. Iz smjese se plinova koji se izvode iz tog reaktora ukupljuje glavni dio vodene pare, a klorovodik ispere razrijeđenom kloridnom kiselinom, pa recirkulira u proces. Ostatak se smjese također suši sumpornom kiselinom. Nakon toga ona sadrži ~48% klora. Ostatak čine dušik (također ~48%) i kisik (~4%). Klor se izdvaja iz te smjese apsorpcijom nekim selektivnim otapalom, npr. disumpor-dikloridom, pa se desorbira iz te smjese. Ukupljivanjem se desorbiranog klora može dobiti proizvod sa 99,95% Cl.

U *Kel-postupku* (tvrtke M. W. Kellogg Co., sl. 4) klorovodik se oksidira kisikom s pomoću otopine nitrozilsulfatne (nitrozil-sumporne) kiseline (NOHSO₄) u sulfatnoj (sumpornoj) kiselini, koja djeluje kao katalitički medij. Nakon što je u gornjem reaktoru (apsorberu oksidatoru) razrijeđena toliko da sadrži ~20% vode, ta se otopina dovodi donjem reaktoru (striperu) s vrha, pa se ona u njemu giblje kroz gornji sloj punjenja prema dolje. Nasuprot joj se giblje klorovodik, koji pri tome razlaže nitrozilsumpornu kiselinu na nitrozil-klorid i sumpornu kiselinu:



Kisik se uvodi u striper ispod donjeg sloja pakovanja, pa struji nasuprot sulfatnoj kiselini i pri tome istjeruje iz nje otopljeni klorovodik.

Smjesa plinova stripera (klorovodik, kisik, nitrozil-klorid, vodena para) vodi se u sljedeći reaktor (oksidator), gdje se na povišenoj temperaturi nitrozil-klorid nastao reakcijom (8) oksidira kisikom reakcijom:



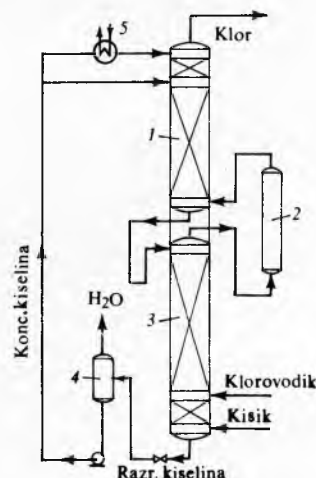
a glavni dio klorovodika time nastalim dušik(IV)-oksidom reakcijom:



Iz oksidatora se smjesa proizvoda reakcija (9) i (10) vodi u apsorber oksidator, gdje se završava reakcija (10), a njome nastali dušik(II)-oksid, te dušik(IV)-oksid i nitrozil-klorid, koji su preostali od tih reakcija, reagiraju s koncentriranom sulfatnom kiselinom. Time se regenerira nitrozilsulfatna kiselina:



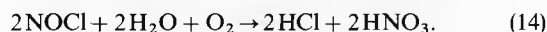
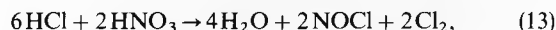
Osim toga koncentrirana sulfatna kiselina apsorbira vodu nastalu reakcijom (9) razrjeđujući se na koncentraciju pri kojoj djeluje u striperu. Recirkulira se u proces nakon što se koncentrira u vakuumskom isparivaču. Klor koji se dobiva sadrži ~2% klorovodika, što uglavnom potječe od reakcije (12) i ~10% neiskorištenog kisika, koji se izdvaja pri ukupljivanju.



Sl. 4. Shema Kel-procesa. 1 apsorber-oksidator, 2 oksidator, 3 striper, 4 vakuumski isparivač, 5 hladnjak

Nedostatak je Kel-postupka što zahtijeva skupe materijale za konstrukciju aparature, dovoljno otporne na koroziju vrlo agresivnim medijima koji se njime prerađuju. Prednosti su mu što se njime zajedno mogu prerađivati otpadni plinovi od različitih procesa kloriranja i što je (navodno) rentabilan i u regeneraciji razmjerno malih količina klora.

Ostali postupci za proizvodnju klora. Dobivanje se klora iz zlatotopke zasniva na njenom oksidacijskom djelovanju reakcijama



Nedostaci su procesa na bazi tih reakcija poteškoće u čišćenju klora od nitroznih plinova u klorovodiku i u koncentriranju razmjerno velikih količina razrijeđene kloridne kiseline koje se dobivaju paralelno.

Od klorida se za proizvodnju klora najviše upotrebljava kalij-klorid. Obično se to zasniva na reakciji



Jedna je od prednosti takvih postupaka što se njima uz klor proizvode još i nitrati, koje je lakše prodati nego hidrokside dobivene elektrolizom alkalijskih klorida. (Obično se ne mogu

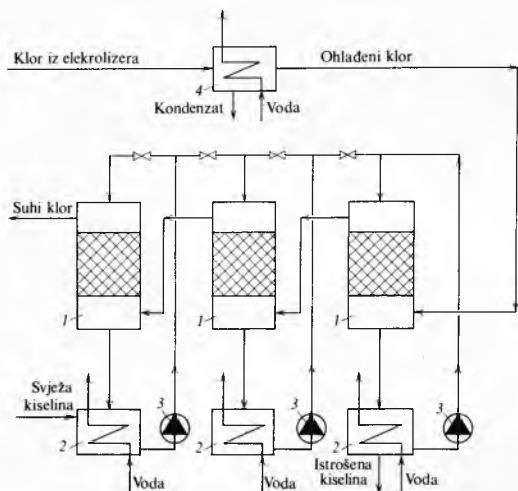
prodati, ili barem ne lako, sve količine hidroksida proizvedenih elektrolizom alkalijskih klorida kapacitiranom za proizvodnju potrebnog klor).

Ž. Viličić

Hlađenje i sušenje klor. Klor dobiven elektrolizom ima temperaturu od 70...80 °C i zasićen je parom. Veliki se dio pare uklanja iz plinovitog klor hlađenjem.

Za hlađenje klor obično se upotrebljava hladnjak od titana. (Titan je otporan prema vlažnom plinovitom kloru.) Kondenzat je od tog hlađenja uvijek preporučljivo vraćati u proces, a kad potječe od klor proizvedenog ćelijama sa živinom katodom, to je nužno, jer tada sadrži tragove žive.

Ponekad se plinoviti klor direktno hladi pranjem vodom u tornjevima. Prednost je tog postupka što se na taj način klor još i čisti od drugih primjesa (npr. tragova gume, grafit, NaCl). Međutim, direktno se hlađenje klor rjeđe upotrebljava jer zahtijeva složeniju aparaturu, a klor se donekle čisti i u tornjevima za sušenje sulfatnom kiselinom.



Sl. 5. Shema hlađenja i sušenja klor. 1 toranj za sušenje klor, ispunjen Raschigovim prstenovima, 2 hladnjak sulfatne kiseline, 3 pumpa sulfatne kiseline, 4 hladnjak klor

Ohlađeni se plinoviti klor (temperatura mu je 20...30 °C) redovito suši u bateriji od, obično, tri tornja poredana u seriju (sl. 5). Oni mogu biti različite izvedbe (npr. s podovima, sa zvonima, bez podova, a napunjeni Raschigovim prstenima, Berlovim sedlima). Smješteni su na usisnoj strani kompresora za klor, pa rade s vrlo malim vakuumom (nekoliko stotina Pa). Vlažni klor ulazi u toranj pri dnu na jednom kraju baterije i penje se prema vrhu. Na isti se način vodi kroz ostale tornjeve. S vrhova se tornjeva preko prokapskih tijela (ili podova) slijeva koncentrirana sulfatna kiselina. Iz tornjeva sulfatna kiselina dospijeva u prihvatne rezervoare, odakle je pumpe ponovno podižu na vrhove tornjeva.

Dehidratacijsko je djelovanje sulfatne kiseline uglavnom posljedica hidratacije iona H^+ prvog stupnja ionizacije. Hidratacija drugog stupnja ionizacije i hidratacija aniona znatno manje utječu na dehidratacijsku moć sulfatne kiseline. Kad su svi ioni H^+ hidratirani, sulfatna kiselina gubi dehidratacijsko djelovanje, premda je još uvijek znatno koncentrirana (~70%).

Kako je hidratacija iona H^+ veoma egzoterman proces, prije nego se vrati u proces potrebno je hladiti sulfatnu kiselinu. Za to služe hladnjaci koji se mogu i ugraditi u prihvatne rezervoare.

Na taj način osušeni klor sadrži još samo $30 \cdot 10^{-6}$... $40 \cdot 10^{-6}$ volumnih postotaka vodene pare, pa je spreman za upotrebu, odnosno ukapljivanje. Za sušenje se troši ~12 kg koncentrirane sulfatne kiseline po toni klor. Otpadna se kiselina može upotrijebiti za neku drugu svrhu nakon što se deklorira. Ako za to nema potrebe na mjestu proizvodnje klor, niti se može prodati, mora se prije ispuštanja u kanal neutralizirati vapnom.

Ukapljivanje klor. Da bi se mogao racionalno transportirati, klor koji je namijenjen potrošnji daleko od lokacije proizvodnje mora se ukapljiti. Režimi uvjeta industrijskog ukapljiva-

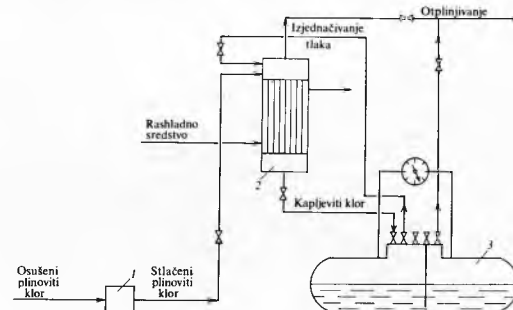
vanja klor variraju od ~-40 °C i običnog tlaka do običnih temperatura i ~2 MPa. Međutim, zbog toga što sadrži dosta drugih plinova, uglavnom vodika, kisika, dušika i ugljik(IV)-oksida, koji se ne mogu ukapljiti pod tim uvjetima, a niti se to smije dopustiti, tim se postupcima obično ukapluje 95...98% osušenog klor. Ostatak se mora izvoditi iz sustava za ukapljivanje da bi se uklonile te primjese. (To se naziva otplinjivanjem.)

Vodik u kloru potječe od sekundarnih reakcija vodika oslobođenog na katodi. Pri dobro vođenoj elektrolizi volumna mu koncentracija u kloru varira od 0,2...0,6%. Inače ona može narasti i do 3%, pa i više. Kad dosegne 5%, rizik je od eksplozije velik.

Kisik i dušik u kloru potječu od zraka usisanog u sustav za sušenje, jer taj radi pod sniženim tlakom, a na aparaturi je mnoštvo mjesta na kojima postoji mogućnost za to. Već prema stanju postrojenja i brižljivosti zaposlenog osoblja, količina zraka u osušenom kloru varira unutar 0,1...5%, pa i više.

Znatnije količine ugljik(IV)-oksida dospijevaju u klor samo kad se proizvodi ćelijama s grafitnim anodama. Tada je proizvod anodne oksidacije grafit, a volumna mu je koncentracija u kloru obično unutar 0,1...0,3%. Kad se klor proizvodi suvremenim ćelijama s metalnim anodama, nema te pojave.

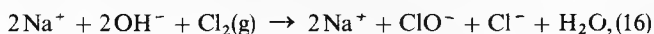
Najčešće se klor ukapluje pomoću rotacijskih kompresora sa zapornom kapljevinom (za to služi sulfatna kiselina, koja istodobno djeluje kao mazivo), koji ga tlače na 0,1...0,3 MPa i hlađenja otopinom kalcij-klorida na -40 °C (sl. 6). Neukapljeni se plinovi izvode iz sustava s glave kondenzatora. U taj je odvod obično ugrađen analizator za stalnu registraciju koncentracije vodika u otpadnom plinu. To je potrebno da se može uočiti približavanje koncentracije vodika granici eksplozivnosti, kad se to mora spriječiti razrjeđivanjem plina suhim zrakom. Ukapljeni se klor prihvaća u rezervoare koji su položeni na vage (zbog toga se oni nazivaju klornim vagama), ili u rezervoare s drugim uređajima za bilanciranje proizvodnje (mjerjenje iscrpka ukapljivanja).



Sl. 6. Shema uređaja za ukapljivanje klor. 1 kompresor za klor, 2 ukapljivač klor, 3 klorna vaga

Obično je kondenzator cijevnog tipa (s klorom u cijevima, rashladnim sredstvom među njima). Za rashladno sredstvo upotrebljavaju se i ukapljeni freoni. U postupcima ukapljivanja klor pod višim tlakovima za rashladno se sredstvo može upotrijebiti i voda. U velikoj su proizvodnji klor (od 200 t/d dalje) ekonomični i centrifugalni kompresori, pa se sve više teži njihovoj upotrebi.

Otpadni je plin ukapljivanja klor opasan kontaminant okoline, pa se ne smije ispuštati. Najčešće se apsorbira u otopini natrij-hidroksida. Pri tome se odvija reakcija



kojom nastaje otopina natrij-klorida i natrij-hipoklorita.

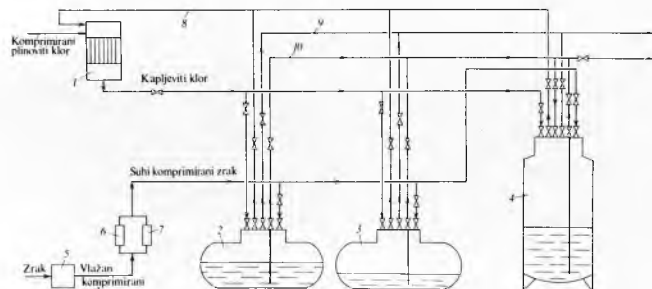
Osim otpadnog klor od ukapljivanja za proizvodnju natrij-hipoklorita, upotrebljava se još i otpadni klor od dekloriranja otopine soli koja se izvodi iz elektrolizera, klor iz elektrolizera pri njihovu puštanju u pogon nakon nekog zastoja, odušni klor iz rezervoara i od punjenja ambalaže. Ukupna je količina svega toga otpadnog klor 5...10% od proizvedenog elektrolizom. U malim pogonima apsorpcija tog klor otopinom natrij-hidroksida ne čini velike poteškoće. U vrlo velikim pogonima njegova količina može biti znatno veća od količine koja odgovara potražnji hipoklorita. Tada se nastoji rekuperirati otpadni klor apsorpcijom u vodi ili ugljik-tetrakloridu i desorpcijom iz tih otopina. Time se dobiva čisti klor koji se ponovo ukapluje. Postoji i mogućnost da se otpadni klor apsorbira u otopini soli kojom se hrane elektrolizeri. Općenito proizvođači klor nastoje što više smanjiti proizvodnju hipoklorita.

Otpadni se klor skuplja s izvorišta u pogonu i transportira do dna apsorpcijskog tornja napunjenog prokapnim tijelima. U njima se protustrujno kloru slijeva otopina natrij-hidroksida s ulaznom koncentracijom ~220 g/l. Ta otopina (odnosno apsorbat) cirkulira kroz toranj, prihvatni rezervoar i hladnjak pomoću pumpe. Hladnjak joj održava temperaturu na ~30 °C. (Na višim temperaturama hipoklorit bi postupno prelazio u klorat.) ApSORPCIJA se otpadnog klora otopinom natrij-hidroksida vodi tako da na kraju u njoj zaostane još 5...10 g/l natrij-hidroksida, jer je hipoklorit postojan samo u alkalnom mediju. Otpadni se plinovi nakon apsorpcije klora ispuštaju u atmosferu.

Manipulacija i transport kapljevito klora

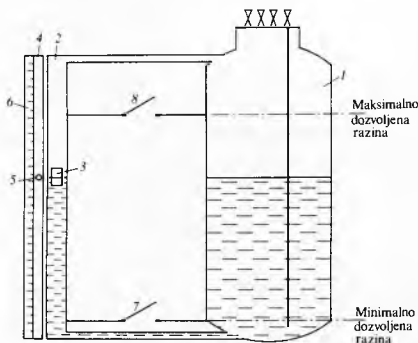
Manipulacija tekućim klorom obuhvaća operacije pretakanja iz jedne klorne vage u drugu ili u otpremne posude (transportne rezervoare, čelične boce). Skoro se sve te operacije obavljaju pomoću suhog komprimiranog zraka. Taj se zrak dobiva aparaturom kojoj su najvažniji dijelovi kompresori i, obično, dva sušionika napunjena silikagelom za naizmjenični pogon i regeneraciju.

Aparatura je za manipulaciju kapljevitim klorom unutar pogona (sl. 7) spregnuta s kondenzatorom klora vodovima za izjednačivanje tlaka. Glavni su joj dijelovi uređaji za prihvata klora.



Sl. 7. Shema manipulacije kapljevitim klorom u pogonu. 1 kondenzator klora, 2 i 3 klorne vage, 4 skladišni rezervoar, 5 kompresor, 6 i 7 sušionici zraka, 8 cijevni vod za izjednačivanje tlaka, 9 za otplinjivanje, 10 za transport klora u potrošnju

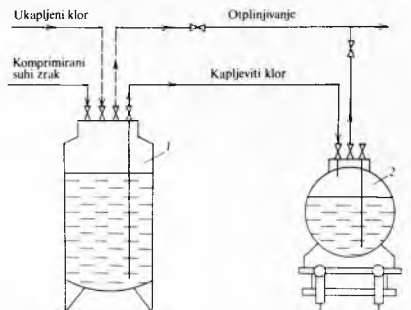
Donedavna su se za to redovno upotrebljavale dvije klorne vage i jedan skladišni rezervoar. Napunjena se vaga praznila pomoću komprimiranog zraka, a za to se vrijeme druga vaga punila tekućim klorom. Zatim se postupak ponavljao. U posljednje je vrijeme primjena magnetskih pokazivača razine kapljevito klora omogućila pogon manipulacije klorom bez klorinih vaga. Njihovu su funkciju direktno preuzeli skladišni spremnici opskrbljeni magnetskim pokazivačima (sl. 8). Kapljivi klor dopijeva iz kondenzatora u skladišni rezervoar, odnosno u klorne vage, slobodnim padom.



Sl. 8. Magnetski pokazivač razine tekućeg klora. 1 spremnik tekućeg klora, 2 cijev od nerđajućeg nemagnetnog čelika, 3 magnetski plovak, 4 prozirna cijev, ispunjena tekućinom iste gustoće kao i kuglica, 5 kuglica s magnetom, 6 baždarna skala, 7 i 8 sklopke uređaja za zvučnu i svjetlosnu signalizaciju minimuma i maksimuma punjenja, aktivirane magnetskim plovkom u poziciji minimuma i maksimuma razine

Ako se sav kapljivi klor ne troši na mjestu proizvodnje, višak se (robni klor) transportira do potrošača. Za to služe boce (za 50...200 kg klora), bačve (obično za 1 t klora) i cisterne (za 15...45 t klora). Cisterne mogu biti vagonске ili kamionske. Punjenje se cisterni i bačava razlikuje od punjenja boca složenijim razvodom fluida (za tekući i plinoviti klor). Boce imaju samo jedan ventil.

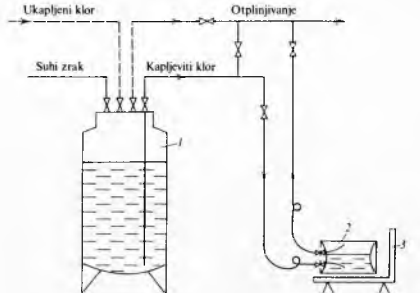
Cisterne se pune (sl. 9) pod utjecajem razlike tlakova u spremniku kapljevito klora i cisterni. Da se tlak u cisterni ne bi izjednačio s tlakom u rezervoaru, povremeno se otvara ventil za plinoviti klor na cisterni (otplinjavanje u uređaj za apsorpciju u hipoklorit). Kad se cisterna napuni, također se mora otplinuti dovod kapljevito klora.



Sl. 9. Utovar tekućeg klora u vagonsku cisternu. 1 spremnik tekućeg klora, vagonska cisterna

Cisterne nemaju magnetskog pokazivača razine. Pune se prema općem principu za transport klora: maksimalno 1 kg kapljevito klora na 0,8 l volumena posude. To se kontrolira promatranjem rasta mase klora u cisterni na kolnoj vagi do maksimuma određenog volumena cisterne, koji mora biti poznat, kada se mora prekinuti punjenje.

Da se zaštiti od direktnog Sunčeva zračenja za vrijeme transporta, cisterne moraju biti toplinski izolirane. Ta je izolacija limeni pokrov iznad gornje polovice cisterne, udaljen od njene stijenke ~50 mm. Cisterna ima samo jedan otvor koji se nalazi na vrhu, a zatvoren je debelim metalnim poklopcem učvršćenim vijcima. Na tom su poklopcu ventili; dva za kapljivi klor na uzdužnoj i dva za plinoviti klor na poprečnoj osi cisterne. Cisterna mora biti napravljena prema općim propisima za spremnike kapljevito klora i Pravilniku o prevozu opasne robe željeznicama u unutrašnjem i međunarodnom saobraćaju (Beograd, 1968). Cisterne se kod potrošača obično prazne u spremnike kapljevito klora na način sličan punjenju.



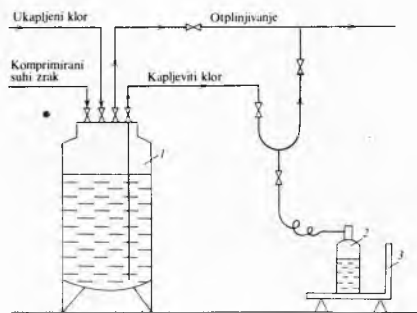
Sl. 10. Punjenje bačve kapljevitim klorom. 1 spremnik kapljevito klora, 2 bačva, 3 vaga

Bačve za kapljivi klor također moraju biti napravljene od čeličnog lima prema navedenim propisima. One imaju dva obruča za kotrljanje. Blizu središta jednog njihova dna nalaze se kapom zaštićeni ventili za kapljivi i plinoviti klor. Na svaki se ventil u bačvi nastavlja po jedna savijena cijev koja seže gotovo do plašta na suprotnim stranama bačve. Pri punjenju (sl. 10) ventili stoje jedan iznad drugoga. Na donji ventil ulazi tekući klor, a kroz gornji se ventil stalno otplinjuje da bi tlak u spremniku za sve vrijeme punjenja bio veći nego u bačvi. Kraj se punjenja bačve određuje vaganjem.

Bačve se transportiraju zatvorenim vagonima. Kod većih potrošača klor se iz bačava pretače u spremnik kapljevito klora također pomoću suhog komprimiranog zraka. Kod manjih se potrošača uvijek, a ponekad i kod većih, bačve direktno spajaju s mjestom potrošnje. Potrošač koji troši klor direktno iz bačve priključuje se na gornji ventil kad mu je potreban plinoviti, a na donji kad mu je potreban kapljivi klor.

Direktna je upotreba klora iz bačava često vrlo riskantna. Tako, kad se kloriraju organske kapljevine klorom direktno iz bačve, i nepažnjom, kad je skoro ispražnjena, tlak u bačvi toliko padne da ta kapljevina prođe u bačvu, može pri ponovnom punjenju bačve kapljeviti klor žestoko reagirati s kapljevnom i time oslobođena toplina uzrokovati eksploziju. Da se to spriječi, mora se između bačve i mjesta potrošnje ugraditi zapor koji sprečava prodor tekućine u bačvu. Da se to ipak ne bi dogodilo i da se još više osigura od nesreće, pri ponovnom punjenju treba vaganjem ispitati da li masa prazne bačve odgovara na njoj deklariranoj tiri. Može se dogoditi i da je u bačvi premalo tekućine da joj se prisutnost može utvrditi vaganjem. Da se i u tom slučaju izbjegne nesreća, punilac mora na vrijeme provjeriti da se bačva pri punjenju ne grije.

Zbog male mase koju mogu primiti, *boce* najmanje služe za transport kapljevito klora. Šalju se redovito sitnim potrošačima i obično se direktno priključuju. Zbog toga pri njihovu ponovnom punjenju vladaju iste opasnosti kao i pri ponovnom punjenju bačava.



Sl. 11. Punjenje boce tekućim klorom. 1 spremnik tekućeg klora, 2 boca, 3 vaga

Ventil na glavi boce služi za punjenje (sl. 11) i za otplinjivanje te za istjecanje klora (kako plinovitog tako i tekućeg). Osim za vrijeme punjenja i pražnjenja, ventil uvijek mora biti zaštićen pokrovnom kapom. Za vrijeme punjenja boce ventil je na cjevovodu za otplinjivanje zatvoren. Nakon što se djelomično napuni, u boci počinje rasti tlak. Tada se obustavi punjenje. Zatvori se ventil dovoda klora, a otvori ventil za otplinjivanje i ostavi otvorenim dok se tlak u boci ne smanji. Te se operacije ponavljaju sve dok se boca sasvim ne napuni. Plinoviti se klor istače iz uspravljene, a kapljeviti iz boce okrenute naopako, na naročitom nosaču, pod kutom od 60°.

Propisi o klornim posudama. Svi spremnici za kapljeviti klor, uključujući i transportne posude, moraju biti izrađeni prema Pravilniku o tehničkim propisima za izradu i upotrebu pokretnih i zatvorenih sudova za komprimirane, tekuće i pod pritiskom zatvorene sudove. Osim toga svi se ti spremnici obvezno moraju pregledati prije i svake dvije godine za vrijeme upotrebe. Pregledava ih inspektor parnih kotlova. To obuhvaća: vanjski i unutrašnji pregled, ispitivanje na hidraulični pritisak (najmanje 2,2 MPa), kontrolu neto-mase (za pokretne spremnike) i kontrolu dokumentacije. Nakon pregleda Inspektorat parnih kotlova daje odobrenje za upotrebu spremnika (certifikat). U certifikat se unose i svi podaci o pregledu.

Osim toga, potrebno je da su radnici u manipulaciji klorom dovoljno izučeni za taj posao i da savjesno primjenjuju propise o tome.

Zaštita okoline u proizvodnji i potrošnji klora. U normalnim uvjetima proizvodnje, sušenja, ukapljivanja, manipulacije, skladištenja i transporta, tj. uz brižljivu kontrolu, kontinuitet i dobro održavanje pogona, klor i drugi proizvodi i otpaci od njegova dobivanja ne mogu dospjeti u okolinu. Inače, zagađivanje je okoline tim tvarima lako moguće. Glavne među njima jesu: kapljeviti i plinoviti klor, kiseline, lužine i soli, otpadni talozi i živa.

Mogućnost da klor zagađi atmosferu pojavljuje se pri iznenadnom prekidu napajanja elektroenergijom, pri povećanju sadržaja vodika u kloru, nepredviđenim kvarovima instalacija i manjkavoj kontroli i održavanju pogona.

Proboj se klora u atmosferu pri iznenadnom prekidu napajanja elektroenergijom može skoro sasvim spriječiti ako tvornica ima postrojenje za apsorpciju klora dovoljnog kapaciteta i ako

ono ima samostalni izvor elektroenergije. Tada se svi dijelovi aparature tvornice u kojima se pri prekidu napajanja struje nalazi klor priključuju na ta postrojenja.

Opasnost se od proboja klora kao posljedice eksplozije elektrolizera, uzrokovane porastom sadržaja vodika u kloru do koncentracija eksplozivne smjese, može mnogo smanjiti dobrim održavanjem kontrolno-alarmnih analizatora klora i (u postrojenjima s elektrolizerima sa živinom katodom) uređaja za cirkulaciju žive.

Dobro je održavanje postrojenja općenito najbolja preventiva od iznenadnih kvarova koji mogu uzrokovati proboj klora u atmosferu. Sljedeći je zahtjev te preventive da zaposleno osoblje bude dobro izučeno za djelotvornu intervenciju pri takvim kvarovima, kad se oni pojave usprkos svoj pažnji. Najčešće se proboj klora može spriječiti tako da se rupa iz koje istječe začepe olovom i, preko toga, slojem armirane gume, pa se čvrsto veže žicom.

Osim neutralizacije otpadne sulfatne kiseline vapnom potrebna je za zaštitu okoline od kiselih i lužnatih kontaminanata pri proizvodnji klora još i pažnja da se slučajno ne ispusti hipokloritna lužina.

Glavni otpadni talozi u proizvodnji klora potječu od čišćenja otopine soli, od procesa u elektrolitu za vrijeme elektrolize i od trošenja grafitnih elektroda. Svi su oni netopljivi u vodi, pa se, kad se klor ne proizvodi elektrolizerima sa živinom katodom, smiju odlagati na otvorenom bez opasnosti po okolinu. Inače se prije toga mora iz njih odestilirati živa. Osim toga, pri upotrebi elektrolizera sa živinom katodom mora se spriječiti dospijevanje spojeva žive u talog od čišćenja povratnog elektrolita nakon zasićivanja solju. Za to je potrebno taloženje ionima HS^- i odvajanje živa-sulfida iz trošenog elektrolita prije zasićivanja.

Intenzitet se zagađivanja okoline živom pri proizvodnji klora elektrolizerima sa živinom katodom ocjenjuje gubicima žive po t proizvedenom kloru. U ispravnom i dobro vođenom postrojenju oni su 200...300 g/t. Inače mogu doseći i prijeći 600 g/t. U procesu izgubljena živa dospijeva u okolinu različitim putovima. Ti se gubici mogu smanjiti na ~30...50 g/t, ali samo dosta skupim mjerama. Zbog toga, do prije desetak godina, po svojoj prilici nijedno postrojenje za proizvodnju klora živinim ćelijama nije bilo u stanju toliko smanjiti gubitke žive. Osim toga, kad bi to i bilo komercijalno ostvarljivo, učinak ne bi bio velik, jer i toliki gubici još uvijek uzrokuju jako zagađivanje okoline (npr. već pri umjerenom kapacitetu od ~100 t klora dnevno sa ~1500 kg žive godišnje).

Tablica 5

POSTOTAK KLORA PROIZVEDENOG ELEKTROLIZERIMA SA ŽIVINIM KATODAMA I DIJAFRAGMAMA U RAZVIJENIM ZEMLJAMA

Zemlja	1972		1975	
	sa živinom katodom	s dijafragmom	sa živinom katodom	s dijafragmom
Zemlje Beneluksa	80	20	80	20
SR Njemačka	89	11	80	20
Francuska	70	30	65	35
Italija	99	1	90	10
V. Britanija	90	10	90	10
Švedska	100	—	90	10
SAD	27	73	25	75
Kanada	60	40	55	45
Japan	96	4	50	50
SSSR	60	40	60	40

Te teškoće ozbiljno ugrožavaju konkurentsku sposobnost postrojenja za proizvodnju klora elektrolizerima sa živinom katodom. Što više, kako u nekim zemljama nisu dopušteni gubici žive veći od 3...10 g/t, u posljednje se vrijeme postavlja i pitanje njihova opstanka. Tako, npr., u SAD i Kanadi od 1975. nije izgrađeno ni planirano nijedno takvo postrojenje, a mnogi proizvođači klora koji su ga dosad dobivali tim postupkom pregrađuju svoja postrojenja zamjenom živinih elektrolizerima s dijafragmama ili membranama. Slične se težnje primjećuju i u mnogim drugim zemljama (tabl. 5). Još se 1972. u svijetu dobivalo 60% od ukupne proizvodnje klora elektrolizerima sa živinom katodom, a već 1975. samo 50%.

Privredno značenje klora

Kao i općenito halogeni, i klor se zbog velike kemijske aktivnosti mnogo upotrebljava u industriji. S gledišta upotrebe klor je najvažniji halogen. Razlozi su tome što se u prirodi nalazi u većim količinama, što se lakše dobiva i što je zbog primjenosti kemijske aktivnosti najčešće povoljniji za industrijske procese nego drugi halogeni. Fluor je doduše kemijski aktivniji i jače oksidacijsko sredstvo, ali se dobiva uz znatno više poteškoća, a prevelika kemijska aktivnost najčešće mu je prije nedostatak nego prednost.

Primjena klora obuhvaća dobivanje i anorganskih i organskih proizvoda. Najvažniji anorganski spojevi klora jesu klorovodik i kloridna kiselina, kloridi metala, natrij-hipoklorit. Osim toga, u anorganskoj kemijskoj industriji klor služi i za dobivanje drugih važnih proizvoda (npr. broma, joda) i za rafinaciju nekih važnih metala. Glavni organski proizvodi koji se dobivaju pomoću klora jesu otapala, plastične mase, smole i elastomeri, intermedijari za proizvodnju bojila i detergenata. Jedna je od najvažnijih primjena klora u oblasti organske industrije bijeljenje papira i celuloze. Osim toga, klor se upotrebljava i za sanitarne svrhe. Zbog privredne važnosti klora njegova potrošnja po stanovniku može poslužiti kao kriterij za ocjenu razvijenosti kemijske industrije neke zemlje ili geografskog područja (tabl. 6).

Tablica 6
SVJETSKA PROIZVODNJA KLORA (1973)

Zemlja	kt/god.	kg/stanovniku
SFRJ	44,3	2,2
SAD	9 500	45,1
SR Njemačka	2 513	41,8
Japan	3 200	29,8
SSSR	1 600	6,5
Indija	365	0,6
Afrika	70	0,2
Svijet	22 500	6,4

Prema tome jugoslavenska je kemijska industrija slabo razvijena. Do 1977. jugoslavenska se proizvodnja klora nije bitno povećala. Prema instaliranim kapacitetima mogla bi biti ~60 kt klora godišnje. Vjerojatno će se početkom osamdesetih godina ta slika jugoslavenske kemijske industrije temeljito promijeniti. Očekuje se da će dotad biti puštene u pogon elektrolize alkalnih klorida u kombinatu SODA-SO u Tuzli (35 kt godišnje) i HIP u Pančevu (90 kt godišnje), pa bi tada ukupna jugoslavenska proizvodnja klora trebala biti ~180 kt godišnje. Ako se tome doda i potrošnja uvoznog klora za etilendiklorid (1,2-dikloretan) u petrokemijskom kombinatu na Krku, potrošnja klora po stanovniku Jugoslavije trebala bi tada biti 14-15 kg godišnje. To bi kemijsku industriju Jugoslavije uvrstilo u red srednje razvijenih.

Kako vrlo velika raznovrsnost primjene klora ponajviše omogućuje razvoj kemijske industrije, tako razvijena kemijska

Tablica 7
RAZVOJ PROIZVODNJE KLORA U SAD (kt)

Godina	Proizvodnja	Godišnji porast proizvodnje (%)
1900	6	
1910	20	12,8
1920	70	13,3
1930	200	11,1
1940	670	12,9
1950	2 000	11,6
1960	4 600	8,7
1969	8 460	7,0
1974	9 830	3,0
1975	8 370	-14,9

industrija zahtijeva sve veću proizvodnju klora. Najbolje se to vidi iz razvoja proizvodnje klora u SAD (tabl. 7). I pored povremenih smanjenja (npr. 1975), tamo se proizvodnja klora prosječno udvostručavala svakog desetljeća (1975. instalirani su kapaciteti klora u SAD porasli za 7,8%). Institut za klor u SAD procjenjuje da će do 1980. kapaciteti za proizvodnju klora porasti na 42 t dnevno.

Tablica 8
SVJETSKA PROIZVODNJA KLORA (kt)

Godina	Instalirani kapaciteti	Proizvodnja	Od toga			
			Evropa	Američki kontinent	Australija i Azija	Afrika
1910	150	133,1	66,28	66,82	0	0
1920	360	288	89,8	190,1	8,1	0
1930	680	518,9	260	222,6	36,3	0
1940	2 000	1 500	706,5	622,5	169,5	1,5
1950	4 000	3 200	960	2 083,2	150,4	6,4
1960	10 210	8 400				25,2
1965	16 500*	13 614	5 497	6 612	1 453	52
1970	23 900	21 273	8 433	9 989	2 775	76
1975	30 000*	23 496	9 640	9 520	3 245	91

* Procjena

Sličnim se tempom razvija i svjetska proizvodnja klora (tabl. 8): do šezdesetih se godina više nego udvostručavala svakog desetljeća, a nakon toga je njen rast usporio. Sigurno je da će se njen rast još osjetno smanjiti u desetljeću 1975-1985. Tako bi prema navedenoj procjeni proizvodnja klora u SAD 1980. trebala biti 13,8 Mt. S pretpostavkom da će to biti ~42% svjetske proizvodnje, ukupna bi svjetska proizvodnja klora 1980. trebala biti 32...33 Mt.

Glavni su potrošači klora (tabl. 9) proizvodnja vinilklorida (kao monomera, VCM, za proizvodnju polivinilklorida, PVC) i kloriranih otapala, osobito kloroforma, trikloretilena i fluorokloruglikovodika. Međutim, u posljednje je vrijeme rast proizvodnje tih spojeva doveden u pitanje, pa treba očekivati smanjenje rasta proizvodnje klora u bliskoj budućnosti.

Tablica 9
STRUKTURA POTROŠNJE KLORA U SAD (kt)

Proizvodi koji se dobivaju pomoću klora	1930	1940	1950	1960	1975
Različiti organski spojevi (npr. diklorbuten, monoklorbenzen, neopren, klorirani pesticidi, propilenoksid, pentaklorfenol, freoni, antidetonatori)	26	181	864	2 152	3 000
PVC i vinilklorid	—	20	128	497	1 450
Otapala	22	93	423	676	1 400
Papir i celuloza	95	170	315	740	1 100
Anorganski spojevi i dobivanje metala	4	46	208	385	1 200
Obradivanje pitke i otpadnih voda	30	50	90	155	200
Ostalo	24	40	48	31	50
Ukupno	201	600	2 076	4 636	8 400

Među ostalim, očekuje se smanjivanje rasta proizvodnje klora i u vezi s najnovijim otkrićima o karcinogenom djelovanju vinilklorida, kloroforma i trikloretilena te vjerojatnošću veze između nestajanja sloja ozona i djelovanja fluoroklorovih derivata ugljikovodika (v. Fluor, Te 5, str. 506).

Izgleda da će proizvođači VCM uspjeti zadovoljiti vrlo oštre propise o maksimalnoj koncentraciji VCM u okolini lokacije proizvodnje (10 ppm), pa se neće smanjivati potrošnja klora za proizvodnju PVC. Međutim, ispitivanja su u National Cancer Institute u SAD pokazala da trikloretilen uzrokuje rak u miševa, pa se može očekivati da će to uzrokovati smanjenje proizvodnje trikloretilena i time rasta potrošnje klora. Slično se može očekivati u potrošnji klora za proizvodnju kloroforma (već je obustavljena proizvodnja kloroforma za far-

maceutsku industriju). Za sada se u SAD preporuča zabrana upotrebe fluor-kloruglikovodika za proizvodnju aerosola i ograničenje upotrebe tih spojeva za druge svrhe. Još nije sigurno da li će se prihvatiti te preporuke i, ako se prihvate, koliko će utjecati na industriju klora.

KLOROVODIK I KLORIDNA KISELINA

Čisti klorovodik (HCl) pri normalnim je uvjetima bezbojan plin oštra vonja koji se jako dimi u dodiru s vlažnim zrakom. Vodena se otopina klorovodika naziva kloridnom (solnom) kiselinom. Male količine klorovodika pronađene su u prirodi u nekim vulkanskim plinovima. Kloridna se kiselina nalazi u želučanim sokovima ljudi i životinja.

Već je oko 77. Plinije Stariji u svojoj *Naturalis historia* opisao postupak čišćenja zlata zagrijavanjem s natrij-kloridom, bakar-sulfatom ili željezo-sulfatom i glinom. Pri tome je nesumnjivo nastajao klorovodik, ali je sva pažnja bila poklonjena efektima na metalu, a nikakva plinovitim proizvodima. Slično postoje dokumenti o upotrebi zlatotopke u XIII stoljeću, ali o dobivanju klorovodika nema nikakvih podataka sve do XV stoljeća, kad se prvi put spominje dobivanje solne kiseline u jednom talijanskom zapisu. Ipak se smatra da je klorovodik prvi dobio Basilus Vantinus (također u XV stoljeću).

Industrijski se klorovodik počeo proizvoditi Leblancovim postupkom za dobivanje sode (Na_2CO_3). U početku te proizvodnje klorovodik se ispuštao u atmosferu, ali je to uskoro zabranjeno, pa je apsorpcija klorovodika postala obavezna. Time je počela komercijalna proizvodnja kloridne kiseline.

Svojstva klorovodika (tabl. 10). Klorovodik je stabilan spoj. Tek iznad 1500°C počinje opazljivo disociirati. Vrlo je topljiv u vodi (tabl. 11) i s njome stvara tri hidrata: trihidrat, $\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (talište $-24,4^\circ\text{C}$), dihidrat, $\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (talište $-17,7^\circ\text{C}$) i monohidrat, $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (talište $-15,35^\circ\text{C}$). Oni se izdvajaju iz koncentrirane kloridne kiseline na niskim temperaturama.

Tablica 10
FIZIKALNA SVOJSTVA KLOROVODIKA

Talište ($^\circ\text{C}$)	-114,22
Vrelište ($^\circ\text{C}$)	-85,05
Kritična temperatura ($^\circ\text{C}$)	51,54
Kritični tlak (MPa)	8,314
Gustoća pod kritičnim uvjetima (g/cm^3)	0,42
Latentna toplina (kJ/mol):	
taljenja (na talištu)	1,99
isparivanja (na vrelištu)	16,17
Energija disocijacije (eV/molekuli)	4,473

Tablica 11
TOPLJIVOST KLOROVODIKA U VODI
(g HCl u 100 g H_2O pod 0,1 MPa)

Temperatura $^\circ\text{C}$	0	30	40	50	60
Topljivost	82,31	67,30	64,07	59,59	56,10

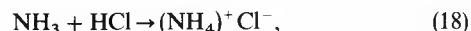
Bezvodni klorovodik općenito nije naročito aktivan. Kad je potpuno suh, na običnoj temperaturi sporo reagira čak i s metalnim oksidima. Međutim, na visokim temperaturama reagira s mnogim metalima. Pri tome nastaju kloridi i vodik, npr.



Osim toga, klorovodik reagira i s mnogim drugim spojevima. Općenito se sve te reakcije mogu klasirati u adicijske ili supstitucijske. Adicijske se reakcije klorovodika mogu dalje svrstati u reakcije kojima se ne mijenja veza $\text{H}-\text{Cl}$ i reakcije kojima se ta veza kida. Reakcijama se supstitucije ona uvijek kida.

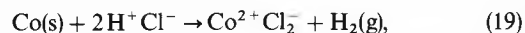
Adicijske reakcije pri kojima ta veza ostaje sačuvana nisu osobito važne. To su reakcije nastajanja aniona tipa $(\text{H}-\text{ClY})^-$, gdje je $\text{Y} = \text{Cl}^-$, Br^- ili I^- , stabiliziranih nekim velikim kationom s jednim pozitivnim nabojem, i aniona $[\text{Cl}(\text{HCl})_n]^-$ reakcijama klorovodika i nekih organskih baza.

Adicijske reakcije klorovodika kojima se kida veza $\text{H}-\text{Cl}$ znatno su rasprostranjene i znatno su važnije za tehniku. To su protolitičke reakcije s amonijakom i s mnoštvom organskih baza:

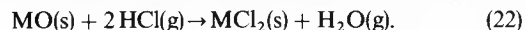
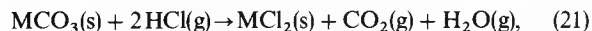
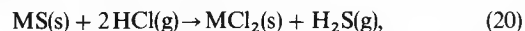


te reakcije adicije na alkene, alkine i epoksidge.

Supstitucijskim se reakcijama zamjenjuje vodik klorovodikovim molekulama metalom. To mogu biti redoks-reakcije u kojima vodik oksidira neki metal, npr.:

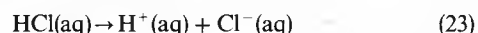


ili reakcije sa sulfidima, karbonatima, oksidima i drugim spojevima metala (M), kojima nastaju kloridi:



Plinoviti je klorovodik korozivni otrov jer je dim, koji nastaje njegovim miješanjem sa vlažnim zrakom, od sićušnih kapljica koncentrirane kloridne kiseline. Zbog toga klorovodik vrlo žestoko napada sluznicu i kožu. Udisanje većih količina plinovitog klorovodika uzrokuje teško oštećenje respiratornog trakta. Već 0,13...0,2% u zraku smrtonosno je za ljude ako se udiše više od 2...3 min. Maksimalne su koncentracije klorovodika koje može organizam izdržati 60 min unutar 0,005...0,01%. Maksimalna dopuštena koncentracija klorovodika u atmosferi pod normalnim radnim uvjetima jest 5 ppm.

Svojstva kloridne kiseline. Kloridna je kiselina vrlo jaka kiselina: konstanta je disocijacije reakcije



$\sim 10^7$ mol/l. Bezbojna je ako je čista. Tehnička je kloridna kiselina obično žuta zbog prisutnosti željeza, klora ili organskih tvari.

Približni se maseni postotni sadržaj klorovodika u kloridnoj kiselini može odrediti množenjem prvih od dviju znamenaka iza decimalnog zareza vrijednosti gustoće s brojem dva (tabl. 12). Tako se, npr., tim računom dobiva da kloridna kiselina gustoće 1,1417 sadrži 28 mas. % klorovodika, što je blizu stvarnom sadržaju (27,92 mas. %).

Klorid-ion u kloridnoj kiselini ima stupanj oksidacije -1 i ne može se dalje reducirati. To znači da klorid-ion nema nikakva oksidacijskog djelovanja i sve je djelovanje kloridne kiseline u oksidacijskoj moći njenih iona H^+ . Ta je moć relativno slaba, pa kloridna kiselina može otapati samo one metale koji imaju negativan standardni redukcijski potencijal, npr. cink, željezo, olovo, a ne može otapati npr. bakar, živu, srebro, zlato.

Tablica 12
GUSTOĆA I KONCENTRACIJA KLORIDNE KISELINE NA 15°C

Gustoća g/cm^3	Maseni %	Gustoća g/cm^3	Maseni %
1,000	0,16	1,110	21,92
1,010	2,14	1,120	23,82
1,020	4,10	1,130	25,75
1,030	6,15	1,140	27,66
1,040	8,16	1,150	29,57
1,050	10,17	1,160	31,52
1,060	12,19	1,170	33,46
1,070	14,17	1,180	35,38
1,080	16,15	1,190	37,23
1,090	18,11	1,200	39,11
1,100	20,01		

Soli se kloridne kiseline, kloridi, mogu dobiti različitim metodama. Te se metode mogu svrstati u suhe i mokre. Suhe su direktne sinteze iz elemenata, reakcije metala s klorovodikom na visokim temperaturama, kloriranje metalnih oksida (direktno elementarnim klorom, elementarnim klorom u prisutnosti ugljika, ugljik-tetrakloridom), redukcije metalnih klorida u kojima metal ima viši stupanj oksidacije (metalima tih klorida, npr.



vodikom, aluminijem) i termičko disproporcioniranje nekih klorida.

Mokre su metode dobivanja klorida otapanje metala (redoks-reakcija) ili metalnih oksida, hidroksida ili karbonata u kloridnoj kiselini, taložne reakcije i disproporcioniranje elementarnog klora u pripadnim lužinama.

Tehnika proizvodnje klorovodika

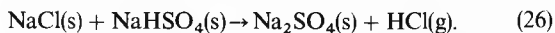
Komercijalno se danas klorovodik proizvodi tzv. sulfatnim postupkom, direktnom sintezom iz elemenata i već spomenutim kloriranjem organskih spojeva (kao sporedni proizvod), što postaje sve važnije (tabl. 13). Zapravo količine klorovodika koji se u svijetu dobiva kao sporedni proizvod kloriranjem organskih spojeva već premašuju svjetske potrebe. Prema tome s gledišta svjetske potrošnje nema potrebe da se klorovodik uopće proizvodi na drugi način. Međutim to se ipak čini u razvijenim zemljama s jakom organskom industrijom, jer se veliki dio klorovodika dobivenog kloriranjem upotrebljava za rekuperiranje klora.

Tablica 13
PROIZVODNJA KLOROVODIKA U SAD I SSSR

Godina	SAD				SSSR			
	Proizvodnja kt	Od toga %			Proizvodnja kt	Od toga %		
		Sulfatnim postupkom	Sintetom	Kao sporedni proizvod		Sulfatnim postupkom	Sintetom	Kao sporedni proizvod
1951	631	25,4	17,6	57,0	—	—	—	—
1954	725	19,6	21,3	59,1	58,1	29,2	52,5	18,3
1958	862	12,7	18,8	68,5	89,5	20,4	52,2	27,4
1960	—	5,0	15,9	79,1	102,9	18,5	47,5	34,0
1963	979	11,8	12,8	75,4	135,6	15,4	34,6	50,0
1965	1190	10,8	11,6	77,6	178,2	12,5	38,3	49,2
1967	1453	8,7	7,1	84,2	197,6	11,7	28,2	60,1
1969	1677	7,3	6,7	86,0	258,8	8,0	28,1	63,9
1970	1739	6,4	6,7	86,9	266,3	5,3	30,1	64,6

U postupke rekuperacije klora iz klorovodika ubraja se i katalitička oksidacija klorovodika kisikom u prisutnosti organskih tvari koje odmah reagiraju s nastalim klorom (oksidiranje), jer je konačni efekt, iako se time zapravo ne rekuperira klor, isti.

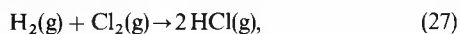
Sulfatni postupak proizvodnje klorovodika zasniva se na endotermnim reakcijama:



Prva se reakcija lako odvija već na 150 °C. Za drugu je potrebno jače grijanje (na 550–600 °C).

Upotreba je tog postupka još uvijek moguća jer se natrij-sulfat mnogo troši u proizvodnji papira i stakla. Ipak, u plasmu je natrij-sulfata industrija viskoze veliki konkurent, jer ga vrlo jeftino proizvodi kao sporedni proizvod u velikim količinama. Ako transportni troškovi za natrij-sulfat iz tvornica viskoze nisu preveliki i ako nije na raspolaganju jeftini natrij-klorid za reakcije (25) i (26), potrošači radije kupuju natrij-sulfat od tvornica viskoze. (Pobliže o sulfatnom postupku v. u članku *Natrij*.)

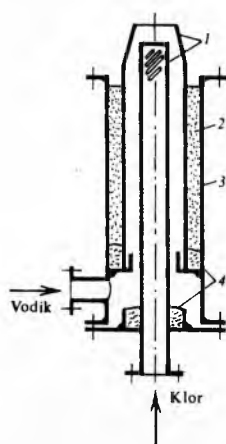
Proizvodnja klorovodika sintezom iz elemenata, koja se zasniva na reakciji spaljivanja vodika klorom:



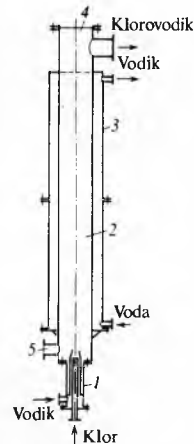
također opada u posljednjim godinama. Postupak je te sinteze načelno jednostavan i njime se dobiva vrlo čist klorovodik. Obično se provodi na mjestu proizvodnje klora i vodika elektrolizom alkalijских klorida. Pri tom oba elementa stoje na raspolaganju u stehiometrijskim količinama.

Postrojenja se za dobivanje klorovodika sintezom iz elemenata mogu ponešto razlikovati u detaljima, već prema čistoti upotrijebljenih sirovina i željenoj kvaliteti proizvoda, ali bitni su im dijelovi (plamenik, komora za izgaranje i potrebni uređaji za sigurnost i kontrolu) manje-više uvijek jednaki.

Plamenik za spaljivanje vodika klorom (sl. 12) napravljen je od dviju koncentričnih cijevi kroz koje se dovode plinovi, pa se oni mogu miješati tek na izlazu. Komora za izgaranje može biti napravljena od čeličnog plašta, iznutra obloženog opekom otpornom na koroziju, ili od vodom hlađenog grafita ili od čelika. U posljednje se vrijeme sve više upotrebljavaju čelične komore (sl. 13), jer imaju mnoge prednosti.



Sl. 12. Plamenik za spaljivanje vodika klorom. 1 kremenice cijevi, 2 izolacija od kremenog pijeska, 3 čelični plašt, 4 azbestne brtve



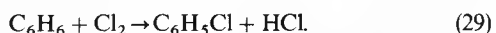
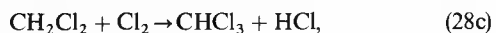
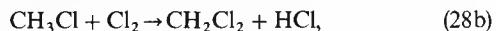
Sl. 13. Čelična komora za spaljivanje vodika klorom. 1 plamenik, 2 plamena cijev, 3 rashladni plašt, 4 poklopac, 5 otvor za paljenje

One se mogu uspješnije hladiti i omogućuju spaljivanje pod tlakom i time transport klorovodika do mjesta dalje preradbe bez posebnih strojeva za to. U tim komorama nema opasnosti od korozije ako se spaljuju suhi plinovi ili se proizvod ne hladi ispod rosišta kad se spaljuju vlažni plinovi, te ako se veže sav klor, za što je nužno spaljivanje uz višak vodika unutar 2–5%. (Inače se moraju upotrijebiti komore od grafita impregniranog tako da ne propušta plinove.)

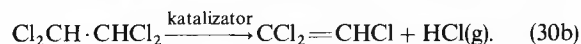
Pri puštanju u pogon aparature za spaljivanje vodik se zapali pomoćnim plamenikom u kojemu gori vodik u kisiku. Odmah se zatim postepeno dodaje klor u glavni plamenik, pa vodik dalje gori u kloru. Potrebna se višak vodika u pogonu održava automatski kontrolnim uređajima. Ti uređaji obuhvaćaju i sigurnosni uređaj za sprečavanje eksplozije smjese vodika i klora i/ili neutralizaciju štetnih posljedica eventualne eksplozije, te uređaje za sprečavanje prodora plamena u dovod vodika.

Visoka čistoća klorovodika dobivenog sintezom omogućuje njegovu direktnu upotrebu bilo u plinovitom stanju bilo kao sirovine za dobivanje kloridne kiseline.

Dobivanje klorovodika kao sporednog proizvoda. Tipične reakcije kojima se dobiva klorovodik kao sporedan jesu kloriranje metana i benzena:

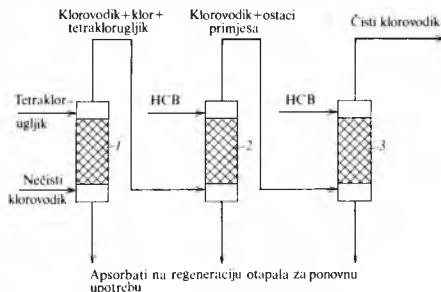


Klorovodik se također dobiva i pirolizom nekih organskih spojeva, npr. 1,2-dikloretana, 1,1,2-tetrakloretana, istodobno s vinilkloridom, odnosno trikloretlenom:



Klorovodik dobiven reakcijama 28–30 ili sličnim obično je vlažan i sadrži klor, zrak, višak reaktanta, klorougljikovodike (proizvode reakcije), već prema vrsti procesa, pa se mora čistiti. To se može izvesti s nekoliko uzastopnih apsorpcija

selektivnim otapalima, npr. tetraklorugljikom i heksaklorbutadienom (HCB, sl. 14), ili apsorpcijom u razrijeđenoj kloridnoj kiselini (5...10% HCl) i zatim desorpcijom iz nje te također adsorpcijom aktivnim ugljenom.



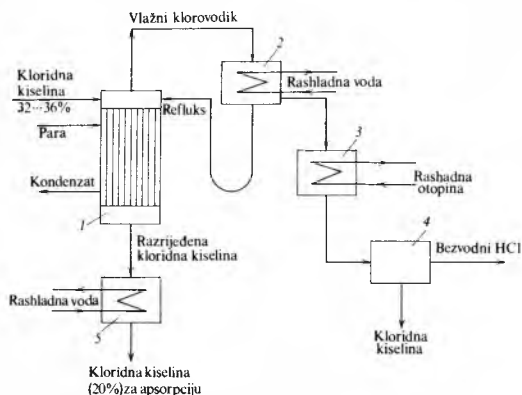
Sl. 14. Shema čišćenja klorovodika dobivenog kao sporedni proizvod. 1, 2, 3 apsorberi

Pri apsorpciji, prema sl. 14, iz klorovodika se najprije tetraklorugljikom uklanja najveći dio klora i organskih spojeva. Nakon toga klorovodik sadrži nešto tetraklorugljika i klora. Ti se sastojci uklanjaju pranjem heksaklorbutadienom u jednom ili više tornjeva, pa se dobiva klorovodik s manje od $10 \cdot 10^{-6}$ vol. % klora i manje od 0,01% heksaklorbutadiena. Heksaklorbutadien i tetraklorugljik rekuperiraju se iz apsorbata na različite načine, već prema naravi organskih spojeva koje sadrže. Općenito se to obavlja operacijama otparivanja i/ili stripingom (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324).

Za čišćenje klorovodika koji se dobiva kao sporedni proizvod razrijeđenom kloridnom kiselinom, u posljednje se vrijeme sve više upotrebljavaju kolone s padajućim filmom kao i u proizvodnji kloridne kiseline (v. sl. 17).

Iz kloridne se kiseline klorovodik desorbira grijanjem na višoj temperaturi na kojoj je topljivost klorovodika u vodi dovoljno mala. To se može izvesti različitim postupcima.

U jednom se od njih (sl. 15) koncentrirana kloridna kiselina (32...36%) dovodi na vrh kolone, odakle se slijeva niz cijevi padajućim filmom. Ta je kolona analogna koloni za apsorpciju u padajućem filmu, samo što se u njoj namjesto hlađenja vodom grije indirektno parom koja struji istosmjerno s kiselinom. Kako isparuje kiselina veće koncentracije od koncentracije azeotropne smjese, para koja se razvija bogatija je klorovodikom nego kapljevita faza, pa s vrha kolone izlazi vlažni klorovodik, a s dna otječe razrijeđena kloridna kiselina (azeotropnog sastava). Zatim se klorovodik hladi vodom u jednom, pa hladnom ($\sim -15^\circ\text{C}$) otopinom soli u drugom hladnjaku. Nakon drugog hlađenja time dobiveni čisti bezvodni klorovodik i kloridna kiselina razdvajaju se u separatoru.



Sl. 15. Desorpcija klorovodika grijanjem parom. 1 kolona za desorpciju, 2, 3, 5 hladnjaci, 4 separator

Jednim drugim postupkom klorovodik se desorbira iz kloridne kiseline pomoću koncentrirane sulfatne kiseline. U koloni napunjenoj prokapsnim tijelima dovode se protustrujno u kontakt kloridna kiselina (33...36%) i koncentrirana (98%) sulfatna kiselina. Hidratacijom iona H^+ sulfatne kiseline oslobađa se

velika količina topline, koja omogućuje desorpciju klorovodika. (Klorovodik se skoro uopće ne otapa u vrućoj sulfatnoj kiselini, pa izlazi na vrhu bezvodan.) S dna kolone izlazi sulfatna kiselina ($\sim 60\%$), koja se nakon koncentriranja može ponovo upotrijebiti u procesu.

Ukapljivanje i transport klorovodika. Do prije dvadesetak godina klorovodik se za adiciju na molekule nezasićenih ugljikovodika upotrebljavao uglavnom na mjestu proizvodnje ili u neposrednoj okolini gdje ga je bilo moguće dovesti cjevovodom. Da bi se omogućila potrošnja klorovodika i na lokacijama znatno udaljenim od mjesta proizvodnje, u industrijski razvijenim zemljama klorovodik se ukapljuje, pa transportira vagonskim cisternama. Ipak, ta je praksa ograničena i znatno zaostaje za ukapljivanjem klora i transportom tekućeg klora.

Kritična je temperatura klorovodika $51,54^\circ\text{C}$, a kritični tlak 8,314 MPa. To znači da se klorovodik mora ohladiti ispod $51,54^\circ\text{C}$ da bi uopće došlo do ukapljivanja. U praksi se klorovodik ukapljuje vrlo različitim kombinacijama temperature i tlaka ispod kritičnih uvjeta. Prije toga mora se osušiti. Inače se u cisterni za ukapljivanje izlučuju hidrati.

Ukapljeni se klorovodik drži u spremnicima na -45°C (pri tome mu je napon pare $\sim 0,63$ MPa) ili čak i nižoj temperaturi. Čak se i transportne cisterne moraju puniti tekućim klorovodikom na toj temperaturi. Osim toga, one moraju biti specijalno izvedene i moraju imati specijalna dopuštenja za upotrebu.

Tehnika proizvodnje kloridne kiseline

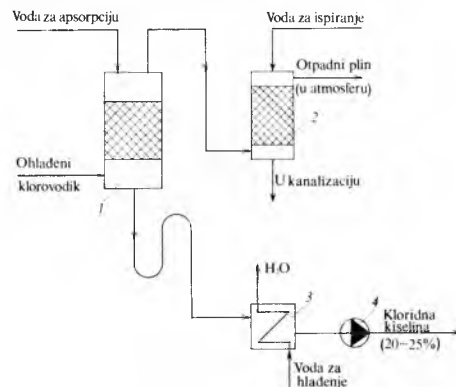
Kloridna se kiselina dobiva adijabatskom ili izotermnom apsorpcijom ohlađenog klorovodika ili kombinacijom tih postupaka.

Hlađenje klorovodika prije apsorpcije potrebno je zato što mu je temperatura s kojom se dobiva redovito previsoka za to. Način hlađenja zavisi i od njegove temperature i od koncentracije. To hlađenje može biti indirektno vodom ili direktno koncentriranom kloridnom kiselinom.

Koncentrirani se klorovodik indirektno hladi najčešće u cijevnim grafitnim hladnjacima, pri čemu klorovodik struji kroz cijevi, a oko cijevi protustrujno voda.

Razrijeđeni se klorovodik direktno hladi najčešće u protustruji koncentriranom kloridnom kiselinom u tornjevima, obično građenim od čelika zaštićenog ebonitom ili kiselostalnom oblogom, napunjenim prokapsnim tijelima. Zagrijana kiselina koja otječe s dna tornja hladi se vodom u nekom, najčešće grafitnom, hladnjaku izvan tornja. Ohlađena se koncentrirana kloridna kiselina vraća na vrh tornja pumpom.

Adijabatska apsorpcija klorovodika (sl. 16) može se ekonomično upotrijebiti samo za dobivanje kloridne kiseline niže koncentracije (obično 20...25%), jer se toplina apsorpcije (74,74 kJ po molu HCl minus toplina razrjeđivanja od tražene koncentracije do beskonačnog razrjeđenja), koja se ne odvodi, nagomilava u proizvodu povisujući mu temperaturu, a to uzrokuje rast parcijalnih tlakova i klorovodika i vode iznad kiseline (tabl. 14). Kolone za tu apsorpciju napravljen su od materijala otpornog prema kloridnoj kiselini. Napunjene su prokapsnim tijelima.

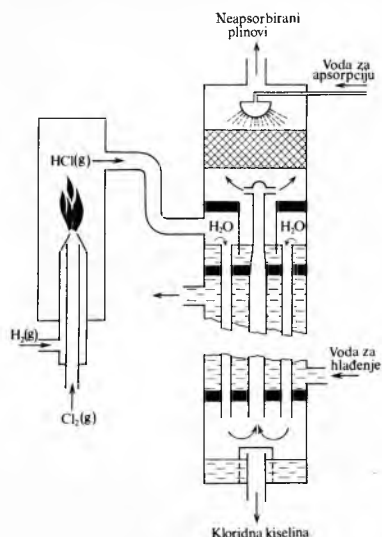


Sl. 16. Shema adijabatske apsorpcije klorovodika. 1 kolona za apsorpciju, 2 kolona za pranje otpadnog plina, 3 hladnjak, 4 pumpa

Tablica 14
PARCIJALNI TLAKOVI KLOROVODIKA I VODE
IZNAD OTOPINE KLORIDNE KISELINE (Pa)

Koncentracija HCl mas. %	Temperatura °C							
	0		15		20		25	
	PHCl	PH ₂ O	PHCl	PH ₂ O	PHCl	PH ₂ O	PHCl	PH ₂ O
2	—	—	0,0031	—	0,0059	—	0,0112	—
4	0,0024	—	0,0174	—	0,032	—	0,059	—
6	0,0088	556	0,0565	1 556	0,101	2 115	0,174	2 899
8	0,0157	—	0,138	—	0,227	—	0,41	—
10	0,056	511	0,309	1 423	0,525	1 942	0,89	2 660
12	0,120	—	0,69	—	1,17	—	1,93	—
14	0,32	451	1,57	1 283	2,61	1 742	4,20	2 394
16	0,74	—	3,52	—	5,69	—	9,11	—
18	1,80	382	7,98	1 099	12,6	1 503	19,7	2 048
20	4,20	348	17,6	998	27,3	1 270	43	1 875
22	9,76	310	39,1	898	59,9	1 237	90	1 676
24	23,3	273	88	802	133	1 104	198	1 516
26	54,3	234	196	693	289	959	426	1 323
28	133	200	447	604	652	841	938	1 164
30	319	166	1 011	516	1 410	720	2 008	1 000
32	758	136	2 233	432	3 126	605	4 321	843
34	1 742	113	4 893	359	6 717	507	9 111	712
36	3 857	90	10 374	291	13 965	412	18 886	587
38	8 379	71	21 014	233	27 930	334	36 842	479
40	17 290	55	40 831	182	53 067	266	68 495	383
42	33 649	41	66 500	141	94 295	207	119 700	306
44	67 830	—	—	—	—	—	—	—

Izotermna apsorpcija klorovodika izvodi se u posljednje vrijeme kolonama s padajućim filmom (sl. 17). Te su kolone obično od grafita učinjenog nepropusnim impregnacijom, ali se grade i od titana. U njima su snopovi uskih cijevi, obično od istog materijala. Vrhovi su tih cijevi fino nazubljeni da se formira što jednoličniji film vode. Kroz cijevi istosmjerno s filmom struji klorovodik. Cijevi se izvana hlade vodom. Kapacitet tih kolona treba biti dovoljan za potpunu apsorpciju klorovodika, tako da iz kolone tada izlaze samo inertni plinovi.



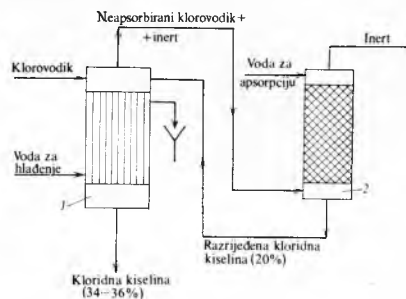
Sl. 17. Princip rada kolone s padajućim filmom

Kombinacija izotermne i adijabatske apsorpcije klorovodika. Kapacitet se kolone s padajućim filmom može povećati povećanjem brzine strujanja klorovodika kroz nju, tako da se u njoj ne apsorbira sav klorovodik, već 1/4...1/3 njegove ulazne mase izlazi s inertom, pa se ostatak klorovodika adijabatski apsorbira (sl. 18) iz tih plinova u koloni s prokapnim tijelima.

Skladištenje i transport kloridne kiseline. Kloridna se kiselina za potrošnju na mjestu proizvodnje može direktno transportirati (ebonitom) zaštićenim cijevovodom. Do udaljenih mjesta potrošnje kloridna se kiselina najčešće transportira ebonitiranim vagonskim ili auto-cisternama. Male količine kloridne kiseline mogu se transportirati u staklenoj ambalaži (posude ~30 litara). Kako je kloridna kiselina korodivna kapljevinu u

svim koncentracijama, pri njenom se transportu moraju poštovati propisi za transport takvih tvari.

Najčešće se kloridna kiselina skladišti u čeličnim rezervoarima zaštićenim ebonitom ili nekim drugim materijalom otpornim na djelovanje kiseline.



Sl. 18. Shema kombinacije izotermne i adijabatske apsorpcije klorovodika. 1 izotermni apsorber, 2 adijabatski apsorber

Privredno značenje klorovodika i kloridne kiseline

Podaci su o proizvodnji klorovodika i kloridne kiseline u svijetu (tabl. 15) dosta manjkavi, pa mogu služiti samo kao grubo pokazatelji proizvodnje i time praktički i potrošnje klorovodika i kloridne kiseline u pojedinim zemljama. (Zbog teških uvjeta transporta proizvodnja i potrošnja i klorovodika i kloridne kiseline praktički su jednake u svim zemljama.)

Tablica 15
PROIZVODNJA KLOROVODIKA U NEKIM ZEMLJAMA (1961—1972)

	1961	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
SAD	1 190	1 362	1 453	1 574	1 677	1 739	1 823	2 088
SR Njemačka	395	371	377	474	596	649	663	
Japan	247	255	294		296	398	440	436
SSSR	178		198		259	266		
Francuska	134	152	161	159	175	183	189	224
Italija	70	84		102	105			
Kanada	34	41	42	52	60	64	70	
Jugoslavija	5,4	6,7	4,9					
Poljska	33	35						
Mađarska	14	13	14	24		24		
Rumunjska	16	20	21	22				
Bugarska	2	2,4	3,3	4,2				
Brazil	9							
Argentina	10							

Osim klorovodika (za spomenute procese adicije i supstitucije) i kloridna se kiselina mnogo troši u industriji. Velike se količine kloridne kiseline upotrebljavaju za dobivanje organskih i anorganskih kemikalija, npr. alkilklorida iz alkena, aminhidroklorida, bojila i intermedijera za bojila metalnih klorida, fosfatne kiseline iz fosfatnih sirovina. Osim toga, kloridna se kiselina mnogo upotrebljava u ekstraktivnim metalurškim procesima, za uklanjanje metalnih oksida s površina metala, kao sredstvo za neutralizaciju i kao analitički reagens.

OKSIDI KLORA, KLOROKSIDNE KISELINE I NJIHOVE SOLI

Oksidi klora, kloroksidne kiseline i njihove soli mogu se klasirati prema stupnju oksidacije klora u njima. Izuzevši +2, ti su stupnjevi oksidacije +1...+7, pa se u nastavku ti spojevi kratko nazivaju spojevima stupnja oksidacije +1, +3, +4, +5, +6 i +7 (iako u širem smislu taj naziv obuhvaća i druge spojeve). Poznati su i neki oksidi klora koji se ne mogu svrstati ni u jednu od tih skupina. Osim toga, neke od njih (stupnja oksidacije +4 i +6) zapravo nisu skupine, jer u njima nema kiseline, pa obuhvaćaju samo po jedan oksid: klor(IV)-oksid, odnosno klor(VI)-oksid. Zanimljivo je da se nijedan oksid klora ne dobiva direktnom reakcijom klora i kisika.

Spojevi stupnja oksidacije +1 obuhvaćaju klor(I)-oksid, hipokloritnu (hipoklorastu) kiselinu i njene soli, hipoklorite.

Klor(I)-oksid ima značenje samo kao pravi anhidrid hipokloritne kiseline. Ne proizvodi se industrijski.

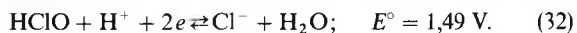
Klor(I)-oksid, Cl_2O , pod običnim je uvjetima žutosmeđi plin, ali lako se ukapljuje (vrelšte $3,8^\circ\text{C}$). Snažno nadražuje organe za disanje i lako se raspada pod utjecajem svjetlosti, zraka ili topline, te u dodiru s organskim tvarima. U dodiru s nekim elementima (npr. sumporom, selenom, fosforom) i ugljenom raspada se uz eksploziju. Ukapljeni klor(I)-oksid eksplodira još lakše. Na 0°C 1 volumni dio vode otapa ~ 200 volumnih dijelova klor(I)-oksida, pri čemu nastaje hipokloritna kiselina reakcijom



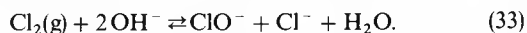
Klor(I)-oksid može se dobiti vođenjem klora preko kristalastog žutog živa(II)-oksida uz hlađenje.

Hipokloritna kiselina i hipokloriti. Hipokloritna se kiselina, HClO (bolje je pisati HOCl , jer to bolje odgovara strukturi), dobiva već opisanom reakcijom (2), ali zbog položaja ravnoteže mnogo ulijevo samo kao vrlo razrijeđena otopina. Otopina se kiseline nešto veće koncentracije može dobiti pomicanjem ravnoteže udesno pomoću srebro-oksida. (Pri tome ioni Ag^+ vežu ione Cl^- u netopljivi srebro-klorid, a ioni O^{2-} ione H^+ u vodu.)

Hipokloritna je kiselina vrlo slaba. Konstanta joj je disocijacije $3,2 \cdot 10^{-8}$ mol/l. Međutim, ona je vrlo jako oksidacijsko sredstvo, kako to slijedi iz potencijala parcijalne redoks-jednadžbe



Zbog slabosti i nestabilnosti hipokloritne kiseline (v. reakciju 3) otopine se hipoklorita rijetko dobivaju neutralizacijom njene otopine. One se obično dobivaju disproporcioniranjem klora u hladnim otopinama ili suspenzijama hidroksida prema općoj jednadžbi:



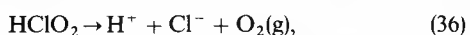
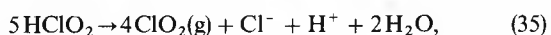
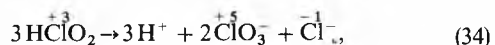
Na taj način dobivene otopine hipoklorita stabiliziraju se za upotrebu viškom lužine (obično tako da je pH otopine nešto viši od 11).

Najprikladniji hidroksidi za gornju reakciju jesu otopina natrij-hidroksida i suspenzija kalcij-hidroksida, pa se od svih otopina hipoklorita najviše proizvode otopine natrij-hipoklorita i kalcij-hipoklorita (koje, zbog reakcije 33, sadrže i kloride). Osim otopine, proizvode se i različiti oblici čvrstog kalcij-hipoklorita (tzv. klornog vapna), ali nijedan od njih nema sastav koji odgovara formuli $\text{Ca}(\text{OCl})_2$.

Otopine hipoklorita, najviše natrij-hipoklorita, mnogo se upotrebljavaju kao relativno jeftina sredstva za bijeljenje tkanina i kaše od drvenih vlakana za dobivanje papira, premda više oštećuju te sirovine nego druga oksidacijska sredstva. Zbog bakterioidnog djelovanja hipokloriti se upotrebljavaju i za dezinfekciju vode za piće, plivačkih bazena, sanitarnih uređaja itd.

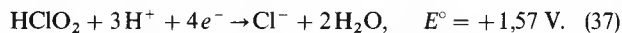
Spojevi stupnja oksidacije +3 obuhvaćaju klor(III)-oksid, kloritnu kiselinu i njene soli, klorite. Klor(III)-oksid, Cl_2O_3 , poznat je kao stabilan spoj samo u čvrstom stanju, na -78°C , kao tvar smeđe boje. Isparivanjem eksplodira.

Kloritna kiselina HClO_2 najmanje je stabilna od svih klor-oksidskih kiselina i poznata je samo u vodenim otopinama, i to u koncentracijama od samo nekoliko grama u litri. Kiselina je umjerene jakosti. Konstanta joj je disocijacije $1,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Raspada se čak na običnoj temperaturi reakcijama:

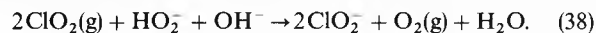


koje se odvijaju istodobno, ali s različitim intenzitetom. (Najslabiji je intenzitet reakcije 36.) Tim procesom razvijeni klor(IV)-oksid mijenja boju kiseline.

Kloritna je kiselina vrlo jako oksidacijsko sredstvo, kako to slijedi iz reakcije



Kloriti se najčešće dobivaju redukcijom klor(IV)-oksida u alkalnom mediju pomoću vodik-peroksida općom reakcijom



Za redukciju klor(IV)-oksida mogu se upotrijebiti i druga sredstva (npr. ugljen, cink). Već prema vrsti hidroksida, u otopini ili suspenziji dobivaju se različiti kloriti. Kloriti se alkaljskih i zemnoalkaljskih metala mogu kristalizirati iz otopina.

Najvažniji je među kloritima natrij-klorit, NaClO_2 , koji se uvelike upotrebljava za bijeljenje tekstila. Pri bijeljenju se otopine klorita zakisele do pH unutar 3...5, čime zapravo nastaje kloritna kiselina. Reakcije kojima se odvija bijeljenje kloritnom kiselinom nisu sasvim poznate, ali je vrlo vjerojatno da je pri tome dosta važna uloga klor(IV)-oksida, kisika i klorata (proizvoda disproporcioniranja, odnosno razlaganja kloritne kiseline).

Klor(IV)-oksid (klor-dioksid) pod normalnim je uvjetima plin nešto tamnije zelenkastožut od klora. Vrlo je nestabilan i lako se eksplozivno raspada na klor i kisik pod utjecajem povećanja temperature, svjetlosti ili dodira s organskim tvarima. Ispod 11°C ukapljuje se u tamnocrvenu kapljevinu, koja je također eksplozivna iznad -40°C .

Usprkos tim vrlo nepovoljnim svojstvima klor(IV)-oksid je (jedini među oksidima klora) tehnički važan. Najviše se upotrebljava za bijeljenje papira i celuloze, jer ne utječe na druge osobine tih materijala, pa se samo njime može postići najveći efekt bijeljenja uz najvišu kakvoću papira. Zbog povoljnog oksidacijskog djelovanja i sposobnosti bijeljenja klor(IV)-oksid se upotrebljava i za bijeljenje ulja, masti i tekstila, te za čišćenje vode za piće, pri čemu ima znatne prednosti prema kloru, osobito ako voda sadrži fenole i/ili željezo i mangan.

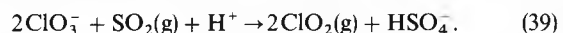
Ako su u vodi prisutni fenoli čak i u vrlo malim količinama (nekoliko 10^{-9} dijelova), ona ima neugodan okus i vonj. Kloriranjem takve vode iz tih fenola nastaju klorirani fenoli koji uzrokuju drugačiji, ali često još neugodniji vonj. Međutim, klor(IV)-oksid razara aromatski prsten i fenola i kloriranih fenola, čime nastaju spojevi bez okusa i vonja.

Osim toga klor vrlo sporo oksidira ione Fe^{2+} i Mn^{2+} , koji mogu biti prisutni u vodi, u netopljive proizvode, pa je njihovo uklanjanje kloriranjem teško. Naprotiv, klor(IV)-oksidom to se postiže vrlo brzo, pa se talozi od tih proizvoda ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ i MnO_2) mogu ofiltrirati.

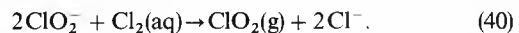
Zbog opasnosti od eksplozije u proizvodnji, skladištenju i transportu svjetska je proizvodnja klor(IV)-oksida još 1950. godine iznosila samo nekoliko tona dnevno. Međutim, otkrićem da se ta opasnost može praktički ukloniti ako se klor(IV)-oksid razrijedi nekim inernim plinom toliko da mu koncentracija padne ispod 10% i razvitkom postupka redukcije klornog dioksida u klorite, čime se omogućuje transport, naglo mu je porasla potrošnja. Tako je npr. već 1975. svjetska proizvodnja klor(IV)-oksida iznosila nekoliko stotina kilotona godišnje.

Od različitih mogućnosti dobivanja klor(IV)-oksida u industriji se najviše upotrebljavaju redukcija klorata i oksidacija klorita.

Koncentrirane se kisele otopine klorata najčešće reduciraju sumpor(IV)-oksidom:



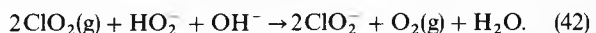
Kloriti se industrijski oksidiraju klorom miješanjem koncentriranih otopina klorita i vodene otopine klora. Pri tome se odvija reakcija



Isto se postiže oksidacijom klorita hipokloritom, reakcijom



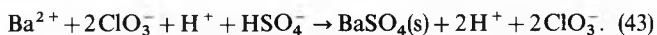
Za redukciju klor(IV)-oksida u klorite najbolje je upotrijebiti vodik-peroksid u lužnatom mediju. Tada se odvija reakcija



Tako dobivene otopine klorita mogu se transportirati bez opasnosti od eksplozije, a na mjestu potrošnje kloriti se lako opet oksidiraju u klor(IV)-oksid reakcijom (40) ili (41).

Spojevi stupnja oksidacije +5 obuhvaćaju kloratnu (klornu) kiselinu, HClO_3 , i njene soli, klorate. Tehničko značenje imaju samo klorati, pa se kloratna kiselina ne proizvodi industrijski.

Kloratna kiselina postojana je samo u vodenim otopinama do koncentracije od 30%. Najbolje se može pripremiti reakcijom između barij-klorata i stehiometrijske količine sulfatne kiseline:



Isparivanjem se time dobivene otopine pod vakuumom može ubrzo dobiti kloratna kiselina koncentracije i do 40%. Međutim, pri toj koncentraciji ona počinje disproporcionirati uz razvijanje klor(IV)-oksida, pa se pojavljuje rizik od eksplozije.

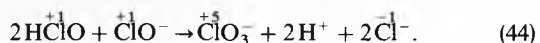
Natrij-klorat najvažniji je klorat. Proizvodi se u vrlo velikim količinama, a poslije drugoga svjetskog rata proizvodnja mu naglo raste.

Svjetska je proizvodnja natrij-klorata 1940. bila samo 150 t. Već 1965. bila je 400 kt, a 1973. unutar 500–600 kt.

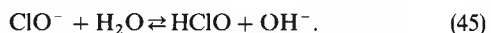
Proizvodnja klorata najbrže raste u SAD. Od ~20 kt u 1949. narasla je na 178 kt u 1971.

Nagli rast proizvodnje klorata uzrokovan je njegovom preradbom u klor(IV)-oksid (postupkom prema reakciji 39) i perklorate (anodnom oksidacijom klorata u kiselom mediju). Manji dio natrij-klorata upotrebljava se za uništavanje korova, za proizvodnju kalij-klorata, barij-klorata, te u pirotehnici.

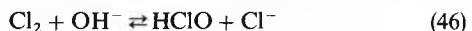
Natrij-klorat se može dobiti kloriranjem ili slabim zakiseljavanjem otopina hipoklorita. U oba slučaja nastala hipokloritna kiselina oksidira svoju vlastitu sol do klorata:



Tom reakcijom oslobođeni ioni H^+ stvaraju nove količine hipokloritne kiseline, pa se reakcija nastavlja dalje. Isti se učinak može postići i zagrijavanjem otopine hipoklorita jer se pri višoj temperaturi pojačava hidroliza iona ClO^- , čime opet nastaje hipokloritna kiselina:

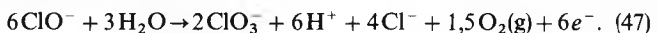


Međutim, industrijski se natrij-klorat dobiva elektrolizom tople vodene otopine natrij-klorida. Katode su od čeličnog lima, a anode od grafita. U posljednje se vrijeme upotrebljavaju i metalne anode otporne na klor, vrući kiseli medij i otopine klorata. U elektrolizerima za proizvodnju natrij-klorata tim procesom katodni i anodni prostor nisu odvojeni, pa klor razvijen na anodi reagira s prisutnim ionima OH^- . (Na katodi se razvija vodik, a zaostaju ioni OH^- .) Time nastaje hipokloritna kiselina reakcijom



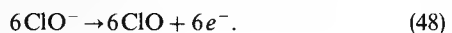
i hipoklorit-ion reakcijom (33), već prema alkalitetu otopine. (Ona je uz anodu kisela, a uz katodu veoma alkalna, pa njena vrijednost pH veoma raste od anode do katode.) Nastala hipokloritna kiselina oksidira ione ClO^- do klorata. To je tzv. kemijsko nastajanje klorata.

Osim kemijski, u elektrolizeru natrij-klorat nastaje i elektro-kemijski anodnom oksidacijom hipoklorita prema sumarnoj jednadžbi

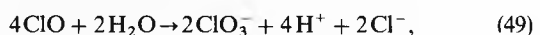


Iskorištenje je struje, računato prema toj reakciji, samo 66,7%, što znači da samo 2/3 oksidiranog hipoklorita proizvode klorat, a 1/3 kisik. To se lako može objasniti sljedećom predložbom mehanizma elektrokemijskog nastajanja klorata.

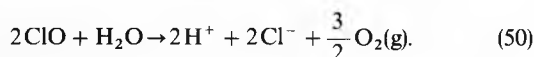
Oksidacijom hipoklorita najprije nastaje radikal ClO u kojemu klor ima stupanj oksidacije +2:



Zatim dvije trećine tog radikala disproporcioniraju u klorat i klorid:



a jedna se trećina radikala ClO raspada u klorid i kisik:



Stvarno je iskorištenje struje u proizvodnji natrij-klorata još manje, jer su, osim oksidacije hipoklorita na anodi, pri tome moguće različite sekundarne reakcije. Od tih su najutjecajnije gubici hipoklorita katodnom redukcijom na katodi i hipokloritne kiseline anodnom oksidacijom. (I tom se oksidacijom razvija kisik.)

Gubici hipoklorita redukcijom na katodi, koja se odvija reakcijom



proporcionalni su koncentraciji hipoklorita u otopini, porastu temperature, smanjivanju koncentracije klorid-iona i gustoći struje. Mogu se spriječiti dodatkom malih količina natrij-kromata, koji stvara zaštitni sloj na katodi (od hidratizirane smjese oksida, Cr_2O_3 i CrO_3). Taj zaštitni sloj je polupropustan: propušta molekule vode i ione H^+ , pa se oni reduciraju, ali ne propušta ione ClO^- , pa ne dolazi do njihove redukcije.

Gubici hipoklorita oksidacijom na anodi, koja se odvija reakcijom



također su proporcionalni s koncentracijom hipoklorita i s temperaturom, ali su obrnuto proporcionalni s gustoćom struje.

Ostale važnije sekundarne reakcije koje smanjuju iskorištenje struje jesu oksidacija klorata u perklorat i oksidacija vode.

I otopina natrij-klorata i čvrsti NaClO_3 vrlo su opasne tvari. U dodiru s organskim tvarima i reducirajućim sredstvima mogu uzrokovati eksploziju. Posebno je opasno grijanje klorata i trenje, te dovođenje klorata u kontakt s fosforom, amonijskim spojevima, spojevima sumpora, uljima, mastima i metalima u prahu.

Zbog toga se klorati moraju čuvati daleko od svih zapaljivih materijala u hladnim i suhim prostorijama, a osoblje zaposleno u pogonima za proizvodnju klorata mora najmanje svakog dana imati svježe oprana radna odijela (tamo gdje je onečišćenje otopinom klorata ili suhim NaClO_3 veće, radna je odijela potrebno zamjenjivati i više puta dnevno).

Ostali važniji klorati obično se dobivaju iz natrij-klorata, npr. slabije topljivi kalij-klorat KClO_3 , i barij-klorat $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ kristalizacijom iz otopine natrij-klorata otopinama kalij-klorida, odnosno barij-klorida.

Klor(VI)-oksid postoji u čvrstoj i tekućoj fazi kao dimer Cl_2O_6 . Vjeruje se da se plinovita faza tog spoja sastoji od molekula ClO_3 . Klor(VI)-oksid najmanje je eksplozivan od svih oksida klorata.

Spojevi stupnja oksidacije +7 obuhvaćaju klor(VII)-oksid, perkloratnu kiselinu i perklorate. Klor(VII)-oksid Cl_2O_7 na običnoj je temperaturi uljevit, vrlo hlapljiva kapljevina (vrelitište +38 °C). Polako se otapa u hladnoj vodi. Time nastaje perkloratna kiselina. Obrnuto, opreznom se dehidratacijom perkloratne kiseline, npr. fosfor(V)-oksidom na -10 °C dobiva klor(VII)-oksid. Ti procesi pokazuju da je klor(VII)-oksid anhidrid perkloratne kiseline.

Klor(VII)-oksid relativno je stabilan. Zagrijavanjem eksplozira, ali ne može zapaliti organske tvari na običnoj temperaturi.

Perkloratna (perklorna) kiselina, HClO_4 , najjača je od svih anorganskih kiselina. Najviše se upotrebljava kao vodena otopina. Iz otopine se može dobiti i bezvodna kiselina.

Vodena se otopina perkloratne kiseline obično dobiva djelovanjem koncentrirane kloridne kiseline na bezvodni natrij-perklorat ili barij-perklorat. Klorid metala koji se pri tome istaloži uklanja se filtracijom, a filtrat se koncentrira destilacijom do koncentracije HClO_4 od 57%. Time se ispare ostaci kloridne kiseline. Dalje se perkloratna kiselina koncentrira destilacijom u vakuumu do sadržaja HClO_4 od 70–72%. U tom se obliku obično nalazi u komercijalnom prometu.

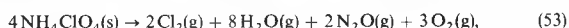
Vodena otopina perkloratne kiseline nema gotovo nikakvih oksidacijskih svojstava, naročito ako je hladna. Do koncentracije

cije HClO_4 od 6M potpuno je ionizirana. Metali koji imaju negativan redukcijski potencijal otapaju se u perkloratnoj kiselini uz razvijanje vodika. Upotrebljava se za dobivanje perklorata, u površinskoj obradi metala i u njihovu dobivanju taložnim postupcima, te za katalizu nekih reakcija (npr. acetiliranju celuloze, polimerizaciji tetrahidrofurana).

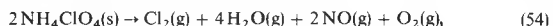
Bezvodna je perkloratna kiselina bezbojna i higroskopska kapljevinna (talište -100 , vrelište $+100$ °C). Ekstremno je jako oksidacijsko sredstvo. Eksplozivno reagira s mnogim organskim tvarima. Vrlo brzo oksidira srebro i zlato. Iz komercijalne se kiseline dobiva dehidratacijom oleumom. Zasad se ne upotrebljava u tehnici.

Amonij-perklorat, NH_4ClO_4 , najvažniji je klorat za tehniku. Dobiva se dodavanjem amonij-klorida otopini natrij-perklorata i kao bezvodna sol kristalizacijom iz vodene otopine. Amonij-perklorat je važno oksidacijsko sredstvo za eksplozive i raketna goriva. (Tipična smjesa za pogon rakete sastoji se od ~75% NH_4ClO_4 , ~20% goriva i ~5% aditiva.) Zbog toga je termičko razlaganje amonij-perklorata temeljito istraženo.

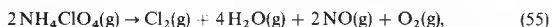
Utvrđeno je da se pri zagrijavanju amonij-perklorat različito ponaša, već prema temperaturi. Na razmjerno niskim temperaturama (200–250 °C) raspada se reakcijom:



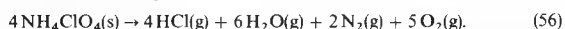
na razmjerno visokim temperaturama (350–400 °C):



a na ~450 °C zavisno od tlaka: pod nižim tlakovima reakcijom



i pod visokim tlakom reakcijom



Ostali perklorati. Premda je kalij-perklorat poznat od 1815, perklorati općenito nisu imali nikakve važnosti sve do potkraj XIX stoljeća, kada je počela industrijska proizvodnja perklorata za dobivanje eksploziva. Ipak, na početku XX stoljeća svjetska proizvodnja klorata nije prelazila 2 kt godišnje. Približno je ostala na toj razini sve do početka drugog svjetskog rata. Tada je počela naglo rasti (npr. samo u SAD na ~20 kt godišnje). Novi poticaj proizvodnji perklorata pojavio se 1958. godine s upotrebom tih spojeva za oksidaciju raketnih goriva. Procjenjuje se da je svjetska proizvodnja perklorata 1970. bila više od 50 kt.

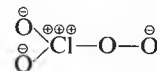
Perklorati se mogu dobiti različitim reakcijama, npr. reakcijama koncentrirane sulfatne kiseline i klorata, pri čemu nastaju još i kloridi i klor(IV)-oksid, termičkim disproporcioniranjem klorata, kemijskom oksidacijom klorata ozonom ili persulfatima.

Međutim (osim u rijetkim slučajevima, npr. kao amonij-perklorat) perklorati se industrijski proizvode isključivo anodnom oksidacijom klorata. Elektrolizeri za te procese imaju čelične katode i platinske anode, a pH elektrolita u njima održava se na ~6,7. Gubici se redukcijom na katodi u tim

procesima smanjuju kromatima, kao u proizvodnji klorata. Najviše se elektrolizom proizvodi natrij-perklorat, najvažniji perklorat uopće, koji najviše služi za dobivanje drugih perklorata i perkloratne kiseline.

U posljednje se vrijeme kao oksidacijsko sredstvo za eksplozive i raketna goriva sve više upotrebljavaju i litij-perklorat LiClO_4 i kalij-perklorat KClO_4 .

Ostali oksidi klor. U literaturi se navode još dva neobična oksida klor: klor(I)-perklorat, ClClO_4 , i jedan spoj s bruto-formulom ClO_4 . Budući da klor(I)-perklorat nije ionski spoj, možda mu bolje odgovara formula ClOClO_3 prema analogiji s esterima perkloratne kiseline. Vjeruje se da je ClO_4 slabo postojani intermedijar pri termičkom raspadu klor(VII)-oksida. Međutim, on nije pravi oksid, jer sadrži peroksidnu skupinu. Formalna mu je strukturna formula



Međutim, stvarna raspodjela naboja u molekuli tog spoja mora biti drukčija, jer atom klor s tri pozitivna naboja mora privlačiti elektrone iz sva tri zajednička para, pa se mora neutralizirati velik dio njegovih formulom prikazanih naboja. Time se ujedno smanjuje i naboj atoma kisika. Procjenjuje se da razlika stvarnih naboja ne prelazi jedan.

KLORIRANI UGLJIKOVODICI

Pod kloriranim ugljikovodicima u praksi se razumijevaju proizvodi nekog procesa zamjenjivanja vodikova atoma u molekulama ugljikovodika klorom. (To ne mora biti proces za koji je u organskoj kemiji rezerviran naziv »supstitucija«.) Strogo uzevši, taj je naziv nekorektan, jer ti proizvodi uopće nisu ugljikovodici (binarni spojevi ugljika i vodika), već ternarni spojevi klor, vodika i ugljika, ili čak binarni spojevi klor i ugljika u kojima uopće nema vodika. Zbog toga je ispravan naziv te skupine spojeva klorugljikovodici i klorugljici. Nomenklatura je klorugljikovodika i klorugljika analogna nomenklaturi fluorugljikovodika i fluorugljika (v. *Fluor*, TE 5, str. 500).

U te se spojeve često ubrajaju i proizvodi supstitucije vodikova atoma u molekulama ugljikovodika i klorom i drugim halogenima. Time se broj spojeva te skupine mnogo povećava, pa ih nije moguće opisivati u ovom članku. (Neki su od njih opisani: v. *Brom*, TE 2, str. 542; v. *Fluor*, TE 5, str. 502, 503. i 504.) Gradivo je u nastavku nužno ograničeno na opisivanje najvažnijih alifatskih klorugljikovodika i klorugljika s malim brojem atoma ugljika u molekuli i najvažnijih aromatskih klorugljikovodika i klorugljika.

Premda su klorugljikovodici i klorugljici bili poznati mnogo ranije, razvoj je njihove proizvodnje počeo tek početkom našeg stoljeća. Do prvoga svjetskog rata ona je bila relativno mala. Od tada pa do četrdesetih godina osjetno se povećavala. Tek je nakon drugoga svjetskog rata počela brzo rasti. Tako je npr. 1948. proizvodnja kloriranih ugljikovodika u SAD bila ~800 kt, 1961. više od 2,5 Mt, a već je 1971. dosegla ~5,5 Mt. Premda su podaci o

Tablica 16
PROIZVODNJA KLORNIH DERIVATA METANA NAJVAŽNIJIH PROIZVOĐAČA (kt)

Derivat	Država	Godina								
		1955	1957	1960	1965	1967	1969	1970	1971	1972
Monoklormetan	SAD	18	22	41	85	118	178	196	196	202
	SR Njemačka	—	—	—	87	105	130	—	—	—
	Francuska	—	—	—	—	10	—	—	—	—
	Japan	—	—	—	3,1	7,2	—	8	16,1	—
Diklormetar	SAD	36	46	55,5	86,4	109	164	190	181	214
	Francuska	—	—	—	5	5	—	—	—	—
	Japan	—	—	—	9,6	12,8	—	15,0	18,9	—
Triklormetan	SAD	20	28	38	69,2	87	99	109	105	—
	Francuska	—	—	—	—	5,0	—	—	—	—
	Japan	—	—	—	5,3	5,5	—	—	13,1	—
Tetraklormetan	SAD	143	158	192	268	322	398	460	458	445
	SR Njemačka	—	—	—	—	330	—	—	—	—
	Francuska	—	—	—	35,3	47,1	66,6	—	—	—
	Italija	—	—	—	36,9	52,1	52,1	—	—	—
	Japan	—	—	—	17,7	27,7	32,3	36,3	40,6	—
	Kanada	—	—	—	7,7	30	—	—	—	—

proizvodnji kloriranih ugljikovodika u drugim zemljama dosta nepotpuni (tabl. 16), postoje indicije da je u njima porast proizvodnje tih spojeva sličan.

U usporedbi s ugljikovodicima, klorugljikovodici imaju veću moć otapanja i kemijsku aktivnost, veći viskozitet i manju zapaljivost. Te su razlike svojstava sve veće što je u molekulama više atoma klora, pa su maksimalne između ugljikovodika i klorugljika. (Tako su, npr., klorugljici nezapaljivi.)

Svi su klorirani ugljikovodici donekle otrovni. Nema općenitog pravila o zavisnosti otrovnosti od broja atoma klora u pojedinim skupinama klorugljikovodika. Osim toga, nazori se o otrovnosti pojedinih kloriranih ugljikovodika mijenjaju. Tako se npr. 1963. smatralo da je maksimalna koncentracija vinil-klorida kojoj je radnik smio biti izložen za vrijeme rada od osam sati 500 ppm; ta je granica danas snižena na 10 ppm.

Alifatski klorirani ugljikovodici

Alifatski klorugljikovodici i klorugljici najvažniji su klorirani ugljikovodici. Među njima posebno su važni klorni derivati metana, etana i etena. Ti se spojevi upotrebljavaju kao otapala, reaktanti za različite sinteze, sredstva za prijenos topline u tehnici hlađenja i kao propelenti za aerosole.

Osim supstitucijom vodika klorom u molekulama ugljikovodika, načelno se alifatski klorni derivati ugljikovodika mogu dobiti još i adicijom klora ili klorovodika na π -veze alkena i alkina te otcjepljivanjem klorovodika iz zasićenih klorugljikovodika. Adicijom klora na π -veze alkina bez hlađenja ili razrjeđenja mogu nastati svi poznati proizvodi supstitucije i adicije, a može se i raskinuti veza između ugljikovih atoma uz nastajanje tetraklormetana. Prema tzv. Markovnikovljevu pravilu, pri adiciji klorovodika na π -vezu alkena ili alkina atom se klora veže s atomom ugljika na koji je vezano manje atoma vodika. Otcjepljivanjem klorovodika iz zasićenih klorugljikovodika nastaju kloralkeni.

Osim navedenih, i druga svojstva klorugljikovodika i klorugljika više ili manje zavise od broja atoma klora u njihovim molekulama. Tako npr. u nizovima klornih derivata metana, etana i etena s brojem atoma klora raste njihova gustoća, a opadaju specifična toplina, dielektrična konstanta i topljivost u vodi.

Klorirani ugljikovodici metanskog reda (tabl. 17, 18 i 19) jesu monoklormetan (metilklorid, CH_3Cl), diklormetan (metilenklorid, CH_2Cl_2), triklormetan (kloroform, CHCl_3) i tetraklormetan (tetraklorugljik, CCl_4).

Monoklormetan na običnoj je temperaturi i tlaku bezbojni plin s vonjem poput etera i slatkasta okusa. Ukapljeni monoklormetan miješa se s najvažnijim organskim otapalima. Suhi je kapljevit monoklormetan stabilan i ne djeluje korozivno.

Tablica 17
NAJVAŽNIJA FIZIKALNA SVOJSTVA KLOIRANIH UGLJIKOVODIKA METANSKOG REDA

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
Talište ($^{\circ}\text{C}$, na $\sim 0,1$ MPa)	-97,7	-96,7	-63,2	-22,92
Vrelište ($^{\circ}\text{C}$, na $\sim 0,1$ MPa)	-23,73	39,75	61,15	76,75
Kritična temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	143,1	237	263,4	283,15
Kritični tlak (MPa)	6,68	6,17	5,47	4,56
Kritična gustoća (g/cm^3)	0,353	0,472	0,5	0,558
Gustoća na 15°C (g/cm^3)	—	1,33479	1,49845	1,60370
Gustoća para (zrak = 1)	1,7848	2,93	4,087	5,32
Temperatura samozapaljenja ($^{\circ}\text{C}$)	632	580	Ne gori	Ne gori
Dipolni moment (D)	1,86	1,60	1,20	0
Latentna toplina taljenja (kJ/kg)	130	154,09	63,77	16,41
Latentna toplina isparivanja (na vrelištu, kJ/kg)	428,73	329,67	248,28	149,90

Tablica 18
TOPLJIVOST KLOIRANIH UGLJIKOVODIKA METANSKOG REDA U VODI (g/kg)

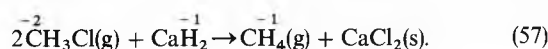
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
0	—	23,6	9,91	0,97
10	3,66	21,2	8,95	0,83
15	3,17	—	8,45	0,77
20	2,82	20,0	8,05	0,80
25	—	—	7,9	0,77
30	2,9	19,7	7,65	0,81

Tablica 19
TOPLJIVOST VODE U KLOIRANIM UGLJIKOVODICIMA METANSKOG REDA (g/kg)

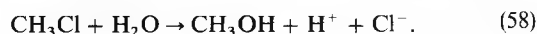
Temperatura $^{\circ}\text{C}$	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3	CCl_4
-25	—	—	0,06	—
-15	0,26	—	0,09	—
0	—	0,849	0,14	0,05
10	—	—	0,43	0,071
20	—	1,42	0,82	0,08
25	0,725	1,70	0,932	0,116
30	—	1,96	1,10	0,109
40	—	—	1,19	0,153
50	—	—	1,66	0,239

Međutim u prisutnosti vlage nagriza metale, osobito aluminij, cink i magnezij.

Monoklormetan termički je najstabilniji od svih članova serije. Kad je suh i nije u dodiru sa zrakom, ne razlaže se sve do 400°C , čak ni u kontaktu s većinom metala. (Reagira samo s metalima skupina Ia i IIa, te aluminijem i cinkom.) Zapaljen izgara na zraku bijelim, zelenkasto obrubljenim plamenom. Proizvodi su tog izgaranja uglavnom ugljik(IV)-oksid i klorovodik. Zagrijavanjem s kalcij-hidridom na 180°C reducira se u metan:



Zagrijavanjem s vodom hidrolizira u metanol i kloridnu kiselinu:



U otopini u eteru suhi monoklormetan reagira s natrijem, pri čemu nastaje etan (Würtzova sinteza):



Analognim reakcijama monoklormetana s višim klorugljikovodicima mogu se dobiti propan, butan itd. Reakcijom monoklormetana s prikladnim legurama olova i natrija dobiva se tetrametilolovo. Monoklormetan lako reagira s magnezijem. Time nastaje Grignardov reagens, CH_3MgCl , koji se upotrebljava za sintezu alkohola i silikona.

Za proizvodnju monoklormetana postoje dva postupka. Kloriranjem metana i esterifikacijom metanola klorovodikom. Do nešto prije drugoga svjetskog rata monoklormetan se više proizvodio esterifikacijom metanola.

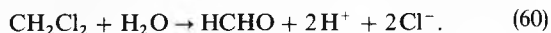
Usprkos tome što se esterifikacijom metanola klorovodikom dobiva monoklormetan kao jedini proizvod, a kloriranjem metana još i drugi klorugljikovodici metanskog reda te tetraklormetan, danas u proizvodnji monoklormetana iz ekonomskih razloga dominira postupak kloriranjem.

Da bi se klorirao metan, potrebno je razoriti molekulu klora, što se može postići zagrijavanjem, utjecajem svjetla ili katalizom. Najviše se upotrebljava termičko kloriranje metana. Pri tome se reakcijska smjesa s viškom metana vodi u reaktor gdje se miješa s plinom koji je već reagirao. Temperatura se u reaktoru održava na 400°C regulacijom brzine strujanja plina i time odvođenja topline reakcije. Nakon izlaska iz reaktora plin se hladi, a klorovodik se uklanja apsorpcijom u vodi. Poslije sušenja plin se ukapljuje, a neukapljeni metan (koji nije reagirao) vraća se u proces. Monoklormetan se izdvaja iz kondenzata rektifikacijom. Time se obično dobiva ~ 35 mas. % monoklormetana, ~ 45 mas. % diklormetana i ~ 20 mas. % triklormetana i tetraklormetana.

Monoklormetan uzrokuje pospanost, nesvjesticu, gubitak ravnoteže i osjećaj mučnine. Dnevna izloženost koncentraciji od 500 ppm vrlo je opasna. Smatra se da maksimalno dopuštena koncentracija monoklormetana u radnim prostorijama ne smije prelaziti 100 ppm.

Monoklormetan se upotrebljava kao otapalo (npr. za ekstrakciju osjetljivih prirodnih tvari, za dobivanje aerosolnih sredstava za uništavanje štetnika i njegu biljaka), kao sredstvo za metiliranje (osobito u proizvodnji silikona, butilkaučuka i tetrametilolova), te kao sirovina za proizvodnju bromklormetana i fluorklormetana.

Diklormetan je bezbojna, teška kapljevina ugodnog eteričnog vonja. Nešto je manje stabilan od monoklormetana. Do 290 °C ne reagira s kisikom. Duljim zagrijavanjem diklormetana s vodom na 140...170 °C u zatvorenim posudama nastaju formaldehid i kloridna kiselina:



Na običnoj temperaturi suhi diklormetan ne reagira s metalima osim s aluminijem i, vrlo burno, s legurama natrija i kalija. Međutim, vlažni diklormetan korodira željezo, bakar, nikal pa čak i nerđajući čelik, posebno na višim temperaturama. Raspad se diklormetana pomiješanog s vodom i zrakom može spriječiti dodatkom malih količina (0,0001...1%) spojeva kao što su fenol, hidrokinon, rezorcinol i različiti amini. Diklormetan se može dalje klorirati u triklormetan i tetraklormetan.

Ni diklormetan se ne može dobiti kao jedini proizvod ni kloriranjem metana ni kloriranjem monoklormetana. Za proizvodnju je diklormetana najprikladnije kloriranje metana i monoklormetana zajedno. Pažljivim sastavljanjem smjese plinova kojom se hrani reaktor može se dobiti proizvod sa 80 mas. % diklormetana. Proizvod se ukapljuje, pa se iz kondenzata izdvaja diklormetan rektifikacijom.

Izgleda da je diklormetan najmanje otrovan od svih članova serije kloriranih ugljikovodika metanskog reda. Ipak, tekući diklormetan može biti opasan ako je dulje vremena u kontaktu s kožom, jer ekstrahira njenu prirodnu mast.

Pare diklormetana ne čine eksplozivnu smjesu sa zrakom na običnoj temperaturi, ali u dodiru sa zagrijanim površinama ili plamenom stvaraju otrovne proizvode (fozgen). Zbog toga se ne smije pušiti u prostorijama u kojima bi mogao biti prisutan diklormetan.

Diklormetan se upotrebljava kao otapalo, zatim za odmašćivanje metalnih uređaja nakon transporta, kao propelent za aerosole i sredstvo za prijenos topline u niskotlačnim rashladnim uređajima (klimatizacijskim uređajima).

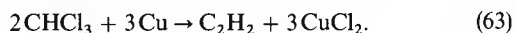
Triklormetan polako se razlaže pod utjecajem svjetla, čak i bez dodira sa zrakom. U dodiru sa zrakom oksidira i u mraku. Proizvodi oksidacijskog raspada triklormetana uglavnom su fozgen, klorovodik, klor, ugljik(IV)-oksid i voda. S jakim oksidacijskim sredstvima triklormetan reagira uz nastajanje fozgena i klora:



Na običnoj temperaturi i u odsutnosti zraka triklormetan je stabilan prema vodi. U dodiru s vodom na 0 °C stvara kristalizirani hidrat $\text{CHCl}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, koji se raspada već na 1,6 °C. Duljim zagrijavanjem triklormetana s vodom na 225 °C nastaju mravlja kiselina, ugljik(II)-oksid i kloridna kiselina:



Zagrijavanjem se triklormetan raspada tek iznad 450 °C u tetrakloretilen, klorovodik i druge klorugljikovodike. Može se reducirati kalij-amalgamom ili crveno užarenim bakrom do acetilena:



S cinkovim prahom u vodenoj otopini s alkoholom reducira se do metana.

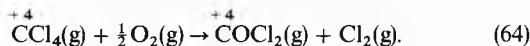
I triklormetan se dobiva kloriranjem metana, ali s drugačijim sastavom smjese plinova kojom se hrani reaktor. Može se dobiti i kloriranjem monoklormetana i diklormetana.

Triklormetan ima izrazito anestetičko djelovanje praćeno kumulativnim toksičkim efektima. Udisanje zraka sa 300...400 ppm triklormetana za vrijeme od 30 min može biti kobno, a sa 40...60 ppm za vrijeme od 1 sata može uzrokovati ozbiljno oboljenje. Smatra se da maksimalno dopuštena koncentracija triklormetana ne smije prelaziti 10 ppm. Ni u prostorijama u kojima ima para triklormetana ne smije se pušiti.

Triklormetan se uglavnom upotrebljava kao sirovina za proizvodnju difluorklormetana CHF_2Cl (freon 22), koji služi kao rashladni medij i kao intermedijar u proizvodnji politetrafluoretilena (teflona). Upotrebljava se i kao otapalo i kao sredstvo za ekstrakciju mnogih prirodnih spojeva (npr. alkaloida). Izgleda da kao anestetik, i uopće u farmaciji, više nema nikakve važnosti.

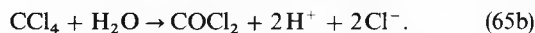
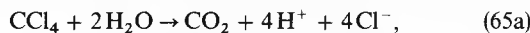
Tetraklormetan je na običnoj temperaturi teška i bezbojna kapljevina karakteristična vonja. Nezapaljiv je, a iz njegovih para u dodiru s plamenom ili užarenim metalom nastaju otrovni proizvodi, među kojima i fozgen.

Tetraklormetan je vrlo stabilan prema zagrijavanju u odsutnosti zraka ili nekoga drugog oksidacijskog sredstva. Polako se raspada iznad 400 °C, a brzo tek iznad 900 °C. Pri tome nastaju perkloretilen, heksakloretan i nešto klora. Prema oksidacijskom zagrijavanju najmanje je stabilan od svih članova serije. Pri tome iz njega nastaju fozgen i klor:



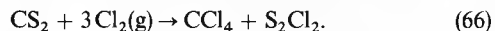
Nestabilnost je tetraklormetana prema oksidacijskom zagrijavanju pomalo neočekivana, jer se ne može dalje oksidirati ugljik u tetrakloridu, pa se oksidira klor.

Ako se tetraklormetan pomiješa s viškom vode i zagrije do 250 °C, raspada se u ugljik(IV)-oksid i kloridnu kiselinu. Ako je pri tome ograničena količina vode, nastaje fozgen:



Na običnoj temperaturi tetraklormetan ne reagira s plinovitim fluorom. Da bi se zamijenio njegov atom klora fluorom, potrebno ga je grijati s fluorovodikom na 230...300 °C i pod ~6 MPa. Pri tome nastaje uglavnom diklorodifluormetan (v. Fluor, TE5, str. 502). Treći se atom klora u molekuli tetraklormetana vrlo teško zamjenjuje.

Do pedesetih godina našeg stoljeća glavni način za dobivanje tetraklormetana bilo je kloriranje ugljik(IV)-sulfida



Otada je taj postupak sve više gubio značenje. Danas je kloriranje metana glavni postupak proizvodnje tetraklormetana. U upotrebi su ili se predlažu različite varijante tog kloriranja. Uvjeti se kloriranja metana (sastav plinova kojima se hrani reaktor, temperatura procesa, kataliza) mogu tako uskladiti da kao glavni proizvod nastane tetraklormetan.

Metan se može klorirati u tetraklormetan i fotokemijskim razaranjem molekula klora (na 0...32 °C) provođenjem metana kroz otopinu klora u tetraklormetanu. Selektivno se metan može klorirati u tetraklormetan sulfurnim kloridom, SO_2Cl_2 .

I pored mnogih pokušaja da se tetraklormetan dobije kloriranjem triklormetana, još nije izrađen ekonomski izvediv postupak za to.

Najviše se tetraklormetan upotrebljava kao sirovina za proizvodnju klorfluormetana. (Za to se troši ~80% proizvedenog tetraklormetana.) Mnogo se troši i kao otapalo za klor. (Otopina sa 10 mas. % klora u tetraklormetanu upotrebljava se za brzo otapanje kositra s upotrijebljenog bijelog lima. Pri tome nastaje kositar(IV)-klorid, SnCl_4 , koji se otapa u tetraklormetanu i tako odvaja od netopljivih klorida željeza.)

Smatra se da je tetraklormetan jedno od najotrovnijih otapala. Udisanje zraka s visokom koncentracijom para tetraklormetana uzrokuje nesvjesticu za 1...2 min. Postoje različita mišljenja o maksimalno dopuštenoj koncentraciji para tetraklormetana u zraku radnih prostorija, ali se obično smatra da ona ne smije prelaziti 25 ppm.

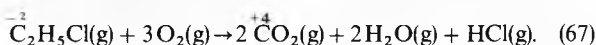
Klorirani ugljikovodici etanskog reda obuhvaćaju monokloretan (kloretan, etilklorid), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$; po dva izomera dikloretana, trikloretana i tetrakloretana: 1,1-dikloretan (CH_3CHCl_2), 1,2-

-dikloreten ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$), 1,1,1-trikloreten (CH_3CCl_3), 1,1,2-trikloreten ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_2$), 1,1,1,2-tetrakloreten ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$), 1,1,2,2-tetrakloreten ($\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$), pentakloreten ($\text{CHCl}_2\text{CCl}_3$) i heksakloreten (CCl_3CCl_3). Među tim spojevima najvažniji su monokloreten, 1,2-dikloreten i 1,1,2,2-tetrakloreten (tabl. 20).

Tablica 20
FIZIKALNA SVOJSTVA MONOKLORETA, 1,2-DIKLORETA I
1,1,2,2-TETRAKLORETA

Svojstvo	Mono- kloreten	1,2-di- kloreten	1,1,2,2-tetra- kloreten
Talište ($^{\circ}\text{C}$)	-139	-35,7	-36
Vrelište ($^{\circ}\text{C}$, na $\sim 0,1$ MPa)	12,3	83,5	146,2
Kritična temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	187,2	288	388
Kritični tlak (MPa)	5,2676	5,3689	4,1432
Gustoća u kritičnim uvjetima (g/cm^3)	0,33	0,44	0,526
Gustoća na 15°C (g/cm^3)	0,90280	1,26000	1,60255
Gustoća para (zrak = 1)	2,23	—	—
Dipolni moment (D)	2,05	1,567	1,32
Latentna toplota taljenja (kJ/kg)	69	89,2	—
Latentna toplota isparivanja (na vrelištu, kJ/kg)	382,8	323,4	229,7
Granice eksplozivnosti para sa zrakom (%)	4...18,4	6,2 16,9	—

Monokloreten u kapljevitom stanju bezbojan je i eterična vonja. Topljiv je u mnogim organskim otapalima i malo u vodi. Gori zeleno obrubljenim plamenom razvijajući klorovodik:



Termički je vrlo stabilan. Praktički se ne mijenja zagrijavanjem do 400°C . Iznad te temperature počinje se polako raspadati na etilen i klorovodik. Katalitički se raspada i na nižim temperaturama: npr. u dodiru s kloridima nikla, kobalta, željeza i olova na 300°C . I neki metali (npr. iridij, platina) i oksidi (npr. aluminija i silicija) također kataliziraju termički raspad monokloretana.

Monokloreten je znatno manje otrovan od monoklormetana. Eksperimenti sa životinjama pokazali su da koncentracija od 1% vol. ne uzrokuje zamjetljive efekte. Smatra se da koncentracija monokloretana u zraku radnih prostorija smije biti 1000 ppm.

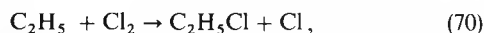
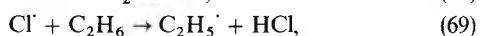
Tablica 21
PROIZVODNJA MONOKLORETA I 1,2-DIKLORETA U NEKIM RAZVIJENIM ZEMLJAMA (kt)

Klorirani uglikovodik	Zemlja	Godina								
		1948	1956	1957	1960	1965	1967	1969	1971	1972
Monokloreten	SAD	136	320	300	270	313	309	342	320	400
	Italija	—	—	—	—	12,9	20,1	13,9	—	—
1,2-dikloreten	SAD	—	260	390	620	1090	1640	2450	3250	3500
	SR Njemačka	—	—	—	—	25	—	363*	—	—
	Francuska	—	—	—	—	6,3	—	35,5*	—	—
	Japan	—	—	—	—	129	268	823	1775	1962
	Italija	—	—	—	—	278	332	370	—	—
	Engleska	—	—	—	—	131	131	—	—	—

*1968

Monokloreten industrijski se može proizvesti kloriranjem etana, hidrokloriranjem etilena i esterifikacijom etanola kloridnom kiselinom. Zbog visoke cijene etanola dobivanje monokloretana esterifikacijom danas više nije tehnički važno.

Kloriranje je etana u monokloreten lako izvodljivo jer se prvi atom vodika molekule etana brzo zamjenjuje klorom (četiri puta brže nego drugi). Može se izvesti katalitički ili fotokemijski na povišenoj temperaturi. Termički se etan klorira u monokloreten na $250\text{--}500^{\circ}\text{C}$. Na 400°C nastupa lančani proces posredstvom slobodnih radikala reakcijama



koje se stalno ponavljaju.

Hidrokloriranje etilena je egzotermna, reverzibilna reakcija:

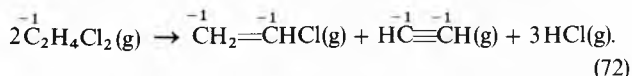


Između $130\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ona napreduje polako, a na $200\text{--}250^{\circ}\text{C}$ njena se ravnoteža pomiče ulijevo, pa treba naći uvjete pod kojima je brzina reakcije dovoljno velika, a položaj ravnoteže još nije odviše nepovoljan. U praksi se postiže različitim postupcima unutar $20\text{--}400^{\circ}\text{C}$, pomoću različitih katalizatora. U SAD se monokloreten najviše proizvodi na običnoj temperaturi, pod običnim tlakom uvođenjem smjese etilena i klorovodika u 2%-tnu otopinu aluminij-klorida u monokloretanu. Međutim, reakcija se izvodi i na $170\text{--}400^{\circ}\text{C}$ katalizom torijevim solima.

Monokloreten najviše se troši kao sirovina za proizvodnju tetraetilolova. Zbog razvoja mlaznih i sve veće upotrebe dizelskih motora, te djelomične zamjene tetraetilolova tetrametilolom, poslije 1957. rast je proizvodnje monokloretana usporio (tabl. 21).

1,2-dikloreten najduže je poznati klorirani ugljikovodik. Na običnoj je temperaturi kapljevitost koja vonjem podsjeća na triklorometan.

Suhi je 1,2-dikloreten stabilan na običnoj temperaturi. Na 600°C razlaže se na vinilklorid, aceten i klorovodik



Oba su atoma klora 1,2-dikloretana kemijski aktivna i mogu se zamijeniti drugim funkcionalnim grupama. Tako npr. 1,2-dikloreten s vodom na $160\text{--}170^{\circ}\text{C}$ hidrolizira u etandiol $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, a s amonijakom pod tlakom stvara etandiamin $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Izgleda da je 1,2-dikloreten manje otrovan od trikloretana ako je vrijeme izloženosti kratko, ali se čini da je smrtonosna doza manja nego kod triklorometana. U zraku radnih prostorija koncentracija 1,2-dikloretana ne smije prijeći 50 ppm.

1,2-dikloreten dobiva se egzotermnom reakcijom etilena s klorom:



Reakcija se može izvesti u kapljevitosti i u plinskoj fazi. Međutim, uz tu adiciju istodobno se odvija i supstitucija, pa je 1,2-diklorometan glavni proizvod samo pod određenim uvjetima. Povećavanjem se temperature ravnoteža reakcije (73) pomiče

ulijevo. Osim toga, unutar $50\text{--}150^{\circ}\text{C}$ ona je spora, a iznad 150°C u procesu sve više prevladavaju reakcije supstitucije. Zbog toga se 1,2-dikloreten dobiva katalitički, na niskim temperaturama. Za katalizatore se upotrebljavaju kloridi željeza, aluminija, bakra i antimona.

Jednim se postupkom 1,2-dikloreten dobiva reakcijom klora, zasićenog parama 1,2-dibrometana i zagrijanog na $40\text{--}50^{\circ}\text{C}$, s plinovitim etilenom. Zatim se plinovi hlade u kondenzatoru kojemu se, da bi se ukapljio samo 1,2-dibrometan, temperatura održava unutar $85\text{--}130^{\circ}\text{C}$, pa se drugim hlađenjem ukapluje 1,2-dikloreten i čisti rektifikacijom.

1,2-dikloreten uglavnom se troši kao sirovina za proizvodnju vinilklorida (više od 60% proizvodnje). Ostatak se upotrebljava

kao dodatak tetraetilolova (30–40% proizvodnje). U poratnim je godinama proizvodnja 1,2-dikloretena (tabl. 21) vrlo brzo rasla baš zbog preorijentacije proizvodnje vinilklorida s acetilenske sirovine na etilensku, petrokemijsku sirovinu.

1,1,2,2-tetrakloretan je poznat od 1869. Prvi je klorirani ugljikovodik koji se industrijski proizvodio u većim količinama (za dobivanje trikloretilena, tetrakloretilena i 1,2-dikloretilena).

Slabo je topljiv u vodi (0,29 g u 100 g vode na 20 °C), a i voda je slabo topljiva u njemu (1,13 g u 100 g 1,1,2,2-tetrakloretena). Međutim, lako se miješa s ostalim kloriranim otapalima i otapa mnoge prirodne organske materijale i spojeve.

U suhom i kad nije izložen djelovanju zraka ili svjetla, 1,1,2,2-tetrakloretan je stabilan prema zagrijavanju. Polako se dehidroklorira na zraku uz nastajanje trikloretilena i tragova fosgena. Pirolizom se raspada na klorovodik, klor, trikloretilen, tetrakloretilen, pentakloretan i heksakloretan. Do umjerenih temperatura jake kiseline ne djeluju na 1,1,2,2-tetrakloretan, ali s lužinama reagira otpuštajući klorovodik, čime nastaje trikloretilen.

1,1,2,2-tetrakloretan smatra se najotrovnijim i najopasnijim od svih kloriranih ugljikovodika. Otrovanje tetrakloretanom, udisanjem njegovih para, uzrokuje ozbiljne želučane smetnje. Pri kroničnom otrovanju 1,1,2,2-tetrakloretanom javljaju se simptomi poremećaja nervnog sustava praćeni drhtavicom, glavoboljom i pretjeranim znojenjem. Maksimalna koncentracija para 1,1,2,2-tetrakloretena u zraku radnih prostorija ne smije prijeći 10 ppm.

1,1,2,2-tetrakloretan može se dobiti vrlo egzotermnom reakcijom adicije klora na aceten:



Međutim, bez razrjeđenja klor i aceten reagiraju eksplozivno uz nastajanje kloracetilena, pa se reakcija (74) u industriji izvodi tako da se aceten i klor dovode odvojeno u čelični reaktor obložen olovom, napunjen 1,1,2,2-tetrakloretanom (koji služi kao razrjeđivač), uz intenzivno miješanje. Temperatura se reakcijske smjese održava unutar 70–80 °C hlađenjem reaktora vodom. Obično se ta adicija još i katalizira, npr. željezo(III)-kloridom, antimon(V)-sulfidom. Za uspješnu je izvedbu procesa potrebno u reaktoru održavati dovoljnu koncentraciju katalizatora i izbjegavati višak bilo klora (jer tada nastaje heksakloretan) bilo acetilena (jer tada nastaje dikloretilen). Ako je potrebno, proizvod se čisti pranjem vodom, pa otopinom nekog alkalijskog karbonata, hidrogenkarbonata, fosfata ili borata.

I 1,1,2,2-tetrakloretan uglavnom služi kao sirovina za proizvodnju kloriranih otapala, osobito trikloretilena. Ostala mu je primjena zasad nevažna.

Klorirani ugljikovodici etenskog reda obuhvaćaju pet spojeva: po jedan s jednim, tri i četiri, te dva sa dva atoma klora u molekuli. To su monokloretilen (monokloretan, vinilklorid, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$), 1,1-dikloretilen (1,1-dikloretan, $\text{CH}_2=\text{Cl}_2$), 1,2-dikloretilen (1,2-dikloretan, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$), trikloretilen (trikloretan, $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) i tetrakloretilen (tetrakloretan, perkloretilen, per, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$). Od tih je spojeva najvažniji vinilklorid. Također su važni i trikloretilen i tetrakloretilen (tabl. 22).

Vinilklorid je u običnim uvjetima bezbojni plin s vonjem koji podsjeća na monokloretan. Slabo je topljiv u vodi: na 25 °C u 100 g vode otapa se 0,11 g vinilklorida. I voda se slabo otapa u kapljevitom vinilkloridu: na –15 °C u 100 g vinilklorida otapa se 0,03 g vode. Vinilklorid je dosta stabilan. Počinje se razlagati tek na 450 °C. Suhi se vinilklorid ne raspada ni u kontaktu s metalima sve do 400 °C. Na višim temperaturama vlažni vinilklorid korodira željezo i čelik.

Vinilklorid se uskladištava u kapljevitom stanju. Da bi se spriječila njegova polimerizacija (kojoj je vrlo sklon), za vrijeme uskladištenja i transporta dodaju mu se stabilizatori (fenoli). Zbog zapaljivosti i eksplozivnosti njegovih smjesa sa zrakom potrebno ga je držati pod atmosferom dušika. Na uređajima skladišta za transport i pretakanje vinilklorida ne smiju se upotrebljavati dijelovi od bakra ni legura bakra, zbog mogućnosti nastajanja vrlo eksplozivnih acetilida (od acetilena koji je često prisutan u vinilkloridu).

Otrovnost je vinilklorida slična otrovnosti monokloretana. Zbog najnovijih otkrića o karcinogenom djelovanju vinilklorida

u SAD je 1977. smanjena dopuštena koncentracija vinilklorida u radnim prostorijama od 500 ppm na 10 ppm.

Za industrijsko dobivanje vinilklorida postoje dva osnovna procesa: katalitička adicija klorovodika na aceten i katalitička piroliza 1,2-dikloretena. Za oba postupka postoji više patentiranih varijanti. Donedavna se u Evropi upotrebljavao uglavnom acetilenski postupak, ali je poslije 1960. svugdje prednost dobivao jeftiniji pirolitički postupak. Te prednosti nisu toliko tehnološkog koliko ekonomskog karaktera; najviše zbog velikih troškova za električnu energiju u proizvodnji kalcij-karbida, potrebnog za dobivanje acetilena, i razmjerno male cijene nafte, potrebne za dobivanje 1,2-dikloretena.

Postupak adicije klorovodika na aceten zasniva se na reakciji:

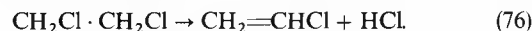


koja se izvodi tako da se osušeni aceten i (u višku) klorovodik vode kroz sloj katalizatora u sinteznoj peći. (U peći su brojne vertikalne cijevi, napunjene katalizatorom, kroz koje struje plinovi.) Katalizator je aktivni ugljen impregniran živa(II)-kloridom. Kako je reakcija (75) egzotermna, zagrijavanje je (do 80 °C) potrebno samo na početku rada peći. Zatim je potrebno hlađenje. Time dobiveni vinilklorid čisti se od primjesa (1,1-dikloretena i eventualno drugih kloriranih ugljikovodika, acetaldehida, koji nastaju sporednim reakcijama, i viška klorovodika) uglavnom ukapljivanjem i rektifikacijom.

Tablica 22
FIZIKALNA SVOJSTVA VINILKLORIDA, TRIKLORETELENA I TETRAKLORETELENA

Svojstvo	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
Talište (°C)	–153,7	–73	–19
Vrelište na ~0,1 MPa (°C)	–13,9	87,19	121,2
Kritična temperatura (°C)	158,4	298	347,1
Kritični tlak (MPa)	5,34	4,91	4,49
Gustoća na 15 °C (g/cm ³)	–	1,4762	1,63109
Napon para na 0 °C (kPa)	172,22	2,79	0,65
Latentna toplota taljenja (kJ/kg)	75,8	–	63,64
Latentna toplota isparivanja (na vrelištu, kJ/kg)	297,8	239,3	209,3
Granice eksplozivnosti para sa zrakom (vol. %)	4–20	12,5–90	nije eksplozivan

Piroliza se 1,2-dikloretena odvija procesom koji se može prikazati sumamom reakcijom:



Proces dobivanja vinilklorida na bazi te reakcije izvodi se također u pećima s cijevima napunjenim katalizatorom (aktivnim ugljenom). Kroz cijevi se vodi suhi 1,2-dikloretan a one se direktno griju. Kad se temperatura izlaznih plinova održava na 480–510 °C, može se ~50% dikloretena konvertirati u vinilklorid. Izlazni se plinovi hlade najprije direktno ohlađenim kapljevitim 1,2-dikloretanom. Pri tome se ukapljivi dio vinilklorida, a iz neukapljenih se plinova ostatak vinilklorida ukapluje u posebnom kondenzatoru. Iz ostatka neukapljenih plinova ispire se klorovodik vodom. Direktnim i indirektnim hlađenjem dobiveni proizvod uglavnom sadrži 1,2-dikloretan i vinilklorid. Iz te se smjese destilira vinilklorid pod tlakom dovoljnim da se može ukapljiti hlađenjem vodom. Zaostali se 1,2-dikloretan zatim destilira u drugoj koloni, u kojoj se odvaja od težih sastojaka, pa se dijelom vraća u hladnjak, a dijelom na pirolizu.

U jednoj varijanti tog procesa plinovima se nakon pirolize dodaje aceten koji se zatim katalitički veže s prisutnim klorovodikom, pa se dobiva više vinilklorida.

dekantacijom. Otpadni se mulj od kalcij-hidroksida i kalcij-klorida odvodi s dna reakcijske posude i prije ispuštanja čisti od ostataka trikloretilena pod smanjenim tlakom.

Termičko se dehidrokloriranje 1,1,2,2-tetrakloretana obično izvodi katalitički na 300...500 °C. Običan je katalizator barij-klorid ili smjesa barij-klorida i bakar-klorida na silikagelu ili aktivnom ugljenu. Osim toga upotrebljavaju se i drugi katalizatori (npr. aluminij-oksida na silikagelu, aktivni ugljen ili aktivni ugljen impregniran barij-kloridom).

Najviše se trikloretilen troši (v. tabl. 23) za odmašćivanje metala i čišćenje tekstila te općenito u tekstilnoj industriji. Ostatak se upotrebljava kao ekstrakcijsko sredstvo najviše za dobivanje alkaloida. Skoro je sasvim isključen iz upotrebe za proizvodnju masti i ulja zbog toksičnosti i drugih nepovoljnih svojstava.

Tetrakloretilen je bezbojna kapljevinu ugodnog vonja. Stabiliziran (istim tvarima kao i trikloretilen) postojan je u dodiru s običnim konstrukcijskim metalima, čak i u prisutnosti zraka, vode i svjetla, sve do ~140 °C. Inače, i kad je vlažan, polako se raspada na zraku. Pri tome nastaju trikloracetatna i kloridna kiselina. Izoliran od zraka i od tvari koje kataliziraju raspad tetrakloretilen je stabilan do ~500 °C.

Tetrakloretilen je znatno manje otrovan od trikloretilena. Dopuštena maksimalna koncentracija tetrakloretana u zraku radnih prostorija jest 200 ppm.

Tetrakloretilen najviše se dobiva kloriranjem trikloretilena i dehidrokloriranjem time nastalog pentakloretana, direktnim katalitičkim kloriranjem 1,1,2,2-tetrakloretana i katalitičkom oksidacijom 1,1,2,2-tetrakloretana kisikom. Uz to postoji još nekoliko patentiranih postupaka različitih proizvođača.

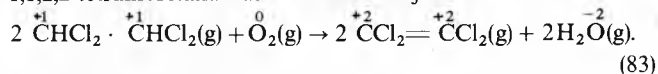
Prvi se od tih triju procesa zasniva na reakcijama



Direktno se katalitičko kloriranje 1,1,2,2-tetrakloretana radi proizvodnje tetrakloretana izvodi na visokim temperaturama. Zasniva se na oksidacijskoj reakciji



Dobivanje se tetrakloretana katalitičkom oksidacijom 1,1,2,2-tetrakloretana zasniva na reakciji



Najviše se tetrakloretilen upotrebljava za čišćenje tekstila, osobito sintetskoga, kojemu trikloretilen izbljeđuje boju i smanjuje dimenzije. Može se upotrijebiti i za odmašćivanje metala i ekstrakciju masti iz vrlo vlažnih materijala.

Klorirani ugljikovodici s više od dva atoma ugljika u molekuli. Najvažniji klorirani ugljikovodici s više od dva atoma ugljika u molekuli jesu monoklorpropilen (alilklorid, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$) i kloropren (2-klor-1,3-butadien, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$). Tehnički su važne i smjese viših kloriranih ugljikovodika poznate kao klorirani parafini.

Alilklorid je kapljevinu prodorna mirisa (talište -134,5 °C, vrelište 44,96 °C). Pokazuje reaktivnost alkena i organskih klorida. Tako npr. s klorom i bromom na nižim temperaturama stvara 1,2,3-trihalogenide. Vlažni je alilklorid korozivan, pa se mora držati u posudama od materijala otpornih na djelovanje klorid-iona. S alkalijama hidrolizira u propenol. Pri povoljnom pH s natrijevim solima mnogih organskih kiselina stvara estere. Reaktivnost alilklorida omogućuje sinteze mnogih složenijih spojeva.

Alilklorid je otrovan. Može uzrokovati mnoga oboljenja pa i smrt. Nadražuje kožu i na njoj stvara opekline. Već same pare alilklorida oštećuju oči. Smatra se da koncentracija para alilklorida u zraku pri stalnoj izloženosti ne smije prijeći 5 ppm. Vonj se alilklorida počinje osjećati pri koncentracijama od 3...6 ppm.

Alilklorid se dobiva direktnim kloriranjem propilena na temperaturi ~300 °C, potrebnom da se sačuva dvostruka veza:



Alilklorid se danas troši kao intermedijer, najviše (~3/4 proizvodnje) za dobivanje glicerola, a veliki dio ostatka za dobivanje epiklorhidrina (1-klor-2,3-epoksiopropana) i nešto za dobivanje propenola. Proizvodnja je alilklorida u SAD 1972. bila nešto veća od 100 kt.

Kloropren (2-klor-1,3-butadien), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{CH}=\text{CH}_2$, bezbojna je kapjevina (talište -130 °C, vrelište 59,4 °C) karakteristična vonja i kemijski vrlo aktivna. Slabo je topljiv u vodi, ali se miješa s većinom organskih otapala.

Atom je klora u kloroprenu vrlo čvrsto vezan za atom ugljika, pa je kemijski vrlo malo aktivan. Međutim, zbog velike elektroaktivnosti klorova atoma, prema njemu su pomaknuti elektroni iz obje dvostruke veze, pa su one kemijski vrlo aktivne. Tako se npr. kloropren spontano polimerizira čak i na običnoj temperaturi, a u prisutnosti inhibitora polimerizacije stvara cikličke dimere. Osim toga, na dvostruke veze kloroprena mogu se adirati različiti anorganski i organski spojevi.

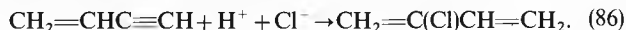
Kloropren lako reagira s kisikom čak i na niskim temperaturama stvarajući polimerizirane peroksidi tipa $-\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})= \text{CHCH}_2\text{OOCH}_2\text{C}(\text{Cl})=\text{CHCH}_2\text{OO}-$. Tu reakciju pomaže svjetlo, peroksidi i klorovodik, a inhibitori djeluju na nju antioksidansi kao što su pirogalol, fenotiazin i hidrokinon. Klor se uglavnom adira na kloropren otopljen u triklorometanu na 10 °C, kao i brom, isključivo na atome 1 i 4, pa tim reakcijama nastaju 1,2,4-triklor-2-buten, odnosno 1,4-dibrom-2-klor-2-buten.

Kloropren je otrovan i zapaljiv, a u smjesi sa 80...96% zraka eksplozivna. Maksimalna dopuštena koncentracija kloroprena u zraku jest 20...25 ppm.

U većini postupaka za dobivanje kloroprena za sirovine služe spojevi sa četiri atoma ugljika u molekuli. Iz tih se spojeva kloropren dobiva različitim operacijama kloriranja i dehidrokloriranja. Neki se postupci dobivanja kloroprena zasnivaju na dimeriziranju spojeva sa dva atoma ugljika u molekuli. Danas najvažniji industrijski postupak dobivanja kloroprena jest iz monovinilacetilena. Pri tome se najprije dobiva monovinilacetilen dimeriziranjem acetilena u koncentriranoj otopini bakara(I)-klorida i amonij-klorida na 80 °C:



Zatim se, u istoj otopini, na 20...50 °C monovinilacetilen tretira koncentriranom kloridnom kiselinom, pri čemu se odvija reakcija



Kloropren je važna sirovina za proizvodnju sintetskih elastomera. (Od njega se dobiva tzv. neopren.)

Klorirani parafini prema američkoj su definiciji klorirani derivati kapljivitih i čvrstih viših parafina sa 10...30 atoma ugljika u molekuli. U Engleskoj se pod tim nazivom razumijevaju samo klorirani derivati kapljivitih parafina.

Klorirani parafini u fizikalnom su pogledu homogene viskozne kapljevine ili čvrste tvari s niskim talištem. U kemijskom su pogledu heterogene smjese. Svaki njihov uzorak može sadržavati desetine, pa i više, različitih molekula.

Obično se proizvode klorirani parafini sa 40...70% vezanog klora. Uobičajeno je da se svrstavaju prema sadržaju klora u četiri skupine: sa 40%, sa 50...55%, sa 60...65 i sa 70% klora. Međutim, fizikalna svojstva kloriranih parafina sa specifičnim sadržajem klora ovise o prirodi parafina od kojih su dobiveni i o temperaturi kloriranja koja je pri tome vladala. Općenito vrijedi pravilo da molekulska masa, gustoća i viskozitet kloriranih ugljikovodika koji se dobivaju iz jedne parafinske sirovine rastu s njihovim sadržajem klora.

Klorirani se parafini dobivaju uvođenjem plinovitog klora u parafinske ugljikovodike na temperaturama na kojima je viskozitet sirovine dovoljno nizak da dopušta slobodno razvijanje klorovodika i otapanje klora, a raspadanje proizvoda nije znatno (obično ne višim od 100 °C). Općenito se ne upotrebljavaju katalizatori. U nekim se postupcima parafini kloriraju u otopini, npr. u tetraklorometanu i heksaklorbutadienu.

Klorirani parafini nisu zapaljivi, nisu otrovni i ne djeluju korozivno. Zbog toga su i skladištenje i transport tih spojeva dosta jednostavni.

Klorirani se parafini najviše troše u industriji plastičnih masa kao tzv. sekundarni omekšivači (tvari koje poboljšavaju

djelovanje pravih omekšivača i time smanjuju potrošnju tih, obično vrlo skupih spojeva).

Cijeni se da je svjetska proizvodnja kloriranih parafina 1964. bila nešto veća od 50 kt.

Aromatski klorugljikovodici

Svih šest vodikovih atoma benzena mogu se zamijeniti klorom. Time se može dobiti dvanaest spojeva: monoklorbenzen, *o*-diklorbenzen, *m*-diklorbenzen, *p*-diklorbenzen, 1,2,3-triklorbenzen, 1,2,4-triklorbenzen, 1,3,5-triklorbenzen, 1,2,3,4-tetraklorbenzen, 1,2,3,5-tetraklorbenzen, 1,2,4,5-tetraklorbenzen, pentaklorbenzen i heksaklorbenzen. Osim derivata s atomima klora na jezgri, postoji mnoštvo aromatskih klorugljikovodika s atomima klora u bočnom lancu molekule, npr. derivati toluena: benzil-klorid ($C_6H_5CH_2Cl$), benzalklorid ($C_6H_5CHCl_2$) i benzotriklorid ($C_6H_5CCl_3$); klorderivata složenijih spojeva, npr. difenila, polifenila (pesticidi). U ovom je članku opisivanje aromatskih klorugljikovodika nužno ograničeno na najvažnije: monoklorbenzen i benzil-klorid.

Monoklorbenzen (tabl. 24) je bezbojna kapljčina s karakterističnim mirisom badema. U svim se odnosima miješa s mnogim organskim tekućinama, npr. alkoholima, esterima, alifatskim i aromatskim ugljikovodicima i kloriranim otapalima. Na običnoj temperaturi i pod običnim tlakom ni vlaga ni svjetlo ne djeluju na monoklorbenzen. Ako se pare monoklorbenzena zagrijevaju do $\sim 500^\circ C$, nastaje 4,4'-diklordifenil i drugi difenili. Ranije se monoklorbenzen najviše upotrebljavao za dobivanje diklordifeniltrikloretna (DDT) kondenzacijom s kloratom, u prisutnosti dimeće sulfatne kiseline. Alkalnom hidrolizom i katalitičkom hidrolizom monoklorbenzena parom (v. *Fenoli*, TE 5, str. 391) dobiva se fenol.

Tablica 24
FIZIKALNA SVOJSTVA MONOKLORBENZENA

Talište ($^\circ C$)	-45,58
Vrelište ($^\circ C$)	131,69
Kritična temperatura ($^\circ C$)	359,2
Kritični tlak (MPa)	4,52
Kritična gustoća (g/cm^3)	0,3654
Gustoća na $15^\circ C$ (g/cm^3)	1,11172
Latentna toplota taljenja (kJ/kg)	84,99
Latentna toplota isparavanja (na vrelištu, kJ/kg)	324,96
Toplota nastajanja od elemenata na $25^\circ C$ (kJ/mol)	-110,87
Dipolni moment (D)	1,69
Granice eksplozivnosti smjese sa zrakom (%): donja (na $100^\circ C$) gornja (na $150^\circ C$)	1,8 9,6

Monoklorbenzen je manje otrovan nego benzen. Ipak, duže udisanje koncentriranih para monoklorbenzena uzrokuje akutno trovanje. U radnim prostorijama koncentracija monoklorbenzena ne smije prijeći 75 vol. ppm.

Monoklorbenzen se dobiva katalitičkim kloriranjem ili oksikloriranjem benzena. Katalizatori za dobivanje kloriranjem obično su željezo, aluminij, željezo(III)-klorid, aluminij(III)-klorid. Pri tome nije moguće izbjeći paralelno nastajanje *o*-diklorbenzena i *p*-diklorbenzena. Za tu sintezu reaktanti moraju biti potpuno suhi. Iz smjese s diklorbenzenima može se monoklorbenzen odijeliti destilacijom vodenom parom.

Cijeni se da je 1968. svjetska proizvodnja monoklorbenzena bila 460...470 kt. Izgleda da se kasnije smanjila zbog uvođenja drugih postupaka dobivanja fenola i smanjenja proizvodnje DDT.

Benzil-klorid (tabl. 25) je bezbojna tekućina s vrlo ostrim, aromatskim vonjem.

Tablica 25
FIZIKALNA SVOJSTVA BENZILKLORIDA

Talište ($^\circ C$)	-39,2
Vrelište ($^\circ C$)	170,4
Gustoća para (zrak = 1)	4,34
Toplota izgaranja (kJ/mol)	3705,2
Napon para na $100^\circ C$ (kPa)	8

Netopljiv je u hladnoj vodi. S vrućom vodom hidrolizira u benzilalkohol. S etanolom, eterom i triklormetanom miješa se u svim omjerima. Djelovanjem oksidacijskih sredstava na benzil-klorid najprije nastaje benzaldehid, a zatim benzojeva kiselina. S kalij-cijanidom stvara benzilcijanid ($C_6H_5CH_2CN$). Ako se benzil-klorid grije s bakrom, nastaje dibenzil, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$. Reakcijom između benzil-klorida i anilina nastaje benzilanilin ($C_6H_5CH_2NHC_6H_5$). Na sličan se način benzil-klorid može upotrijebiti za uvođenje benzilne grupe i u druge spojeve s atomom dušika, što je važno za proizvodnju boja.

Nitriranjem benzil-klorida nastaje najviše *p*-nitrobenzil-klorid, a nešto manje orto-izomera i meta-izomera. Slično, kloriranjem benzil-klorida nastaju orto-spojevi i para-spojevi.

Benzil-klorid nije mnogo otrovan. Ipak je, pri rukovanju njime, potreban oprez jer iritira kožu i oči, a njegove pare veoma nadražuju sluznice.

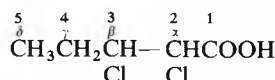
Benzil-klorid se dobiva kloriranjem toluena ugrijanog do vrenja. Pri tome nastaju još i benzalklorid i benzotriklorid. Nakon neutralizacije zaostalog klorovodika iz reakcijske smjese benzil-klorid se izdvaja destilacijom.

Svjetska je proizvodnja benzil-klorida svega oko desetine proizvodnje monoklorbenzena (nekoliko desetaka kt godišnje). Međutim, za razliku od proizvodnje monoklorbenzena, ona stalno raste.

Benzil-klorid služi kao sirovina za proizvodnju lijekova, insekticida i bojila (osobito trifenilmetanskih).

Klorkarboksilne kiseline

U molekulama karboksilnih kiselina (v. *Karboksilne kiseline*, TE 6, str. 661) klor može zamijeniti atome vodika na atomima ugljika različito udaljenih od karboksilne skupine. U nazivlju se klorkarboksilnih kiselina taj položaj klorovih atoma označuje ili grčkim slovima α , β , γ , δ , ω računajući od C-atoma karboksilne skupine, ili brojevima, s time da je broj 1 atom ugljika karboksilne skupine. Npr. spoj



naziva se α,β -diklorvalerijanskom kiselinom ili 2,3-diklorvalerijanskom kiselinom.

Od svih klornih derivata karboksilnih kiselina najvažniji su klorni derivati octene kiseline: monokloroctena kiselina $CH_2ClCOOH$, dikloroctena kiselina $CHCl_2COOH$ i triklor-octena kiselina CCl_3COOH (tabl. 26). Sve te tri kiseline snažno napadaju kožu, brzo stvarajući mjehure na njoj.

Tablica 26
FIZIKALNA SVOJSTVA KLOROCTENIH KISELINA

Svojstvo	$CH_2ClCOOH$	$CHCl_2COOH$	CCl_3COOH
Talište ($^\circ C$)	62,53 (α -oblik)	9,7...13,5	59,2 (teoretski)
Vrelište ($^\circ C$)	187,85	194,4	197,5
Topljivost (g u 100 g) na $25^\circ C$			
vode	510		1306
metanola	350		2143
etiletera	190		617
Konstanta disocijacije	0,0014	0,05	0,215...0,218

Monokloroctena kiselina je bijela delikvescentna tvar triju različitih kristalnih modifikacija. Sva tri oblika (α,β,γ) kristaliziraju u monoklinskom sustavu. U α -obliku s talištem $62,53^\circ C$ dobiva se brzom kondenzacijom para ili kristalizacijom iz veoma hlađenih vodenih otopina. U β -obliku dobiva se skrućivanjem taline monokloroctene kiseline, osobito ako je talina bila zagrijana do $67^\circ C$. U γ -obliku nastaje opreznim hlađenjem taline bez ikakva uznemirivanja površine.

Klor pojačava kiselu karakter karboksilne skupine, pa je trikloroctena kiselina jaka kiselina (mnogo jača od octene). Osim toga atom se klora monokloroctene kiseline lako može zamijeniti nekim drugim anionom ako pri tome postoje pogodni uvjeti za nastajanje metalnog klorida ili amonij-klorida.

Monokloroctena kiselina najčešće se dobiva direktnim katalitičkim kloriranjem octene kiseline na 85–120 °C. Katalizatori su za taj proces sulfatna kiselina ili fosfor(III)-klorid. Proizvod dobiven kloriranjem čisti se rekristalizacijom. Time dobiveni kristalizat sadrži ~89% monokloroctene kiseline. Matični lug koji sadrži octenu kiselinu, kloroctenu kiselinu i dikloroctenu kiselinu klorira se dalje u trikloroctenu kiselinu.

Monokloroctena kiselina uglavnom se upotrebljava kao intermedijar za dobivanje selektivnih otrova za korove (npr. 2,4-diklorfenoksiectene kiseline, 2,4,5-triklorfenoksiectene kiseline), tiocijanatnih insekticida, amonij-tioglikolata i farmaceutskih preparata.

Dikloroctena kiselina nastaje zajedno s trikloroctenom kiselinom opreznim kloriranjem octene kiseline. Smjesa se zagrijava s otopinom alkalijskih hidroksida, pri čemu se trikloroctena kiselina ekstrahira se pogodnim otapalom koje se ne miješa s vodom, kao što je etileter. Upotrebljava se kao intermedijar u organskim sintezama i za proizvodnju farmaceutskih proizvoda.

Trikloroctena kiselina nastaje kao konačni proizvod kloriranja octene kiseline. Najviše se upotrebljava za dobivanje natrij-trikloracetata, koji služi kao selektivni otrov za korove.

S. Lipanović

LIT.: E. H. Hunters, The Preparation, Properties, Chemical Behavior and Identification of Organic Chlorine Compounds. J. Wiley, New York 1948. — J. Billiter, Technische Elektrochemie. Knapp, Halle/Saale 1952. — J. Sconce, Chlorine, its Manufacture, Properties and Uses; ACS Monograph Nr. 154. Reinhold, New York 1962. — W. R. Kleckner, R. C. Sutter, Hydrochloric Acid u djelu Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York 1966. — I. Mellan, Industrial Solvents Handbook. Noyes Data Corp., Park Ridge (New Jersey) 1970. — A. J. Downs, C. J. Adams, Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine u djelu Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2. Pergamon Press, New York 1973. — K. Haas, P. Schmittinger, Chlor u djelu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9. Verlag Chemie, Weinheim 1975. — I. M. Якуменко, М. П. Пасманик, Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. Издательство химии, Москва 1976. — I. Csonka, B. Löw, H. Sugoldžić, I. Ivanović, Hlor i zaštita od hlora. Savezni centar za zaštitu i obrazovanje u rudarstvu i industriji, Tuzla 1977. — I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1978.

S. Lipanović Ž. Viličić

KOBALT (Cobaltum, Co), hemijski element VIIa podgrupe periodskog sistema elemenata, gde mu je položaj između železa i nikla. Atomski mu je broj 27, atomska masa 58,9332, elektronska konfiguracija $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$.

Postoji samo jedan prirodni izotop kobalta, ^{59}Co . Osim tog, poznati su veštački izotopi kobalta 53–58 i 60–64 (tabl. 1, gde o znači osnovno stanje, m metastabilno stanje, a zvezdice da se radi o različitim intenzitetima zračenja). Od tih je najvažniji izotop ^{60}Co . Upotrebljava se u radiološkoj terapiji raka, umesto skupog radijuma koji se ranije upotrebljavao. Dobija se iz prirodnog kobalta bombardovanjem termičkim elektronima.

Verovatno su se već u predistoriji prirodna jedinjenja kobalta upotrebljavala za bojenje stakla i glazura. U egipatskim grobovima iz doba pete dinastije (~2680–~2530) nađene su statuete ukrašene kobaltnim staklom. U Persiji su nađene ogrlice od kobaltnog stakla verovatno izrađene otprilike ~2250. U ruševinama Troje nađeno je kobaltom obojeno staklo koje verovatno potiče iz doba ~1200. Tehnika se bojenja stakla jedinjenjima kobalta kasnije razvijala u različitim zemljama. U Kini je dosegla visok stepen doteranosti za vreme dinastije Ming (1368–1644).

Naziv kobalt potiče od imena *Kobold* iz nemačke mitologije (ime duha kojemu se, među ostalim, pripisivalo čuvanje metala u utrobi Zemlje). Isprva su, u srednjem veku, rudari pod kobaltom razumevali rude kobalta i nikla, jer se, usprkos očiglednosti rudnog karaktera tih supstanci, iz njih nisu mogli dobiti tada poznati metali (zlato, srebro, bakar, železo, kalaj, olovo, živa). Upotreba se kobaltnih ruda i dalje ograničavala na bojenje stakla i keramike. U XVI je stoleću za te svrhe češki staklar Ch. Schürer počeo proizvoditi granulat od silikata kobalta (polaganim sipanjem rastopa u vodu), tzv. *smalt*. Taj pronalazak omogućio je osnivanje prve fabrike kobaltnog stakla (u Saskoj, 1660).

Kobalt je, doduše s mnogo primesa, prvi dobio Švedanin G. Brandt (1735). Kasnije je opisao neke njegove osobine i otkrio njegovu magnetičnost. T. Bergman, takođe Švedanin, 1780. je temeljitije opisao osobine kobalta, a J. Thenard je 1802. počeo ispitivati osobine jedinjenja kobalta.

Sve do 1910. upotreba je metalnog kobalta bila od malog značenja. Proizvodili su se uglavnom samo njegovi oksidi. Nakon toga, naročito za

vreme prvoga svetskog rata, počela se brzo razvijati proizvodnja metala, jer su brzo rasle potrebe kobalta za produkciju magnetskih limova i nerđajućih čelika. Kasnije se primena kobalta širila za pokrivenje potreba proizvodnje alatnih čelika na bazi karbida kobalta i volframa (od 1925. dalje), legura kobalta sa železom, aluminijumom i niklom za permanentne magnete (od 1935. dalje), legura otpornih na visokim temperaturama (od 1945. dalje) i visoko-elastičnih čelika (od 1960. dalje).

Tablica 1
VEŠTAČKI IZOTOPI KOBALTA

Izotop	Vrsta raspada	Stanje	Vreme poluraspada	
			Jedinica	Iznos
53	β^- β^-, γ	o	ms	247
			ms	262
54	β^-, γ β^-	o	min	1,5
			ms	194
55	β^-, γ	o	h	18
56	α, β^-, γ	o	d	77,3
57	α, γ, e	o	d	270
58	e α, β^-, γ	m	h	8,94
		o	d	70,78
60	e, β^-, γ β^-	m	min	10,5
		o	a	5,212
61	β^-, γ	o	h	1,6
62	β^-, γ^* β^-, γ^*	o	min	1,5
			min	14,0
63	β^-, γ	o	s	27,5
64	β^-	o	s	0,4

U prirodi se nalazi samo hemijski vezani kobalt. Zemljina kora sadrži ~0,001% vezanog kobalta. Najvažniji minerali kobalta jesu arsenidi, sulfidi, arsenidsulfidi i oksidi. Od arsenida najpoznatiji su skuterudit (CoAs_3) i smaltin (CoAs_2), od sulfida karolit ($\text{CuS} \cdot \text{Co}_2\text{S}_3$) i lineit (Co_3S_4), od arsenidsulfida kobaltin (CoAsS), a od oksida asbolan ($\text{CoO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Arsenidni se minerali kobalta najviše nalaze zajedno sa sulfidima bakra, nikla, srebra, bizmuta i arsenopiritom, u rudama koje su produkti tzv. Ag-Co-Ni-parageneze. Takve se rude nalaze u Kanadi, Maroku i u Rudnoj gori (ČSSR).

Najvažnije rude kobalta sa sulfidnim mineralima jesu rude bakra. Glavna su nalazišta tih ruda u Zairu i Zambiji. Te su rude ujedno i najvažniji izvori oksidnih minerala kobalta.

Od 1940. za snabdevanje svetske proizvodnje kobalta najvažnije su rude iz Zaira. Vrlo su važne i rude iz Zambije, Maroka, Kanade, Kube, Finske i u najnovije vreme s Filipina i iz Australije.

Prisutnost je jedinjenja kobalta u organizmima nužna za njihov život (npr. važan vitamin B_{12} kobaltovo je jedinjenje), pa se oni moraju njime redovno snabdevati. Tako se zemljište sa $2 \cdot 10^{-6}$ – $7 \cdot 10^{-6}\%$ kobalta smatra siromašnim za uzgoj biljaka. Koncentracija kobalta u zemljištu, dovoljna za normalan rast biljaka, treba da bude $13 \cdot 10^{-6}$ – $30 \cdot 10^{-6}\%$.

ELEMENTARNI KOBALT

Na prelomu je kobalt srebričasto-bele boje. Spoljnim je izgledom sličan železu i niklu. Ima dve alotropske modifikacije: β , stabilnu do oko 417 °C, a α , stabilnu iznad toga. β -modifikacija kobalta kristališe u gusto pakovanoj heksagonalnoj rešetki ($a=0,25071$ nm, $c=0,40614$ nm), a α -modifikacija ima površinski centriranu kubnu rešetku ($a=0,35370$ nm).

Gustina je kobalta $8,85 \text{ g cm}^{-3}$ (β -modifikacije na običnoj temperaturi; pod jednakim uslovima α -modifikacija ima gustinu od $8,80 \text{ g cm}^{-3}$), t.t. 1495 °C, t.k. (pod 0,1 MPa) verovatno 2802 °C, latentna toplota topljenja $259,6 \text{ J g}^{-1}$, isparavanja $\sim 6,28 \text{ kJ g}^{-1}$, specifična toplota (između 15 °C i 100 °C) $0,442 \text{ J g}^{-1}$, a koeficijent linearnog širenja (na 40 °C) $13,36 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.