

dostigla već 1947. godine. U SSSR, Kini i Velikoj Britaniji najizrazitije se opazio utjecaj otkrivanja velikih zaliha i povećanja vlastite proizvodnje nafte i plina. Osim toga, SSSR se posebno usmjerio i na proizvodnju energije iz nuklearnih elektrana.

U Hrvatskoj je u razdoblju od 1975–1990. provedena valorizacija ugljenih rezervi uz dopunska istraživanja za potvrdu već poznatih i pronalaženja novih rezervi (sl. 7). Time se pokazalo da rezerve lignita u Hrvatskoj iznose  $225 \cdot 10^6$  t, a nalaze se u konjičinskom bazenu (lokaliteti Poljanica-Sušobreg, Vrbovo, Batina), ivanečko-ladanjskom bazenu, Vukomeričkim goricama, u koprivničko-križevačko-bilogorskom bazenu (lokaliteti Petrov Dol, Vojakovački Kloštar), posavskom bazenu, na području Korduna i Banije (lokalitet Pješčanica) te u Dalmaciji (lokaliteti Košute-Turjadi, Sinj). Rezerve smeđeg ugljena (bez lignita) iznose  $37 \cdot 10^6$  t (Bukovica i Siverić u prominskom bazenu, Mursko Središće), a kamenog ugljena  $4 \cdot 10^6$  t (Pičan-Tupljak u Istri).



Sl. 7. Ugljeni bazeni u Hrvatskoj. 1 istarski, 2 primorski, 3 Krapina-Golubovec, 4 ivanečko-ladanjski, 5 konjičinski, 6 Vukomeričke gorice, 7 koprivničko-križevačko-bilogorski, 8 posavski

Udio ugljena u energetskoj bilanci Hrvatske smanjio se od 36% u 1961. na 1,12% u 1992. Najveća je proizvodnja ugljena u Hrvatskoj bila krajem 1950-ih godina. Tako je lignita najviše proizvedeno 1960. godine (1190 000 t), smeđeg ugljena (bez lignita) 1957. godine (596 000 t), a kamenog ugljena 1959. godine (860 000 t). Otada započinje stalni pad proizvodnje po prosječnoj godišnjoj stopi od 8,16%, da bi proizvodnja smeđeg ugljena potpuno prestala 1973. godine (obnovljena u malom obujmu 1989–1991), a lignita 1976. godine (obnovljena 1986–1989). Danas se u Hrvatskoj proizvodi samo kameni ugljen u količini od ~ 120 000 t (Tupljak u Istri) te manje količine lignita na novom površinskom kopu Vrbovo u Hrvatskom zagorju.

**O budućnosti ugljena.** Teško je ocijeniti hoće li ugljen uspješno konkurrirati energiji novih nuklearnih procesa. S obzirom na naftu i plin bit će zanimljiv dulje vremena, jer su zalihe ugljena mnogo veće od onih nafte i plina. Geološko-tektonске prilike često uvjetuju da se danas eksploatacija boljih ugljena obavlja jamskim radovima. No u nizu velikih bazena izvanredno su povoljne okolnosti za površinsku proizvodnju. Tako, npr., u brojnim sektorima appalachianskog bazena (SAD) slojevi visokokvalitetnog kamenog ugljena karbonske starosti leže vodoravno i na maloj dubini, što omogućuje jeftino površinsko otkopavanje s najvećom produktivnošću.

U novije se doba jamska eksploatacija nastoji zamijeniti podzemnom plinifikacijom, koja se sastoji od dobivanja plinovitog goriva tipa generatorskog plina djelomičnim izgaranjem ugljena u dubini. Tim i moguće još nekim postupcima, uz pomoć dubokih bušenja i destrukcija, mogle bi se iskoristiti zalihe u dubinama većim od 1000 m, koje su teško dostupne zbog previsokih

temperatura, te otežanog provjetravanja i odvođenja podzemnih voda.

Golema se sredstva ulažu ne samo u unapređenje pridobivanja nego i u oplemenjivanje te istraživanje novih ugljenosnih područja i pronalaženje još šire upotrebe ugljena. Najveća je važnost ugljena u industriji i širokoj potrošnji, manja u prometu. Nakon energetske krize 1980-ih godina sve više se ugljena troši u elektroprivredi. Iste su tendencije u crnoj metalurgiji i kemijskoj industriji, a slične se naziru u građevinskoj (proizvodnja cementa) i tekstilnoj industriji. Ugljeni se katalitičkim hidrogeniranjem mogu prevesti u tekuće ugljikovodike, u prvom redu u benzin (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 392). Zanimljivi su i rezultati proizvodnje umjetnog kaučuka, nekih polimernih materijala i raznih ljevkova na bazi ugljena, kao i urana iz pepela pojedinih ugljena (u nas su obavljeni takvi pokusi s pepelom ugljena iz Raše). Istražuje se i mogućnost upotrebe ugljena u proizvodnji hrane, što bi bio put da se i kompleksni prehrambeni proizvodi (ugljikohidrati, masti, ulja) proizvedu u industrijskim količinama. Neki dijelom već prije poznati procesi, npr. za proizvodnju tekućih goriva iz ugljena, te neki noviji postupci i dalje se usavršavaju.

V. Kranjec

LIT.: D. V. van Krevelen, J. Schuyer, Coal Science. Elsevier Publ. Co., Amsterdam, London, New York, Princeton 1957. – Ю. А. Жемчужников, Основы метрологии угл. и т. А. И. СССР, Москва 1960. – V. Kranjec, Geologija ugljena. Izdanje Studentskog centra, Zagreb 1962. – А. Г. Иванов, Угленосные формации. Наука, Ленинград 1967. – M. Herak, V. Kochansky-Devidé, V. Kranjec, B. Šinkovec, Земля, эволюция, структура, динамика, извор сировина. Izdanje Instituta za filozofiju znanosti i mir JAZU, Zagreb 1976. – J. Falbe (ed.), Chemie-rohstoffe aus Kohle. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977. – Gmelin-Durrer, Metallurgy of Iron, Vol. 1–4. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York-London-Paris 1992.

B. Koželj V. Kranjec A. Markotić

**UGLJIK** (Carboneum, C), kemijski element s atomnim brojem 6 i relativnom atomnom masom 12,011. Nalazi se u IV. B podskupini periodnog sustava elemenata. Poznati su izotopi ugljika s masenim brojevima 9–16, ali su stabilni samo izotopi  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$ . Elektronska konfiguracija ugljikova atoma jest  $1s^2 2s^2 2p^2$ .

Među kemijskim elementima ugljik zauzima posebno mjesto. Jedinstvena elektronska struktura omogućuje ugljikovim atomima da se vežu s atomima različitih elemenata, ali na mnoge načine i među sobom, stvarajući molekule od nekoliko atoma do više tisuća atoma ugljika međusobno povezanih u lančaste, prstenaste i umrežene strukture. Zbog toga ugljik tvori više spojeva nego, s iznimkom vodika, svi ostali kemijski elementi zajedno. Gotovo svi ti spojevi ubrajaju se u organske spojeve, jer je ugljik temeljni element žive tvari, čitava biljnog i životinjskog svijeta. Osim svoje uloge u životu organskom svijetu, ugljik je od goleme važnosti kao glavni kemijski sastojak goriva te kao temelj za dobivanje mnogih industrijskih proizvoda bez kojih je nezamisliva suvremena civilizacija.

Ugljik, kao drveni ugljen i čađa nastali pri izgaranju drveta, poznat je od prapovijesnih vremena. Dijamant se kao izuzetno tvrd mineral spominje u religijskim zapisima ← 700. godine. Njegovo je ime vjerojatno kovanica od grčke riječi *dianax* proziran i *adamas* nesplativ, postojan. Grafit je također poznat od prapovijesnih vremena, ali je često zamjenjivan s drugim mineralima. Tek 1779. godine C. W. Scheele dokazao je da je grafit modifikacija kemijskog elementa. Spajanjem s kisikom i mjerenjem mase oksida, S. Tennant je pokazao da je i dijamant modifikacija kemijskog elementa ugljika. Ime grafit potječe od grčke riječi *grafein* pisati.

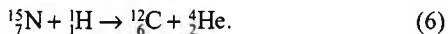
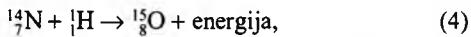
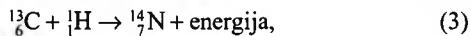
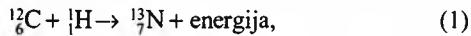
Prirodna izotopna smjesa sadrži pretežito izotop  $^{12}\text{C}$ , dok udio izotopa  $^{13}\text{C}$  varira u granicama 1,01–1,14%, već prema podjelu elementa. Najčešća vrijednost udjela izotopa  $^{13}\text{C}$  iznosi 1,11%.

Izotop ugljika  $^{12}\text{C}$  izabran je 1961. međunarodnim dogovorom u okviru Unije za čistu i primijenjenu kemiiju (IUPAC) kao standard kojemu je relativna atomna masa točno 12 i prema kojemu se izražavaju relativne atomne mase svih ostalih kemijskih elemenata.

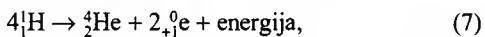
Od radioaktivnih izotopa ugljika najvažniji je izotop  $^{14}\text{C}$ , kojemu udio u atmosferi sadržanog ugljika (u obliku  $\text{CO}_2$ ) iznosi  $1,2 \cdot 10^{-10}\%$ . On nastaje kontinuirano nuklearnom reakcijom između u atmosferi prisutna dušika i termalnih neutrona stvorenih pod utjecajem svemirskog (kozmičkog) zračenja, dakle prema reakciji  $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ . Izotop  $^{14}\text{C}$  radioaktivan je i raspada se  $\beta$ -emisijom s vremenom poluraspada od 5 730 godina. Uz konstantnu brzinu nastajanja i konstantnu brzinu raspada, u atmosferi se održava stabilna ravnotežna koncentracija radioaktivnog izotopa  $^{14}\text{C}$ . On se kisikom iz zraka oksidira u ugljični(IV) oksid,  $^{14}\text{CO}_2$ , koji je ravnomjerno raspoređen među molekulama  $^{12}\text{CO}_2$  i  $^{13}\text{CO}_2$ . Pri procesima fotosinteze i disanja živi organizmi izmjenjuju ugljični(IV) oksid s atmosferom. Zato je udio izotopa  $^{14}\text{C}$  u izotopnoj smjesi ugljika u tkivima živih biljaka i životinja jednak udjelu u atmosferi. Ali nakon uginuća biljaka i životinja prestaje izmjena tvari s okolišem, pa zbog radioaktivnog raspada započinje eksponencijalni pad udjela radioaktivnog izotopa  $^{14}\text{C}$ . To smanjenje udjela radioaktivnog izotopa ugljika  $^{14}\text{C}$  u fosilnim ostacima tkiva biljaka i životinja temelj je eksperimentalne tehnike za *utvrđivanje starosti arheoloških nalaza* (v. *Radiohemija i radionuklidi*, TE 11, str. 429). Granica detekcije starosti je  $\sim 50\,000$  godina, kroz koje se vrijeme udio radioaktivnog ugljika smanji na 0,2% početne koncentracije, pa se mjereni signal gubi u signalu smetnje.

Radioaktivni izotop  $^{14}\text{C}$  umjetno se proizvodi reakcijom analognom onoj u atmosferi i nalazi široku primjenu kao radioaktivni obilježivač u studiju mehanizama kemijskih reakcija.

Ugljik je rasprostranjen širom svemira. Stabilni izotopi  $^{12}\text{C}$  i  $^{13}\text{C}$  sudjeluju u termonuklearnim reakcijama koje se događaju na nekim zvijezdama. Tijek tih termonuklearnih reakcija, koje čine tzv. ugljični (karbonski) krug, može se pokazati nizom reakcija:



Zbirno se taj fuzijski proces može prikazati reakcijom



dakle kao reakcija pri kojoj se četiri protona spajaju u helijevu jezgru uz emisiju dvaju pozitrona i  $\gamma$ -zrakâ. Ugljik je u toj termonuklearnoj reakciji katalizator koji omogućuje pretvorbu mase u energiju. Reakcija se odvija na tzv. vrućim zvjezdama ( $> 5 \cdot 10^8$  K), dok se na zvjezdama s nižom temperaturom ne odvija.

Maseni udio ugljika u Zemljinoj kori iznosi  $\sim 0,02\%$ , pa se po tome nalazi, prema različitim procjenama, između 13. i 19. mjesto među kemijskim elementima. Maseni udio ugljika u morskoj vodi iznosi  $0,003\%$ . Računa se da se oko 99,86% ugljika prisutnog na Zemlji nalazi u obliku minerala,  $\sim 0,13\%$  je u različitom obliku u morskoj vodi,  $0,002\%$  u atmosferi, a  $0,001\%$  u živim organizmima.

Ugljik i njegovi spojevi u prirodi su široko rasprostranjeni. Slobodan ugljik nalazi se u golemim količinama kao ugljen, što je amorfni oblik elementa s primjesama. Čisti ugljik u kristalnom obliku pojavljuje se kao dijamant i grafit.

Kemijski vezan u stijenama litosfere, ugljik se u prirodi nalazi pretežito u obliku karbonatâ kalcija, magnezija i ostalih elektropozitivnih elemenata. Javlja se i kao ugljični dioksid (ugljični(IV) oksid), razmjerno malen, ali za život vrlo važan sastojak atmosfere. Volumni udio ugljičnog dioksida u atmosferi je  $0,03\%$ , a maseni udio  $0,046\%$ . Čitav biljni i životinski svijet građen je od složenih spojeva koji uz ugljik sadrže u prvom redu vodik, kisik i dušik te neke druge elemente (organiski spojevi). U spojevima s vodikom ugljik se u Zemljinoj kori nalazi u velikim količinama

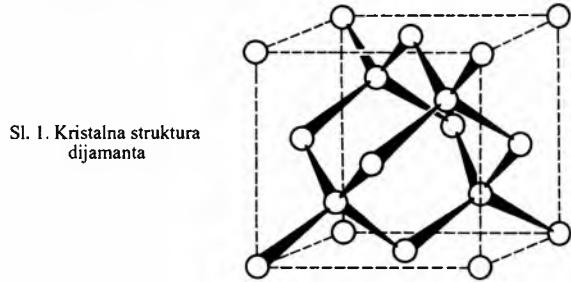
u nafti, bitumenu i asfaltu, tvarima koje su, kao i ugljen, ostaci nekadašnjeg života na Zemlji. Osim toga, velike količine kemikalija vezane ugljika nalaze se i u prirodnom plinu.

### ELEMENTARNI UGLJIK

Za elementarni ugljik uobičajeno se navodi da se u prirodi pojavljuje u tri alotropne modifikacije. Dvije od njih su kristalne (grafit i dijamant), dok se treća modifikacija naziva amorfnom. U nju se ubraja prirodni mineralni ugljen (v. *Ugljen*), koji uz ugljik sadrži i mnoge primjese, te proizvodi kao što su koks (v. *Ugljen*), čada (v. *Čada*, TE 3, str. 1), drveni ugljen i aktivni ugljen. Međutim, difrakcijskom se analizom pokazuje da je, u stvari, i bilo koji oblik tzv. amorfognog ugljika, iako s manjom uređenošću, mikrokristalične građe, da se sastoji od sitnih čestica grafitne strukture. Zbog toga, strogo uvezvi, amorfni ugljik nije posebna alotropna modifikacija ugljika.

**Grafit**, jedna od ugljikovih kristalnih alotropnih modifikacija, zbog svoje je tehničke važnosti obrađen u zasebnom članku, pa se ne opisuje na ovom mjestu. U tom se članku nalaze opširni podaci o njegovoj strukturi i svojstvima, o nalazištima i dobivanju prirodnog grafita, proizvodnji sintetskog grafita, pojedinim tehničkim vrstama i upotrebi (v. *Grafit*, TE 6, str. 250).

**Dijamant**. U kristalnoj strukturi dijamanta svaki je ugljikov atom tetraedarski okružen s četiri susjedna atoma i svi su međusobno povezani kovalentnim vezama. Tako nastaje golema kristalna rešetka i čitav je kristal velika molekula. Razmak među ugljikovim atomima iznosi  $154,5$  pm. Jedinična je celija dijamanta kubična celija s duljinom brida  $356,7$  pm (sl. 1).



Sl. 1. Kristalna struktura dijamanta

Dijamant je u čistom stanju bezbojan, optički transparentan, s velikim indeksom loma ( $n=2,41$ ) i velikom moći refleksije svjetlosti. Njegova je gustoća  $3,514$  g/cm $^3$ . Zbog jakih kovalentnih veza između ugljikovih atoma, dijamant je najtvrdja tvar nađena u prirodi (tvrdoca prema Mohsu = 10), ima visoko talište i malen temperaturni koeficijent volumnog rastezanja. Može se kalati uzduž kristalnih ploha, što omogućuje pretvaranje u prah i raznoliko brušenje kristala dijamanta kao ukrasnoga dragog kamena. Za razliku od grafita, dijamant vrlo slabo provodi električnu struju. Naime, slobodnih elektrona nema, svi se nalaze u čvrstim vezama među atomima. Valentna vrpca u kristalnoj strukturi dijamanta popunjena je elektronima, a širina zabranjene zone između valentne i vodljive vrpcu iznosi  $580$  kJ/mol, pa elektroni ne mogu termalnom pobudom prijeći u vodljivu vrpcu. Ali zbog malenih razmaka ugljikovih atoma, dijamant je odličan vodič topline. Toplinska mu je provodnost ( $530\text{ J m}^{-1}\text{ K}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ) pet puta veća od toplinske provodnosti bakra. Njegov toplinski kapacitet iznosi  $6,11\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ .

Razlika u entalpiji izgaranja dijamanta i grafita iznosi  $1,9$  kJ/mol i pokazuje da je  $\alpha$ -grafit termodinamički stabilniji od dijamanta pri sobnoj temperaturi, pa bi se mogao očekivati spontani prijelaz dijamanta u grafit. Ali zbog bitne razlike u kristalnoj strukturi, brzina prijelaza pri sobnoj temperaturi veoma je mala, praktički nemjerljiva, pa je dijamant pri sobnoj temperaturi metastabilan.

Gustoća je dijamanta veća od gustoće grafita, jer su razmaci među ugljikovim atomima u dijamantu manji. Zato se grafit može prevesti u dijamant samo pod utjecajem visokog tlaka i visoke temperature. Djelovanjem tlaka smanjuju se razmaci među atomima ugljika, a visoka temperatura omogućuje premještanje atoma u čvrstoj fazi, tj. prijelaz iz grafitne u dijamantnu strukturu.

Dijamant se u prirodi nalazi u razmjerno mekanim, vulkanским silikatnim stijenama kimberlitima, nazvanim prema južno-

afričkom gradu Kimberleyu, gdje je 1870. otkriveno bogato nalazište dijamantata. Kristali dijamanta nalaze se u silikatnom stijenju magnezija i željeza koje ispunjava prapovijesno vulkansko ždrijelo. Udio dijamanta u tim primarnim nalazištima razmjerno je malen i čini 1 dio na 150 milijuna dijelova jalovine. Dijamant se u prirodi nalazi i u sekundarnim nalazištima aluvijalnih pješčenjaka, kamo je dospio erozijom iz primarnih nalazišta. Proces nastajanja dijamanata u prirodi još je uvijek predmet aktivnog istraživanja. Otkriće dijamanata u željezno-niklenim i željezno-sulfidnim fazama meteorita pokazalo je vjerojatan put nastajanja dijamanta u prirodi. Pretpostavlja se da se proces odvija otapanjem ugljika (grafita) u rastaljenim metalima, odnosno stvaranjem metalnih karbida i rekristalizacijom dijamanata iz taline pod tlakom i temperaturom pri kojima je dijamant stabilna kristalna forma. Uspješna sinteza umjetnih dijamanata, koja se danas provodi industrijski, temelji se upravo na tom principu (v. *Drago kamenje, umjetno*, TE 3, str. 392).

Prirodni se dijamanti dobivaju od silikatnog materijala u kojem se nalaze tako što se sirovina najprije drobi, gravitacijski koncentrira ili flotira. Od koncentrata se dijamanti odjeljuju na više načina. Odjeljivanje može biti ručno, elektrostatičkim postupcima, taljenjem s alkalijama, na temelju površinske napetosti, a najčešće se provodi na namašćenim ploham (vibrirajući stolovi, putujuće trake) uz koje hidrofobni kristali dijamanta pri-  
onu, dok struja vode odnosi lakše, hidrofilne sastojke. Najveći su svjetski proizvođači prirodnih dijamanata Južnoafrička Republika, bivši SSSR, Angola, Namibija, Zair, Sijera Leone i Bocvana.

Zbog svoje tvrdoće, optičkih svojstava te mogućnosti da se na različite načine može brusiti, dijamant je najvredniji dragi kamen. Izbrušene kristalne plohe dijamanta mogu se savršeno polirati. S poliranih kristalnih ploha brušenog dijamanta odbija se velik dio svjetlosti koja pada na kristal, tako da dijamantno dragi kamenje pokazuje brillantnost. Zato se brušeni dijamant koji se upotrebljava za nakit naziva brillant. Zbog velikog indeksa loma, koji je različit za različne valne duljine svjetlosti, te zbog refleksije s vanjskih i unutarnjih kristalnih ploha, brušeni dijamant rasipa svjetlost i zato sija poput vatre. Masa, odnosno vrijednost dijamanta kao dragog kamena izražava se u karatima. Jedan je karat 0,200 g i različit je od istomene jedinice za kvalitetu ukrasnog zlata.

Boja je prirodnih dijamanata različita. Kao dragi kamenje najvredniji su, ali i najrjeđi, prozirni bezbojni ili slabo plavičasti dijamanti. Većina je ukrasnih dijamanata ružičasta. Obojeni mogu biti crveni, plavi, rijetko su zeleni, narančasti, ljubičasti ili žuti, a najčešće su žučkasti. Boja dijamanata može se promijeniti bombardiranjem dijamantnih kristala atomima drugih kemijskih elemenata.

Najveći dosad pronađeni prirodni dijamant (Cullinan, iz 1905) imao je prije brušenja masu 621,2 g (3 106 karata), a brušenjem je dobiveno 9 velikih i 96 malih briljanata. Ostali su znameniti dijamanti Koh-i-noor (106 karata), Regent (136 karata) i Veliki mogul, koji je prvobitno imao 787 karata, ali je kasnije razbijen u više manjih komada. Za razliku od njih, najveći umjetno sintetizirani dijamanti imaju masu ~ 1 karat.

Prva umjetna sinteza dijamanta od grafita provedena je uspješno 1952–55. u SAD. Danas se dijamanti industrijski proizvode primjenom tlaka od  $5,5 \cdots 100$  kbar i temperature od  $1200 \cdots 2800$  K (v. *Drago kamenje, umjetno*, TE 3, str. 393). Kao katalizatori pri sintezi upotrebljavaju se rastaljeni metali i to krom, željezo, nikal i drugi. Pretpostavlja se da se pretvorba grafita u dijamant odvija pomoću metalnih karbida kao međuproizvoda. Boja sintetskih dijamanata ovisi o temperaturi pretvorbe i mijenja se od crne (sinteza pri nižim temperaturama), preko zelene i žute, do bezbojnih kristala nastalih pri višim temperaturama. Dijagram fazā ugljika pri visokim temperaturama i tlakovima nije jednoznačno utvrđen i predmet je daljih istraživanja. S obzirom na tehničku primjenu, cijena umjetnih dijamana konkurentna je cijeni prirodnih dijamanata.

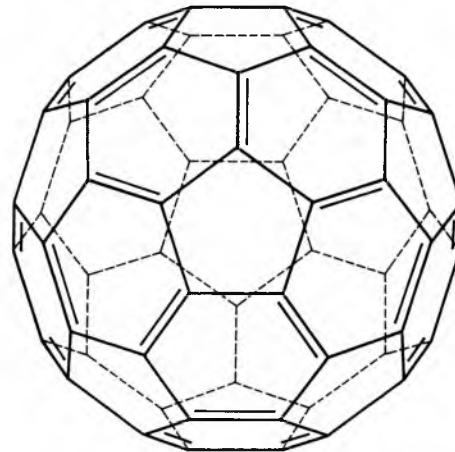
Veliki i polirani dijamanti smatraju se najvrednijim dragim kamenjem za izradbu nakita. Tehnička primjena dijamanta temelji se na njegovoj izuzetnoj tvrdoći i odličnoj toplinskoj provodnosti. Od dijamanta se izrađuju vrhovi i šiljci alata za obradbu tvrdih materijala. Zbog velike toplinske vodljivosti takvi se alati

ne pregrijavaju ni pri velikim radnim brzinama. Oštice za brušenje osobito tvrdih materijala, za rezanje stakla te za precizne kirurške instrumente, npr. za operaciju oka, također se izrađuju od dijamanta.

Uositnjeni dijamant upotrebljava se za brušenje i poliranje tvrdih materijala, pa i samog dijamanta. Od dijamanta se izrađuju i ležajevi za osovine preciznih strojeva i ušice za izvlačenje vrlo tankih žica tvrdih metala.

**Ostali kristalni oblici ugljika.** Osim kao dijamant i grafit, ugljak može pod posebnim uvjetima postojati u još nekoliko kristalnih oblika. *Lansdaleit* je kristalni oblik ugljika s tetraedarskim rasporedom ugljikovih atoma međusobno povezanih tako da tvore heksagonsku kristalnu rešetku. Otkriven je 1967. u meteорitima, a može se proizvesti tlačenjem monokristala  $\alpha$ -grafita uzduž osi *c*. Da bi se kristalna struktura stabilizala, uzorak se zagrijava na temperaturu višu od  $1000^{\circ}\text{C}$ . *Chaoit* je kristalna struktura ugljika koja se može dobiti sublimacijom pirolitičkoga grafita pri temperaturi  $2300^{\circ}\text{C}$  i tlaka 0,01 Pa. Nastaju bijeli, vrlo suti dendiriti kristali heksagonske simetrije.

**Fullereni.** Nakon 1985. godine, zahvaljujući ponajviše rado-vima H. W. Kroota i suradnika, sintetiziran je niz alotropnih modifikacija ugljika s velikim kuglastim molekulama koje uključuju i do 120 ugljikovih atoma. Kao primjer takvih spojeva može poslužiti *buckminsterfulleren*, najstabilniji među 1812 mogućih strukturnih izomera fullerenata koji sadrže 60 ugljikovih atoma u molekuli. Taj je spoj priređen u znatnijim količinama, kristalizira u obliku štapića heksagonske simetrije, a gustoća mu je  $1,678\text{ g/cm}^3$ . Njegova se molekula, građena u obliku krnjeg ikozaedra, sastoji od 12 peteročlanih i 20 šesteroclanih prstenova zatvorenih u kuglastu molekulu (sl. 2). Svi su peteročlani prstenovi potpuno okruženi šesteroclanim prstenovima. Zanimljivo je da se u središtu te kuglaste molekule nalazi šupljina dovoljne veličine da u nju stane atom ili ion nekog metala. Slika 2 prikazuje najstabilniju Kekuléovu strukturu te molekule, ali je moguće zamisliti postojanje 12 500 različitih Kekuléovih struktura.



Sl. 2. Najstabilnija Kekuléova struktura molekule fullere-na sa 60 ugljikovih atoma (buckminsterfulleren)

**Aktivni ugljen.** Pod aktivnim se ugljenom razumije finoporozni ugljak vrlo velike specifične površine. Dobiva se od tvari koje sadrže ugljak kemijskim aktiviranjem ili aktiviranjem s plinovima. Osim malenih količina kemijski vezanog kisika i vodika, aktivni ugljen sadrži, već prema upotrijebljenoj sirovini i načinu aktiviranja, i do 25% mineralnih tvari, poglavito silicijeva dioksida i soli alkalijskih i zemnoalkalijskih elemenata. Rendgenskom strukturnom analizom utvrđeno je da se ugljak u aktivnom ugljenu nalazi u obliku vrlo malih kristala grafita, između kojih se nalazi amorfnugljak stabiliziran kemijskim vezama s drugim prisutnim atomima, posebice s kisikom. Čvrsta struktura aktivnog ugljena ispresjecana je pukotinama i usjeklinama (porama). Idealno ih se predstavlja kao cilindrične pore. Zbog mnoštva pora, aktivni ugljen ima veliku unutarnju površinu koja mu daje veliku moć adsorpcije, tj. sposobnost vezanja različitih molekulnih vrsta. Veličina pora aktivnog ugljena ovisi o vrsti sirovine i o načinu aktiviranja. S obzirom na veličinu pora, razli-

kuje se mikroporozni aktivni ugljen s veličinom porā ~2 nm, srednjoporozni s veličinom porā 2–50 nm i makroporozni s veličinom porā >50 nm.

Adsorpcijska moć aktivnog ugljena ovisi o veličini porā, razdiobi porā po veličini, ali i o vrsti i broju kemijskih funkcionalnih skupina koje se nalaze na njegovoj unutarnjoj površini. Funkcionalne skupine sadrže kemijski vezan kisik i vodik, a nastaju pri aktiviranju sirovine. Najvažnije su skupine karbonilna, karboksilna, fenolna, laktomska, kinonska i esterska, koje površini aktivnog ugljena daju uglavnom kisela, a rjede i bazična svojstva.

Kao sirovine za proizvodnju aktivnog ugljena upotrebljavaju se drveni ugljen, različite vrste mineralnog ugljena, koks, drvo, slama, kosti, orahova ljuska, voćne koštice, različiti proizvodi preradbe nafte kao što su katran i asfalt, zatim otpatci u proizvodnji papira, različite otpadne suspenzije organskog materijala, fenolne smole, otpadne gume, otpatci od proizvodnje poli(vinil-klorida) i druge sirovine.

*Drveni ugljen* proizvodi se suhom destilacijom drveta, tj. zagrijavanjem bez pristupa zraka. Najčešće se za to upotrebljavaju cjepanice bukve, smreke i bora, koje se zagrijavaju u velikim retortama (v. *Drvo, kemijska prerada*, TE 3, str. 446).

Od mineralnih se ugljena za proizvodnju aktivnog ugljena upotrebljavaju vrste s povoljnijim masenim udjelom ugljika s obzirom na udio kisika i vodika. Ugljeni s malenim udjelom kisika i vodika, npr. antracit, vrlo se teško mogu prevesti u aktivni ugljen. Ugljeni s prevelikim udjelom vodika i kisika nisu prikladni za proizvodnju aktivnog ugljena, jer se u tehnološkom procesu obradbe materijal začepljuje i bubri, što se negativno odražava na adsorpcijska svojstva proizvoda.

Za proizvodnju aktivnog ugljena od mineralnih ugljena, najčešće se upotrebljava lignitni smeđi ugljen. On ima često velik udio pepela, a ponekad i sumpora. Udio pepela može se smanjiti ispiranjem ugljena smjesom vode i ulja. U vodenoj se fazi otapaju anorganske komponente, a u uljnoj fazi ostaje očišćeni ugljen. Tim se postupkom udio pepela može smanjiti i na desetinu početnog udjela. Kameni ugljen također se upotrebljava za proizvodnju aktivnog ugljena. Pepelom bogat kameni ugljen pročišćuje se flotacijom, oksidacijom i drugim kemijskim postupcima. Silikatni dio anorganskog dijela ugljena može se ukloniti obradbom ugljena otopinom natrijeva hidroksida ili natrijeva karbonata, pri čemu se taj dio anorganske tvari otapa prevodenjem u topljivi natrijev silikat. Nakon uklanjanja tog dijela, kameni ugljen se predoksidira zrakom, nitroznim plinovima ili tekućim oksidirajućim sredstvima pri temperaturi 150–350 °C, pri čemu se udio vezana kisika u ugljenu povećava. Nakon toga sirovina se podvrgava tzv. švelanju (suha destilacija pri razmjeru niskoj temperaturi) i aktivira na temperaturama između 600 i 1000 °C pomoću slabo oksidirajućeg plina, npr. smjesom vodene pare i inertnog plina.

Od soli aromatskih karboksilnih kiselina koje nastaju oksidacijom petrol-koksa dušičnom kiselinom, može se dobiti aktivni ugljen s kontroliranom veličinom porā. I kiseli mulj pri proizvodnji nafte, uz dodatak drugih finodispersiranih ugljevitih tvari, upotrebljava se za proizvodnju aktivnog ugljena. Iz sulfuriranog asfalta ili smjese asfalta i elementarnog sumpora proizvodi se aktivni ugljen sa sumporom.

Od karbida silicija, titana, cirkonija, aluminija i bora može se dobiti aktivni ugljen tako što se metali iz karbida uklone prevodenjem u hlapljive kloride ili oksikloride obradbom karbida elementarnim klorom.

Postupak proizvodnje aktivnog ugljena ovisi o vrsti sirovine. Nekarbonizirane sirovine mogu se izravno prevesti u aktivni ugljen kemijskim aktiviranjem. Provodi li se aktiviranje plinovima, tada se u pravilu najprije provodi karbonizacija (pougljivanje), odnosno suha destilacija sirovinā, a nakon toga aktiviranje. Ali poznati su i postupci za izravno aktiviranje nekarboniziranih sirovina plinovima.

Kemijsko se aktiviranje provodi dodatkom različitih kemikalija sirovini i zagrijavanjem smjese do temperaturā između 400–1000 °C, a aktiviranje plinovima pomoću vodene pare ili ugljičnog dioksida pri temperaturama 800–1000 °C. Proces se provodi u jamnim, rotacijskim i etažnim pećima ili pećima s fluidiziranim slojem koji imaju uređaje za uvođenje zraka i plina za aktiviranje te za odvođenje nastalih plinova (v. *Reakcijske peći*, TE 11, str. 486).

Prilikom *kemijskog aktiviranja* sirovina se miješa s kemikalijama za aktiviranje, a to mogu biti cinkov klorid i druge dehidrirajuće soli, fosforna i sumporna kiselina, kalijev sulfid, kalijev rodanid i niz drugih kemikalija.

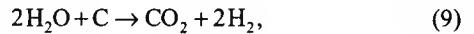
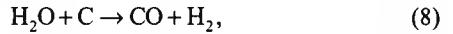
Prilikom aktiviranja cinkovim kloridom sirovina se miješa s koncentriranom otopinom cinkova klorida, zatim se osuši i zagrijava u rotacijskoj peći na temperaturi 600–700 °C. Proizvod se nakon hlađenja ispire vodom, pri čemu se cinkov klorid izluži i vraća u proces. Nakon obradbe solnom kiselinom, proizvod se ispire, mokro melje, filtrira, suši i pakira. Slično se aktivira i kalcijevim i magnezijevim kloridom. Iz ekoloških se razloga taj postupak aktiviranja sve više napušta, premda je aktiviranje cinkovim kloridom djelotvornije od aktiviranja plinovima.

Aktiviranje fosfornom kiselinom slično je aktiviranju cinkovim kloridom. Sirovina se miješa s fosfornom kiselinom, smjesa osuši i zagrijava na temperaturi 400–600 °C. Prednosti su tog procesa dobar iscrpk, kraće vrijeme i niža temperatura te dobra adsorpcijska svojstva proizvoda. Nedostatak je razmjerno visoka cijena recikliranja kemikalija za aktiviranje.

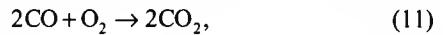
Aktiviranje kalijevim sulfidom primjenjuje se u proizvodnji aktivnog ugljena za medicinske svrhe. Sirovina (drvena piljevina, treset) pomiješa se s kalijevim sulfidom ili smjesom kalijeva hidroksida i elementarnog sumpora. Uz dodatak vode pripremi se pasta koja se ekstrudira u željeni oblik, karbonizira u rotacijskim pećima i aktivira pri temperaturi 800–900 °C. Pomoću razrijeđene solne kiseline iz ohlađenog se proizvoda izluži kalijev sulfid i nakon ispiranja vodom ukloni sumpor zagrijavanjem pri 500–600 °C.

Kemijskim aktiviranjem drvenog ugljena, lignina i drugih sirovina sumpornom kiselinom, odnosno pomoću SO<sub>3</sub> ili SO<sub>2</sub> i zraka, proizvodi se aktivni ugljen s ionskoizmjenjivačkim svojstvima. Kemijsko aktiviranje drugim kemikalijama nema veće tehničke važnosti.

Proizvodnja aktivnog ugljena postupkom *aktiviranja plinovima* temelji se na djelovanju vodene pare, ugljičnog dioksida ili njihove smjese na karboniziranu sirovinu pri povišenoj temperaturi. Naime, pri temperaturi 800–1000 °C vodena para i ugljični dioksid ponašaju se kao slaba oksidirajuća sredstva i s ugljikom reagiraju nizom endoternih reakcija:



Pri temperaturama nižim od 800 °C brzina aktiviranja vrlo je mala. Da bi se održala potrebna temperatura, u peći za aktiviranje uvodi se kontrolirana količina kisika ili zraka koji s vodikom i ugljičnim monoksidom egzotermno reagiraju:



Tim se reakcijama stvara potrebna toplina uz ponovno nastajanje plinova za aktiviranje. Istodobno se smanjuju parcijalni tlakovi vodika i ugljičnog monoksidu koji svojom prisutnošću u reakcijskom prostoru usporavaju brzinu aktiviranja.

Preciznom kontrolom sastava plinova u peći za aktiviranje, postiže se željena kakvoća dobivena aktivnog ugljena. Da bi se proces aktiviranja plinovima ubrzao, sirovini se dodaju malene količine katalizatora. Kao katalizatori upotrebljavaju se soli alkalijskih i zemoalkalijskih elemenata, kloridi, sulfati, acetati, karbonati, sulfiti te različite kiseline i lužine. Industrijski se najčešće upotrebljava kalijev hidroksid i kalijev karbonat. Katalizatori se dodaju u malenim količinama, od 0,1–5%, i to u čvrstu obliku ili u obliku otopine, ako se sirovina prije aktiviranja ekstrudira u valjkasti oblik.

Aktivni ugljen za posebne namjene proizvodi se *naknadnom obradom* ili *impregniranjem*. Tako se veoma čisti aktivni ugljen s malim udjelom pepela, koji se upotrebljava u medicinske i farmaceutske svrhe te u proizvodnji specijalnih kemikalija, dobiva

ispiranjem aktivnog ugljena otopinom solne ili dušične kiseline i naknadnim temeljitim ispiranjem vodom.

Broj funkcionalnih skupina na površini aktivnog ugljena može se povećati naknadnim aktiviranjem pomoću nitroznih plinova pri  $100\cdots600^{\circ}\text{C}$ .

Obrad bom vodikom pri  $200\cdots540^{\circ}\text{C}$  smanjuje se udio kemiski vezanog kisika u aktivnom ugljenu. Udio sumpora smanjuje se tretmanom aktivnog ugljena vodenom parom i vodikom, a željezo se uklanja klorom, halogenidima ili ugljičnim monoksidom, koji sa željezom tvore hlapljive halogenide, odnosno karbonile.

Posebne vrste aktivnog ugljena dobivaju se impregniranjem različitim kemikalijama. Tako se aktivni ugljen za filtre plinskih maski impregnira kalijevim permanganatom i sodom, ili spajevima cinka, bakra ili žive. Različite vrste aktivnog ugljena s katalizatorskim svojstvima dobivaju se nanošenjem plamenitih metala ili smjesa različitih kemikalija na njegovu površinu. Za katalitičku oksidaciju sumpornog dioksida kisikom u sumporni trioksid u proizvodnji sumporne kiseline, upotrebljava se aktivni ugljen impregniran manganom, kromom, niklom, vanadijem, molibdenom, jodom ili arsenom.

Aktivni ugljen dolazi u potrošnju u praškastom obliku, zrnatom (granuliranom) i nepravilnom obliku ili u obliku valjčića, listića i kuglica. Zrnati aktivni ugljen proizvodi se aktiviranjem prikladno usitnjene sirovine (npr. zrna drvenog ugljena) ili drobljenjem prethodno briketirane sirovine. Samljevena sirovina (npr. kameni ugljen) miješa se s nekim vezivnim sredstvom, oblikuje u brikete, švela i usitnjava prije aktiviranja do određene veličine zrna. Mehanička svojstva zrnatoga aktivnog ugljena ovise o sirovini i upotrijebljenu vezivu, ali i o stupnju aktiviranja. Visokoaktivirani aktivni ugljeni sadrže pore većeg volumena i stoga su manje gustoće i tvrdoće.

Za proizvodnju cilindričnoga aktivnog ugljena (u obliku valjčića) uzima se fino samljevena sirovina, koja se u gnječilici pomiješa s vezivom, a zatim se pomoću cilindarske preše (diskontinuirano) ili ekstrudera (kontinuirano) istiskuje i reže u valjčice promjera nekoliko milimetara. Prešanjem se proizvodi aktivni ugljen i u obliku listića debljine do 7 mm.

Kao veziva za briketiranje i oblikovanje aktivnog ugljena upotrebljavaju se katran, dobiven destilacijom drveta, silika-gel, željezni hidroksid, aluminijev hidroksid, smjese fenola i aldehida i njihovi kondenzacijski proizvodi. Neke sirovine kao što su tre-set, lignin, bitumen, smedni ugljen, s malo pepela i sumpora, mogu se oblikovati i briketirati i bez dodatka veziva.

Mikroporozni aktivni ugljen u obliku kuglica proizvodi se dispergiranjem rastaljenog katrana u kuglice koje se, nakon oksidacije zrakom, aktiviraju pomoću vodene pare. Taj proizvod nalazi široku primjenu za uklanjanje sumpornog dioksida iz plinova.

Aktivni ugljen dolazi u trgovinu pod različitim trgovackim nazivima, a klasificira se s obzirom na vanjski izgled i vrstu primjene. Prema vanjskom izgledu praškasti aktivni ugljen karakterizira se stupnjem mljevenosti, odnosno finocom čestica, zrnati aktivni ugljen donjom i gornjom granicom veličine zrna, a oblikovani (najčešće valjkasta oblika) promjerom i duljinom valjčića.

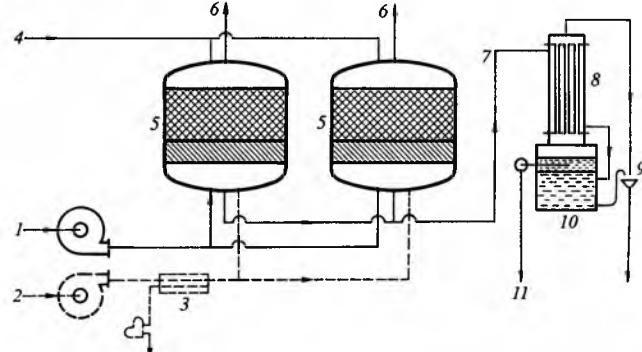
S obzirom na primjenu, nema jednoznačne klasifikacije aktivnog ugljena. Primjenu uvjetuje veličina pora (mikroporozni, mezoporozni i makroporozni aktivni ugljen), vrsta i koncentracija kemijskih funkcionalnih skupina u aktivnoj površini i mehanička svojstva aktivnog ugljena. Adsorpcijska moć aktivnog ugljena ovisi u prvom redu o specifičnoj (unutarnjoj) površini, koja može biti  $500\cdots1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , a utvrđuje se mjerenjem adsorpcijske izoterme, najčešće pomoću dušika kao adsorbiranog sredstva. Osim veličinom unutarnje površine, odnosno veličinom i razdiobom veličine pora, adsorpcijska svojstva aktivnog ugljena karakteriziraju se i sposobnošću adsorpcije određene molekulne vrste (npr. fenol, jod) iz vodene otopine.

Mogućnost primjene aktivnog ugljena ovisi o njegovoj nasipnoj gustoći, veličini čestica zrna, čvrstoći zrna, kemijskoj i termičkoj stabilnosti, udjelu pepela, vlage, kiseline, lužina ili soli. Udio pepela varira od nekoliko desetinki postotka do 30%. Najvažniji sastojci pepela aktivnog ugljena jesu silicijev dioksid te alkalijske i zemnoalkalijske soli, najčešće karbonati i fosfati.

*Upotreba aktivnog ugljena.* Velika adsorpcijska moć aktivnog ugljena, koja se očituje u sposobnosti da na svojoj površini veže

veću količinu adsorbirane tvari i pri vrlo malim koncentracijama, odnosno parcijalnim tlakovima, omogućuje upotrebu aktivnog ugljena za uklanjanje različitih molekulnih vrsta iz plinova i tekućina. Velike količine aktivnog ugljena služe za uklanjanje para organskih tvari iz zraka ili drugih plinskih smjesa, što nalazi široku primjenu u zaštiti okoliša i u sakupljanju (recikliranju) organskih spojeva (otapala) u različitim tehnološkim procesima.

Uklanjanje parâ otapala adsorpcijom provodi se tako što se plin (ili zrak) koji sadrži pare organskog otapala provodi kroz vertikalne adsorbere napunjene aktivnim ugljenom. Radi se kontinuirano s paralelnim ili serijskim nizom adsorbera (sl. 3) i s mogućnošću usmjeravanja plinskog toka u adsorber s regeneriranim aktivnim ugljenom. Kako je adsorpcija egzoterman proces, brzinu plinskog protoka kroz adsorber treba optimalno izabrati. Takve su brzine  $0,2\cdots0,5 \text{ m/s}$ . Pri manjim se brzinama bolje iskoristavaju kapaciteti adsorpcije, ali oslobođenu toplinu adsorpcije treba dostatnom brzinom plinskog toka odvesti iz adsorbera kako se aktivni ugljen ne bi pregrijao, pa i zapalio. Plin za adsorpciju provodi se kroz adsorber u jednom, a plin za regeneraciju aktivnog ugljena u drugom smjeru. Regenerira se provođenjem pregrijane vodene pare i nekog inertnog plina kroz adsorber. Zbog povišene temperature ( $\sim 120^{\circ}\text{C}$ ), tvari se s aktivnog ugljena resorbiraju i pare izlaze iz adsorbera zajedno s vodenom parom i inertnim plinom i uvode se u kondenzator. Nakon kondenzacije, u odjeljivaču se razdvojaju organska i vodena faza. Aktivni se ugljen zatim u adsorberu osuši toplim zrakom, ohladi i ponovno upotrebljava. On zadržava svoja adsorpcijska svojstva dulje vrijeme ako se regeneracija provodi pravilno i pri dovoljno visokoj temperaturi.



Sl. 3. Postrojenje za čišćenje zraka adsorpcijom na aktivnom ugljenu. 1 zrak onečišćen parama otapala, 2 čisti, suhi zrak, 3 grijač, 4 vodena para, 5 adsorberi, 6 očišćeni zrak, 7 destilat, 8 kondenzator, 9 otpadna voda, 10 odjeljivač, 11 otapalo

Adsorberi s aktivnim ugljenom za uklanjanje para upotrebljavaju se u industriji umjetnih tekstilnih vlakana za adsorpciju alkohola, acetona, ugljičnog disulfida i metilen-klorida, u industriji plastičnih folija za adsorpciju estera, alkohola, ketona, kloriranih ugljikovodika, dimetilformamida, tetrahidrofurana i toluena, u ekstrakciji za sakupljanje benzinskih para i kloriranih ugljikovodika, u industriji gume i ljepila za adsorpciju benzina, benzena i toluena, u proizvodnji polimernih materijala i obradbi plastike za adsorpciju estera, alkohola, ketona, etena i kloriranih ugljikovodika, u tiskarskoj industriji (duboki tisk) za adsorpciju toluena, ksilena i kloriranih ugljikovodika.

Adsorpcijska moć aktivnog ugljena ovisi i o kemijskim svojstvima i molarnoj masi adsorbiranih tvari, što se primjenjuje u procesima separacije, npr. benzina i težih ugljikovodika iz prirodnog plina.

Aktivni ugljen upotrebljava se za čišćenje zraka za specijalne industrijske namjene, u zaštiti okoliša od otrovnih plinova i uređajima za klimatizaciju. Često se u te svrhe upotrebljava posebno impregnirani aktivni ugljen. Sumporovodik se može na aktivnom ugljenu oksidirati do elementarnog sumpora sumpornim dioksidom kao oksidacijskim sredstvom.

Filtri plinskih maski za vojne i industrijske svrhe pune se cilindričnim ili finogranuliranim aktivnim ugljenom. U vojničkim plinskih maskama aktivni je ugljen, radi boljeg uklanjanja otrova, impregniran solima kroma, bakra ili srebra.

Za zaštitne maske u industriji i obrtu aktivni se ugljen impregnira kemikalijama prema sastavu otrovnih plinova: za zaštitu od

kiselih plinova kalijevim karbonatom, za vezanje amonijaka i sumporovodika solima cinka, za vezanje cijanidne kiseline solima bakra, a za vezanje živinih para impregnira se jodom ili sumpornim spojevima.

U uređajima za klimatizaciju primjenjuje se aktivni ugljen za pročišćavanje onečišćenog zraka, a u pročišćavanju otpadnih plinova aktivni ugljen konkurira drugim procesima pročišćavanja kao što su adsorpcija i termičko ili katalitičko spaljivanje nečistoća.

Danas se aktivni ugljen sve više upotrebljava u filterima za adsorpciju benzinskih para na rezervoarima velikih motornih vozila. Tijekom stajanja vozila, isparene benzinske pare adsorbiraju se u filtru na odzračnoj cijevi rezervoara, a kad motor proradi, adsorbirani se benzin isiše strujom zraka koja prolazi kroz filter. Tako se okoliš štiti od benzinskih para i smanjuju se gubici benzina zbog ishlapljivanja. U nuklearnim centralama upotrebljavaju se filtri s aktivnim ugljenom, impregniranim kalijevim jodium i jodom, za vezanje radioaktivnih jodnih spojeva izotopnom izmjenom.

Za pročišćavanje tekućina, odnosno otopina aktivnim ugljenom, primjenjuje se nekoliko postupaka. Prema jednom od njih, otopina se propušta kroz slojevite filtre s aktivnim ugljenom koji se često nalazi između slojeva dijatomejske zemlje. Taj se postupak pročišćavanja primjenjuje za čišćenje otopina prilikom galvanizacije te za čišćenje vode u bazenima za kupanje.

Drugi se način čišćenja manjih količina otopine aktivnim ugljenom temelji na pripravi suspenzije praškastoga aktivnog ugljena izravno u pročišćavanoj otopini. Praškasti aktivni ugljen ili već pripremljena smjesa ugljena u vodi dodaje se u otopinu, suspenzija se miješa i nakon nekog vremena filtrira, obično kroz filter s dijatomejskom zemljom. Zagrijavanjem se smanjuje viskoznost suspenzije i povećava brzina difuzije, čime se skraćuje vrijeme adsorpcije (obično 15...30 minuta).

Za uklanjanje manjih koncentracija nečistoća adsorpcijom na aktivnom ugljenu primjenjuje se postupak procjedivanja (perkolacije) otopina kroz kolonu (perkolator) s visokim slojem aktivnog ugljena. Tim se postupkom pročišćuje voda za piće. Voda se provodi kroz kolonu s granuliranim ili valjkasto oblikovanim slojem aktivnog ugljena visine 2...3 m. Brzina protoka vode kroz kolonu iznosi 15...40 m/h, što odgovara trajanju kontakta vode s aktivnim ugljenom od 5...10 minuta. Osim adsorpcije organskih nečistoća, zbog katalitičkog djelovanja aktivnog ugljena iz vode uklanja se i eventualno prisutni klor, ozon i mangan.

Adsorpcijska moć aktivnog ugljena u koloni obnavlja se ispiranjem adsorbiranih tvari protustrujnim tokom vode brzinom 40...70 m/h. Aktivni ugljen upotrijebljen više puta i sa začepljenim porama termički se regenerira u pećima istovrsnim onima u kojima se aktivira ugljen.

Pri čišćenju otpadnih voda perkolacijom, zbog većeg udjela nečistoća, povećava se vrijeme kontakta vode s aktivnim ugljenom na 30...60 minuta, što se postiže smanjenjem brzine protoka na 3...6 m/h.

Aktivni ugljen nalazi široku primjenu u industriji šećera za dekoloriranje (obezbojenje) šećerne otopine, zatim u industriji vina, piva i voćnih sokova za uklanjanje nepoželjnih boja i okusa, u proizvodnji ulja i masti, u farmaceutskoj i kemijskoj industriji za pripravu čistih kemikalija.

Kao katalizator aktivni se ugljen primjenjuje prilikom sinteze fozgена od ugljičnog monoksida i klora, sinteze sulfurilnog klorida od sumpornog dioksida i klora, pri katalitičkoj oksidaciji sumpornog dioksida u sumporni trioksid, a zajedno s manganim dioksidom kao depolarizator kisika u suhim baterijama. Kao nosilac katalizatora, npr. cink-acetata, upotrebljava se u proizvodnji vinil-acetata i impregniran plamenitim metalima služi kao katalizator za hidriranje i dehidriranje.

U kućanstvu se aktivni ugljen upotrebljava kao dezodorans u hladnjacima. U cigaretnim filterima adsorbira nikotin, a posebno čist aktivni ugljen služi u medicini za adsorpciju štetnih tvari u probavnom traktu te prilikom pročišćavanja krvi.

**Kemijska svojstva ugljika.** Istaknuto je kemijsko svojstvo ugljika njegova oksidacija kisikom iz zraka, a očituje se kao reakcija uz pojavu plamena i svjetlosti te razvijanje topline. Reakcija je kao goreњe poznata od pračovjeka, od podržavanja i čuvanja vatre u šipljama, pa sve do današnjeg masovnog iskoristištanja fosilnih i recentnih goriva kao temeljnih izvora energije.

Predma stvara stabilne kemijske veze s mnogo različitih kemijskih elemenata, ugljik je pri sobnoj temperaturi slabo kemijski reaktiv. Dijamant je pri sobnoj temperaturi posebno kemijski inertan. S kisikom iz zraka spaja se (izgara) tek pri temperaturi višoj od 700 °C.

Zbog slojevite kristalne strukture grafit je kemijski reaktivniji. Slabe van der Waalsove veze među slojevima ugljikovih atoma u grafitu omogućuju da se između slojeva mogu ugraditi različiti atomi, molekule, ioni ili radikalni. Ugrađene molekulne vrste povezuju se s ugljikovim atomom ionskom ili kovalentnom vezom. Grafit se može oksidirati vrućom koncentriranom dušicom ili sumpornom kiselinom. Uz CO<sub>2</sub> i proizvode redukcije kiselina (NO<sub>2</sub>, odnosno SO<sub>2</sub>), nastaje benzen-heksakarboksilna kiselina (melitna kiselina, C<sub>6</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>6</sub>), u kojoj je sačuvan planaran heksagonski raspored ugljikovih atoma iz grafta. Reakcijom grafta sa suspenzijom kalijeva perklorata u smjesi koncentrirane dušične i sumporne kiseline nastaje tzv. grafit-oksid, nestabilna svjetložuta tvar različita stehiometrijskog sastava i strukture. Sličan proizvod nastaje anodnom oksidacijom grafta, odnosno oksidacijom grafta smjesom NaNO<sub>3</sub> i KMnO<sub>4</sub> u koncentriranoj sumpornoj kiselini. Kemijski sastav grafit-oksiда prikazuje se formulom C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>(OH)<sub>z</sub>, x ≈ 1,0...1,7, y ≈ 2,25...1,7. S elementarnim fluorom, pri normalnom tlaku i temperaturi između 400 i 500 °C, grafit stvara tzv. grafit-fluorid CF<sub>x</sub> (x ≈ 0,68...0,99), veoma postojanu i tehnički važnu supstancu.

Ugljik ne reagira s vodikom u normalnim uvjetima. Pri povиšenoj temperaturi, uz prisutnost fino raspršena nikla kao katalizatora, nastaje metan. Pri višim temperaturama ugljik reagira s fluorom, kisikom, sumprom, silicijem, borom i mnogim metalima. Ugljik je pri povиšenoj temperaturi i snažno reduksijsko sredstvo, pa lako reducira mnoge metalne okside, čime nastaju metali ili metalni karbidi. Velike entalpije stvaranja CO i CO<sub>2</sub>, koji nastaju prilikom redukcije metalnih oksida, pojačavaju reduksijsku moć ugljika.

Kao razmjerno malen atom s kovalentnim polumjerom od 77,2 pm u jednostrukoj, odnosno 66,7 pm u dvostrukoj i 60,3 pm u trostrukoj vezi, ugljik tvori stabilne kovalente veze s atomima dušika, kisika, halogenih elemenata, ali i s atomima drugih elemenata. Najviše spojeva ugljika ubraja se u skupinu organskih spojeva, koji su u velikom broju stabilni u normalnim uvjetima. Iako su proizvodi oksidacije organskih spojeva kisikom iz zraka termodinamički stabilniji, organski spojevi reagiraju s kisikom iz zraka pri sobnoj temperaturi vrlo sporo ili uopće ne reagiraju. Tome je razlog stabilnost kemijske veze među atomima ugljika, te između atomâ ugljika i atomâ drugih elemenata. U usporedbi s drugim elementima to se vidi po velikim vrijednostima entalpija ugljikovih veza, odnosno po velikim energijama aktiviranja potrebnim za prekid tih veza (tabl. 1).

Tablica 1  
ENTALPIJE KEMIJSKIH VEZA MEĐU ATOMIMA

Veza	Vrijednost (25 °C) kJ/mol	Veza	Vrijednost (25 °C) kJ/mol
C-C	348	C-Cl	338
C=C	612	H-H	436
C≡C	836	Si-Si	176
H-C	413	N-N	163
C-O	360	N=N	409
C-N	305	N≡N	944
C=N	613	O-O	146
C≡N	890	O=O	496
C-F	484		

Intenzivan razvoj u posljednjih tridesetak godina zabilježen je i na području organometalnih spojeva, tj. spojeva u kojima je atom ugljika iz sastava nekog organskog radikala ili molekule povezan s atomima metala. Sinteza tih spojeva i istraživanje njihove strukture bitno su pridonijeli razumijevanju kemijske veze i reaktivnosti (v. *Organometalni spojevi*, TE 9, str. 716).

U svojim spojevima i u elementarnom stanju ugljik može imati sve koordinacijske brojeve od 0 (plinovito stanje pri visokoj

temperaturi i niskom tlaku) do 8 (neki kompleksni spojevi). Najčešći koordinacijski broj ugljika jest 3 (npr. grafit, karbonati, alkeni, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline) i 4 (npr. dijamant, alkani, neki kompleksni spojevi).

### UGLJIČNI DIOKSID

Ugljični dioksid, ugljični(IV) oksid,  $\text{CO}_2$ , anhidrid je ugljične kiseline,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Pri sobnoj temperaturi i atmosferskom tlaku to je plin bez boje i mirisa.

Belgijski liječnik J. B. van Helmont prvi je početkom XVII. stoljeća uočio da plin koji nastaje izgaranjem drveta, odnosno ugljika, nastaje i pri procesima fermentacije i djelovanjem destiliranog octa na vapnenac, te da se oslobada iz mineralnih voda. Krajem XVIII. stoljeća A. L. Lavoisier pokazuje da je ugljični dioksid stehiometrijski spoj ugljika i kisika. U kapljevitom stanju prvi preveo M. Faraday (1823), a u čvrsto M. Thilorier (1835). Industrijska proizvodnja započela je u Švicarskoj 1874., a suhi led se u industrijskom mjerilu počeo proizvoditi 1925. u SAD.

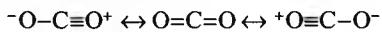
Goleme količine ugljičnog dioksidu nalaze se u prirodi u obliku slobodnoga ugljičnog dioksidu u atmosferi, otopljenog u morima i površinskim vodama te kemijski vezanog u hidrosferi i litosferi. Procjenjuje se da se u atmosferi nalazi  $\sim 2,3 \cdot 10^{12}$  t ugljičnog dioksidu, otopljenog u oceanima, morima i površinskim vodama  $\sim 1,4 \cdot 10^{14}$  t, a vezanog u litosferi  $\sim 5,5 \cdot 10^{16}$  t.

Ugljični dioksid sastavni je dio atmosfere (obujamni udio 0,03%) i u tom je obliku temelj asimilacijskog procesa biljaka.

U litosferi je ugljični dioksid kemijski vezan u obliku kalcijeva karbonata (kalcit, vapnenac, mramor, kreda) i u obliku kalcijeva magnezijeva karbonata (dolomit). To su spojevi koji čine najveći dio karbonatnih stijena. Rjeđe se ugljični dioksid u litosferi javlja u obliku karbonata stroncija, barija ili olova.

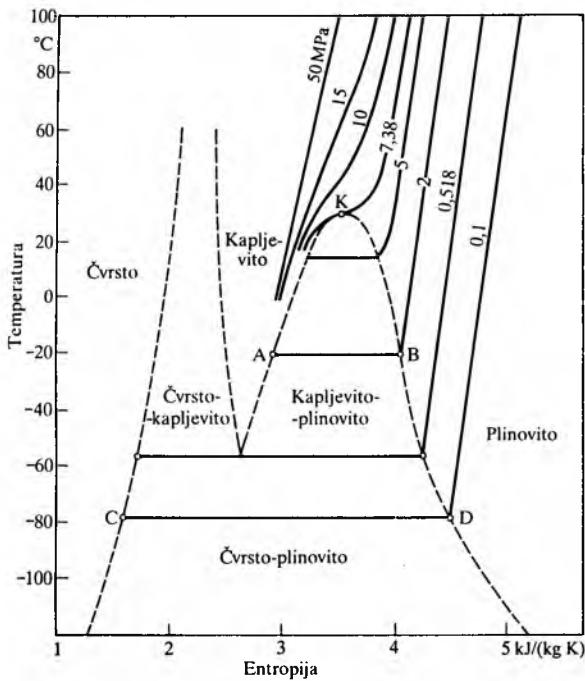
U hidrosferi se ugljični dioksid nalazi otopljen u hidratiziranom obliku, u obliku ugljične kiseline i vezan kao hidrokarbonat kalcija ili magnezija.

Molekula ugljičnog dioksidu je linearna, bez dipolnog karaktera. Razmak između atoma ugljika i kisika iznosi 116,3 pm i nešto je manji nego u drugim molekulama u kojima je ugljik vezan s kisikom dvostrukom kovalentnom vezom. Tome je razlog postojanje rezonantnih struktura:



zbog kojih se veza između atoma ugljika i kisika pojačava.

**Fizikalna svojstva.** Ugljični dioksid je plin teži od zraka. Lako se prevodi u kondenziranu fazu. Iz toplinskog ( $T,S$ ) dijagrama (sl. 4) vidljiv je odnos triju agregatnih stanja ugljičnog



Sl. 4. Toplinski dijagram ugљičnog dioksidu; K kritična točka

dioksidu u ovisnosti o temperaturi, tlaku i entropiji. Kritična je točka pretvorbe ugљičnog dioksidu u kapljevito stanje pri temperaturi 31,04 °C i tlaku 73,8 bar. Između temperature kritične točke i -56,57 °C te tlakova od 73,8...5,18 bar u ravnoteži su kapljeviti i plinoviti ugљični dioksid. Trojna je točka na temperaturi -56,57 °C i tlaku 5,18 bar, a u ravnoteži se nalaze sva tri agregatna stanja ugљičnog dioksidu. Pri temperaturi nižoj od trojne točke, u ravnoteži su samo čvrsti i plinoviti ugљični dioksid. Odnos količine čvrste i plinovite faze ovisi o entropiji sustava.

U čeličnim bocama za transport ugљični dioksid nalazi se u kapljevitom stanju. Iznad kapljevine je plinoviti ugљični dioksid, kojemu tlak ovisi o temperaturi. Pri temperaturi višoj od kritične, čitav je sadržaj u čeličnoj boci plinovit.

Iz  $T,S$ -dijagrama može se očitati toplina isparivanja i toplina sublimacije ugљičnog dioksidu pri određenoj temperaturi. Površina ispod linije AB, tj. umnožak  $T\Delta S$ , predstavlja toplinu isparivanja kapljevitoga ugљičnog dioksidu pri temperaturi -23,15 °C i ravnotežnom tlaku od 20 bar. Pri kritičnoj temperaturi toplina isparivanja jednaka je nuli, dok je u trojnoj točki specifična toplina taljenja 195,82 J/g, a specifična toplina isparivanja 347,86 J/g. Površina ispod linije CD predstavlja toplinu sublimacije čvrstoga ugљičnog dioksidu pri tlaku para 0,9807 bar i temperaturi -78,92 °C. To je zapravo toplina sublimacije ugљičnog dioksidu pri standardnom tlaku, a iznosi 573 J/g. Neke fizikalne konstante ugљičnog dioksidu navedene su u tablici 2.

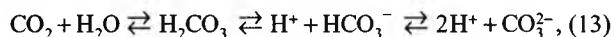
Tablica 2  
FIZIKALNA SVOJSTVA UGLJIČNOG DIOKSIDA

Svojstvo	Vrijednost
Kritična temperatura	31,04 °C
Kritični tlak	73,8 bar
Trojna točka, temperatura	-56,57 °C
tlak	5,18 bar
Gustoća: plin (0 °C, 1 bar)	1,977 g/dm <sup>3</sup>
kapljevina (-37 °C)	1,101 g/cm <sup>3</sup>
krutina (-79 °C)	1,56 g/cm <sup>3</sup>
Relativna gustoća plina (zrak = 1)	1,5291
Toplina taljenja	8,616 kJ/mol
Toplina isparivanja	15,306 kJ/mol
Temperatura sublimacije (0,98 bar)	-78,92 °C
Toplinska provodnost (25 °C, 1 bar)	1,64 · 10 <sup>-4</sup> J/(cm s K)

U vodi se ugљični dioksid dosta dobro otapa (pri atmosferskom tlaku u 1 L vode otapa se približno 1 L  $\text{CO}_2$ ), ali je još mnogo bolje toplijev u organskim otapalima.

**Kemijska svojstva.** Ugљični dioksid je u normalnim uvjetima kemijski veoma inertan i stabilan. To je neutrovan plin koji ne gori i ne podržava gorenje. Pri povišenim temperaturama raspada se na ugљični monoksid i kisik. Slabo je oksidacijsko sredstvo. Samo malen dio (~0,1%) u vodi otopljenoga ugљičnog dioksidu reagira s vodom i stvara ugљičnu kiselinu,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , koja nije postojana u čistom stanju, dok se preostali dio nalazi u obliku hidratiziranoga ugљičnog dioksidu.

U vodi se uspostavlja ravnoteža:

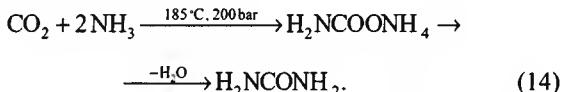


a ugљična kiselina sama je po sebi srednje jaka kiselina.

Međutim, kako je njezina koncentracija u vodi vrlo mala, vodena otopina ugљičnog dioksidu djeluje samo slabo kiselo ( $\text{pH} = 3,7$  pri tlaku 1 bar). Zbog toga su i prirodne vode slabo kisele, jer je u njima otopljen ugљični dioksid iz zraka. Ravnoteže u vodenim otopinama ugљičnog dioksidu i brzina reakcije uglijčnog dioksidu s vodom od izuzetne su važnosti pri biokemijskim, analitičkim i industrijskim reakcijama u kojima sudjeluje otopljeni ugљični dioksid.

Kao diprotionska kiselina, ugљična kiselina stvara dvije vrste soli: hidrogenkarbonate i karbonate. Svi su hidrogenkarbonati, osim  $\text{NaHCO}_3$ , lako topljivi u vodi, a zagrijavanjem se raspadaju na karbonate i ugљični dioksid. Međutim, karbonati su, s iznimkom alkalijskih karbonata, u vodi slabo topljivi.

Pri povišenoj temperaturi i tlaku ugljični dioksid reagira s amonijakom stvarajući amonijev karbamat, koji dehidratacijom prelazi u ureu:



S metalima malene elektronegativnosti ugljični dioksid reagira i daje, već prema uvjetima u reakciji, metalne karbonate, oksalate ili okside, pri čemu nastaje i elementarni ugljik.

**Biogeokemijski kružni tok ugljika.** Procesima fotosinteze zelene biljke na površini Zemlje i morske alge u morima apsorbiraju ugljični dioksid iz vode, odnosno iz atmosfere. Procjenjuje se da zelene biljke na površini Zemlje apsorbiraju godišnje 2,5% u atmosferi prisutna ugljičnog dioksida i da se ukupna količina ugljičnog dioksida sadržana u atmosferi apsorbira u vremenu od 40 godina. Fotosintezom od ugljičnog dioksida i vode nastaju jednostavni ugljikohidrati potrebni za metabolizam zelenog bilja i algi. Višak sintetiziranih proizvoda deponira se u organizmima u obliku masti i polisaharidâ, a njih upotrebljavaju životinje i ljudi kao hranu, pretvarajući ih u druge kemijske spojeve potrebne za život.

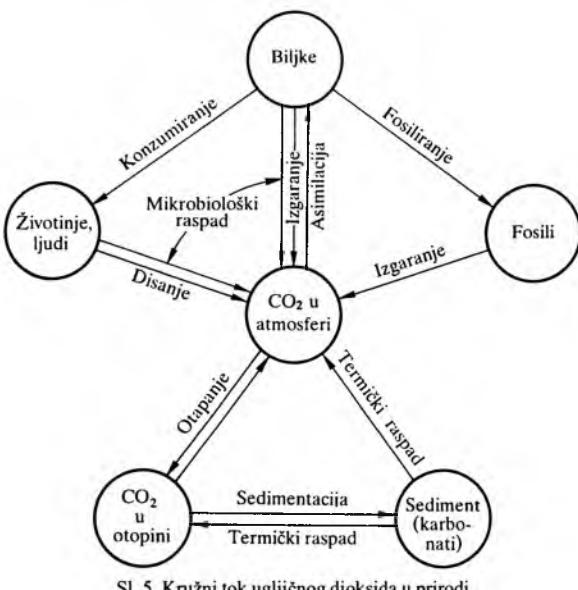
Disanjem se dio fotosintezom vezana ugljičnog dioksida vraća u hidrosferu i atmosferu. Tako čovjek disanjem izlučuje po satu  $\sim 20 \text{ dm}^3$  ugljičnog dioksida. Drugi dio vezana ugljičnog dioksida vraća se u atmosferu i hidrosferu raspodjelom tijela algi, biljaka i životinja pod utjecajem bakterija i gljivica nizom različitih mikrobioloških transformacija. Ako se mikrobiološki raspodjeli tkivâ biljaka i životinja odvija uz smanjen pristup kisika, npr. u močvarnom tlu, dio vezana ugljika oslobađa se kao metan, koji također odlazi u atmosferu. Tim se procesima uspostavlja jedan od putova kružnog toka ugljika u prirodi (sl. 5).

bonatne stijene dospijeti u užarene zone Zemljine kore, gdje se karbonati termički raspadaju uz oslobađanje ugljičnog dioksida. On odlazi u atmosferu u obliku vulkanskih plinova ili ostaje otpunjeno u vodi.

Kružni tok ugljika u prirodi traje milijune godina. Svi mehanizmi izmjene ugljikovih spojeva, poglavito ugljičnog dioksida, između tri glavna rezervoara ugljika u prirodi, tj. između atmosfere, hidrosfere i litosfere, čine jedinstveni biogeokemijski kružni tok ugljika u prirodi. U tim se reverzibilnim procesima izmjene ugljika uspostavlja niz dinamičkih ravnoteža, a posljedica je stalna koncentracija ugljičnog dioksida u atmosferi. Međutim, aktivnošću čovjeka, ponajprije izgaranjem golemih količina fosilnih goriva, prženjem karbonatnih stijena, uništavanjem šuma i drugim postupcima poremećene su prirodne ravnoteže u kružnom toku ugljika u prirodi (sl. 5). Zbog toga volumeni udio ugljičnog dioksida u atmosferi raste i u posljednjih se 30 godina povećao za više od 10%.

Promjene udjela ugljičnog dioksida u atmosferi mogu znatno utjecati na promjenu klime na Zemlji. Utvrđeno je da je tijekom posljednjih 100 godina globalna temperatura Zemlje porasla za  $0,5^\circ\text{C}$  i da je posljednjih 10 godina najtoplje zabilježeno razdoblje. Pretpostavlja se da će globalna temperatura porasti u sljedećih 100 godina, prema različitim procjenama, za  $2\text{--}6^\circ\text{C}$ , ako se sadašnjim intenzitetom nastavi povećavanje koncentracije ugljičnog dioksida i ostalih, tzv. stakleničkih plinova u atmosferi. Premda nema prihvaćena matematičkog modela kojim bi se predviđele sve posljedice povećanja globalne temperature, iznose se pretpostavke o katastrofnim posljedicama, poglavito zbog povećanja razine mora i oceana za  $\sim 0,5\text{--}1,5\text{ m}$  koje bi nastalo taljenjem leda na polovima. Povećanje koncentracije ugljičnog dioksida u atmosferi uzrokovat će i promjene kiselosti voda, površinskih slojeva morâ i oceanâ, što će utjecati na topljivost kalcijeva karbonata i time na život u površinskim vodama, morima i oceanima.

Uloga ugljičnog dioksida i ostalih stakleničkih plinova sadržanih u atmosferi tumači se njihovim utjecajem na omjer apsorbirane i emitirane energije koju Zemlja izmjenjuje sa svemirom. Naime, prosječna temperatura Zemljine površine ovisi o količini apsorbirane energije koja u obliku elektromagnetskog zračenja dolazi na Zemlju iz svemira, poglavito sa Sunca, i o količine energije koja se reflektira s površine Zemlje natrag u svemir. Oko 1/3 Sunčeve energije koja dospijeva do Zemlje izravno se reflekira natrag u svemir. Preostalu energiju apsorbiraju plinovite, kapljevite i čvrste tvari na Zemlji, čime se povećava njihova temperatura. Dio apsorbirane energije (oko jedne trećine) reemitira se u obliku elektromagnetskog zračenja većih valnih duljina, pretežno kao infracrveno zračenje. Prije više od stotinu godina utvrđeno je da dio tog reemitiranoga infracrvenog zračenja apsorbira ugljični dioksid prisutan u atmosferi. Time se onemogućuje emisija energije natrag u svemir, pa temperatura Zemljine površine raste. To je tzv. *efekt staklenika*, a nazvan je tako prema analogiji sa stvarnim staklenikom, za koji je poznato da se zagrijava jer propušta kratkovalno Sunčev zračenje u staklenik, ali ne i iz njega emitirano toplinsko zračenje nastalo transformacijom nakon apsorpcije. Izračunano je da je temperatura Zemljine površine veća za  $35^\circ\text{C}$  od pretpostavljene koja bi vladala na Zemlji kad u atmosferi uopće ne bi bilo plinova koji apsorbiraju reemitiranu energiju. Ta je temperaturna razlika uvjetovala i pojavu života na Zemlji u sadašnjem obliku. Uz ugljični dioksid, reemitiranu energiju apsorbiraju i u atmosferi prisutni metan, ozon, dušični(I) oksid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) te klorirani i fluorirani spojevi ugljika ( $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ). Premda su njihove koncentracije u atmosferi mnogo manje od koncentracije ugljičnog dioksida, njihov udio u apsorpciji infracrvenog zračenja ipak je znatan ( $\sim 60\%$  od energije apsorbirane ugljičnim dioksidom), jer po molekuli apsorbiraju više energije. Kako koncentracije tih plinova u atmosferi također rastu, predviđa se da će njihov učinak apsorpcije energije uskoro biti jednak onom ugljičnog dioksida. Najbrže se povećava koncentracija metana u atmosferi, i to u posljednje vrijeme 1% na godinu. Metan dospijeva u atmosferu aktivnošću anaerobnih bakterija na biološkim tvarima, zatim prilikom proizvodnje ugljena, s gubitcima u proizvodnji i transportu prirodnog plina i nafta te raspodjelom organskih tvari. Volumeni udio metana u atmosferi iznosi 0,00017%.

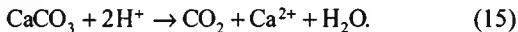


Sl. 5. Kružni tok ugljičnog dioksida u prirodi

Drugi, mnogo sporiji put kružnog toka, odvija se pretvorbom biljnog i životinjskog tkiva u fosilna goriva, tj. u ugljen, naftu i prirodn plin. Izgaranjem fosilnih goriva vezani se ugljik u obliku ugljičnog dioksida vraća u atmosferu.

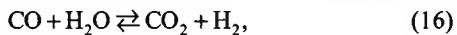
Treći, još sporiji mehanizam kružnog toka ugljika u prirodi, započinje otapanjem ugljičnog dioksida iz atmosfere u vodi sadržanoj u oblaci i kiši uz nastajanje ugljične kiseline. Kišnica, koja sadrži otapljeni ugljični dioksid, otapa karbonatne stijene preko kojih prelazi, prevodeći netopljive karbonate u topljive hidrogenkarbonate. Potocima i rijekama dospijevaju otapljeni hidrogenkarbonati u mora i oceane, gdje se ugrađuju u skeletna tkiva i ljušturu morskih organizama. Nakon uginuća morskih organizama, njihova se skeletna tkiva i ljuštura talože na dno mora i oceana i pod određenim geološkim uvjetima iz njih nastaju karbonatne stijene. Geološkim pomicanjem mogu tako nastale kar-

**Proizvodnja ugljičnog dioksida.** Laboratorijski se ugljični dioksid dobiva djelovanjem solne kiseline na kalcijev karbonat u Kippovu aparatu:

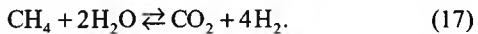


Za industrijsko dobivanje ugljičnog dioksida iskorištavaju se različiti izvori. Velike količine kemijski nevezana ugljičnog dioksida nalaze se u Zemljinoj kori, odakle jedan dio izlazi slobodno u atmosferu u obliku vulkanskog plina, a dio je otopljen u vodi u obliku vodâ kiselica. Mnoga nalazišta ugljičnog dioksida otkrivena su bušenjem Zemljine kore u potrazi za naftom. Često je takav plin onečišćen sumporovodikom i metanom, ali je prirođeni ugljični dioksid ponekad i dovoljno čist te se samo prije dalje obradbe uklanja voda. Čisti prirođeni ugljični dioksid služi u proizvodnji gaziranih pića. I neki metanski prirođeni plinovi sadrže i do 20% ugljičnog dioksida, koji se iz njih izdvaja i upotrebljava kao potisni plin za veći iscrpk nafte iz ležišta.

Ugljični dioksid dobiva se i kao sporedni proizvod pri proizvodnji amonijaka i to je glavni industrijski način njegova dobivanja (v. *Dušik*, TE 3, str. 495, 496). On nastaje prilikom pripreme sinteznog plina od generatorskog i vodenog plina katalitičkom konverzijom ugljičnog monoksida u dioksid vodenom parom:



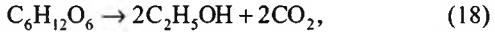
a također i pri proizvodnji sinteznog plina od prirodnog (zemnog) ili od rafinerijskog plina reakcijom ugljikovodika s vodenom parom. Tom prilikom manji dio metana ne reformira se u CO nego u  $\text{CO}_2$ :



Ugljični dioksid uklanja se iz plinske smjese fizikalno-kemiskim postupcima i upotrebljava za proizvodnju karbamida, amonijeva hidrogenkarbonata ili suhog leda.

Premda izgaranjem fosilnih goriva ugljena, koksa, loživog ulja, prirodnog plina, generatorskog plina i drugih ugljevitih tvari nastaju goleme količine ugljičnog dioksida, plinovi izgaranja rijetko se upotrebljavaju za njegovo dobivanje jer sadrže mnoge nečistoće i štetne sastojke kao što je sumporni dioksid, a sam postupak uglavnom nije ekonomičan.

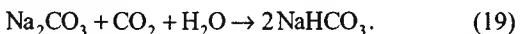
Veliki je proizvođač ugljičnog dioksida industrija alkohola i piva. Proizvodnju etil-alkohola iz šećera fermentativnim procesom alkoholnog vrenja nastaju velike količine ugljičnog dioksida:



a primjenom zatvorenih posuda za vrenje može se iskoristiti i do 80% nastalog  $\text{CO}_2$ . Uz nešto sumporovodika i sumpornog dioksida, proizvod sadrži i neke organske spojeve neugodna mirisa pa se mora čistiti ispiranjem vodom i posebnim postupcima adsorpcije i adsorpcije.

Termički raspad (prženje) karbonata (vapnenac, magnezit) rijetko se primjenjuje za dobivanje čistoga ugljičnog dioksida jer je većinom neekonomično.

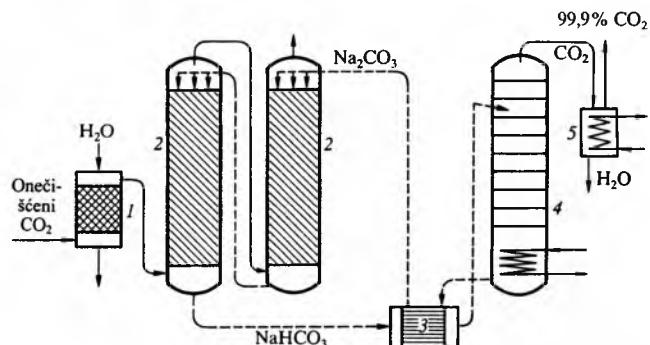
Izdavanje ugljičnog dioksida iz plinova izgaranja fosilnih goriva i iz drugih industrijskih plinova provodi se pranjem vodom pod tlakom ili reverzibilnim procesima njegove adsorpcije u prikladnim otopinama, što mogu biti vodene otopine alkalijalnih karbonata ili etanolamina. Tako se ugljični dioksid u otopini natrijeva karbonata (sl. 6) adsorbira stvaranjem hidrogenkarbonata:



Apsorpcija se povećava povećanjem parcijalnog tlaka plina i snižavanjem temperature, a ugljični dioksid oslobađa se zagrijavanjem otopine do ključanja.

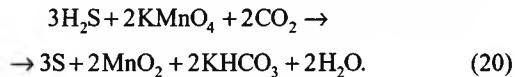
Industrijski proizveden ugljični dioksid sadrži, već prema načinu dobivanja, različite primjese. To su zrak, inertni plinovi, vodena para i sumporni spojevi. Postupci čišćenja prilagođuju se sadržanim onečišćenjima i zahtjevima koje postavlja primjena ugljičnog dioksida. Inertni plinovi i zrak uklanjuju se iz plinske smjese prevođenjem ugljičnog dioksida u kapljivo stanje. Oni pritom ostaju u nekondenziranoj fazi zbog nižih temperatura kondenzacije i slabe topljivosti u kapljivom ugljičnom dioksidu, a

odjeljuju se ispuštanjem (odzračivanjem) ili parcijalnom rektifikacijom.



Sl. 6. Izdvajanje i čišćenje ugljičnog dioksida adsorpcijom. 1 toranj za uklanjanje prašine i  $\text{SO}_2$ , 2 adsorpcioni koloni, 3 izmenjivač topline, 4 kotao za oslobađanje  $\text{CO}_2$ , 5 sušionik

Sumporovodik se uklanja oksidacijom u elementarni sumpor pomoću kalijeva permanganata ili kalijeva kromata. Reakcija nastaje provođenjem plina kroz kolonu u kojoj protustručno proteće puferirana alkalijska otopina zasićena kalijevim permanganatom:



Sumporovodik se uklanja i prevođenjem u bakreni(II) sulfid,  $\text{CuS}$ , u otopini bakrenog sulfata.

Rijetko prisutan sumporni dioksid uklanja se vezanjem u kalijev sulfat pomoću vapna. Tragovi organskih spojeva koji ugljičnom dioksidu daju neugodan miris i okus odstranjuju se adsorpcijom na aktivnom ugljenu. Iz plinovitog se ugljičnog dioksida vodena para uklanja adsorpcijom na silika-gelu, aktiviranim glinama i molekulnim sitima. U pravilu se pretežni dio vode ukloni adsorpcijom na silika-gelu pri nižim tlakovima, a ostatak pomoću mnogo skupljih molekulnih sita i uz povišeni tlak. Adsorpcionska se sredstva regeneriraju desorpcijom vode, i to provođenjem vrućeg dušika i zraka.

**Ukapljeni ugljični dioksid.** Ugljični dioksid može se lako ukapljiti jer je njegova kritična temperatura razmjerno visoka. Ukapljivanje je moguće u temperaturnom području od  $+31^\circ\text{C}$  (kritična temperatura) do  $-56,6^\circ\text{C}$  (temperatura trojne točke). Toplina kondenzacije odvodi se prikladnim rashladnim sredstvom, a potreban tlak postiže se višestupanjskom kompresijom plinovitoga ugljičnog dioksida.

Provodi li se ukapljivanje pri višim tlakovima ( $\sim 75$  bar), kao rashladno sredstvo može poslužiti voda iz prirodnog, stalnog izvora ako joj temperatura ne prelazi  $20^\circ\text{C}$ . Iz ekonomskih i tehnoloških razloga danas se ugljični dioksid ukapljuje pri nižim tlakovima od  $10 \dots 20$  bar i pri temperaturi od  $-40 \dots -20^\circ\text{C}$ . Ukapljuje se u višečijevnim kondenzatorima koji se hlađe rashladnim sredstvom (amonijak, freon), ili prijenosnikom topline (otopina soli). Kompresori za ugljični dioksid posebne su konstrukcije, bez uljnog podmazivanja kompresijskih cilindara. Zbog sadržanih ostalih plinova, u tim uvjetima neukapljivih, tlak potreban za kondenzaciju veći je od ravnotežnog tlaka plinovitog nad kapljivim ugljičnim dioksidom pri određenoj temperaturi. Ukapljivanjem se dio inertnih plinova otopi u kapljivom ugljičnom dioksidu, a veći dio ostaje u plinovitoj fazi. Oni se odstranjuju uzastopnim ispuštanjem plinovite faze i smanjenjem njihova parcijalnog tlaka, jer se tada smanjuje i njihova topljivost u kapljivoj fazi. Ugljični dioksid, sadržan u plinovitoj fazi koja se uklanja, može se sakupiti naknadnom kondenzacijom pri nižoj temperaturi. Kao rashladno sredstvo za tu kondenzaciju služi ekspanzijom ohlađeni ( $-40^\circ\text{C}$ , 10 bar) i ranije ukapljeni ugljični dioksid.

Dobiveni ukapljeni ugljični dioksid skladišti se u spremnicima pri temperaturi  $-20 \dots -40^\circ\text{C}$ , a u trgovinu dolazi u čeličnim bocama.

**Čvrsti ugljični dioksid.** U čvrstom stanju ugljični dioksid se naziva *suhim ledom* zbog svojstva da pri atmosferskom tlaku i pri temperaturi višoj od  $-78,9^\circ\text{C}$  izravno sublimacijom prelazi u pli-

novito stanje bez ikakva kapljevitog ili čvrstog ostatka. Ekspanzijom na atmosferski ili neznatno veći tlak, ugljični dioksid se vrlo brzo ohladi i skrutne u obliku snijega. U laboratorijskim se uvjetima kapljeviti ugljični dioksid ispušta iz okrenute čelične boce izravno u gustu platnenu vreću u kojoj se skuplja snježna masa, ili se pomoću mehaničkog uredaja propušta kroz gusta sita.

Industrijski se suhi led proizvodi već više od 50 godina. Prvo se kapljeviti ugljični dioksid ohladi do temperature trojne točke, ili na nešto nižu temperaturu, višestupanjskim ispuštanjem i ekspanzijom plinovite faze koja se nalazi iznad kapljevine. Ohljeni kapljeviti ugljični dioksid zatim se ekspandira kroz posebne sapnice na tlak od nekoliko bara. Jedan se dio ispari uz utrošak topline isparivanja, uzrokujući hlađenje preostalog dijela ugljičnog dioksida koji se pretvara u čvrstu fazu u obliku snijega. Ispareni plin sakuplja se i ponovno vraća u proces. Snježna se masa s nasipnom gustoćom  $0,45 \dots 0,6 \text{ kg/dm}^3$  sakuplja u tornjevima i uvedi u hidrauličke prese, u kojima pod tlakom do 200 bar nastaju blokovi suhog leda mase  $30 \dots 160 \text{ kg}$  i gustoće  $1,3 \dots 1,56 \text{ kg/dm}^3$ .

Blokovi se zatim režu tračnim ili kružnim pilama na manje komade. Prešanjem dobiven suhi led je zbog uklopljenih mjeđurića plinovitoga ugljičnog dioksida staklasta, mlječnobijela izgleda, a stajanjem poprima grubokristalnu strukturu te postaje veoma krut i tvrd za rezanje. Uz blokove proizvode se i granule suhog leda.

**Skladištenje i transport.** Na tržište se ugljični dioksid isporučuje u kapljevitom ili čvrstom stanju. Kapljeviti se ugljični dioksid nakon proizvodnje skladišti ohljen na temperaturi  $-40 \dots -20^\circ\text{C}$  i pod ravnotežnim tlakom plinovite faze od  $10 \dots 20$  bar u velikim, na vagi smještenim, toplinski izoliranim spremnicima kapaciteta od 150 t do više od 1500 t. Iz spremnika za skladištenje pretače se crpkama u cisterne na vozilima ili izravno u čelične boce za transport. Čvrsti ugljični dioksid u pravilu se ne skladišti na dulji rok, već se odmah nakon proizvodnje odvozi kupcu. Isporučuje se u blokovima i u granulama dobivenim ekstruzijom snježne mase. Manje količine suhog leda isporučuju se u kartonskim kutijama od valovitog kartona, a veće u toplinski izoliranim posudama. Već prema načinu pakovanja, u transportu se na dan gubi od 1% (u izoliranim posudama) do 25% (u kartonskoj ambalaži) transportiranog suhog leda.

Plinoviti ugljični dioksid dobiva se iz čeličnih boca, u kojima se prevozi kao kapljevina, ispuštanjem plinovite faze iznad kapljevine. Da bi se sprječilo skrućivanje i nastajanje snijega i da bi plin postigao željenu temperaturu i tlak, uredaji za ispuštanje plina iz bocā zagrijavaju se električnom strujom, vodenom parom ili vrućom vodom. Brzina isparivanja iz čeličnih boca ograničena je brzinom izmjene topline s okolinom, pa se pri većoj potrošnji istodobno prazni nekoliko paralelno spojenih boca.

**Upotreba ugljičnog dioksida.** U obliku plinovitog, kapljevitog ili čvrstog proizvoda, ugljični dioksid nalazi veoma široku primjenu. Velike količine upotrebljavaju se u kemijskoj industriji. Ugljični dioksid služi kao sirovina za proizvodnju uree i njezinih derivata, za dobivanje karbonata kao što su natrijev karbonat (soda), barijev karbonat, olovno bjelilo, amonijev karbonat, amonijev hidrogenkarbonat i drugi. Primjenjuje se kao sredstvo za neutralizaciju jako alkalnih otpadnih voda te za povećanje karbonatne tvrdoće mehaničkih voda radi smanjenja njihova korozijskog djelovanja.

U prehrambenoj industriji ugljični dioksid se, zbog svoje neotrovnosti, toplinskih i bakteriostatskih svojstava, rabi kao zaštitni plin u preradbi i obradbi hrane. Prehrambeni se proizvodi, osjetljivi na djelovanje kisika iz zraka, usitnjuju, doziraju, pretaču i pakiraju u takvoj zaštitnoj atmosferi. Da bi se u pripremi slatkog mošta prekinulo alkoholno vrenje, upotrebljava se ugljični dioksid pod tlakom. Velike se količine troše za pripravu gaziranih pića, u proizvodnji, pretakanju i točenju piva, u proizvodnji pjenušavih vina te kao zaštitni plin pri skladištenju žita i povrća. Da se u staklenicima ubrza proces fotosinteze i rast zelenih biljaka, dodavanjem ugljičnog dioksida treba povećati njegov obujamni udio u zraku.

Zbog svojih prikladnih kemijskih i fizikalnih svojstava, ugljični dioksid nalazi široku primjenu u tehničkom hlađenju. Za izravno i neizravno hlađenje služi kao rashladno sredstvo u čvrstom i kapljevitom obliku, i to u temperaturnom području sve do temperature sublimacije, tj.  $-78,9^\circ\text{C}$ . Sniženjem parcijalnog tlaka ugljičnog dioksida (stvaranjem podtlaka ili unošenjem inert-

nog plina u plinovitu fazu iznad suhog leda), njegova se temperatura može spustiti i do  $-100^\circ\text{C}$ . Toplina sublimacije čvrstoga ugljičnog dioksidu iznosi  $573 \text{ kJ kg}^{-1}$ , što uz specifičnu toplinu plina od  $0,82 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$  daje toplinski učinak suhog leda od  $636 \text{ kJ kg}^{-1}$  pri hlađenju na  $0^\circ\text{C}$ .

Zbog svojstva da sublimira bez ostatka i da je neotrovan, suhi je led osobito prikladan za izravno hlađenje prehrambenih proizvoda, pa se upotrebljava u proizvodnji sladoleda, skladištenju i obradbi (mljevenju) mesa, u proizvodnji smrznute hrane te u procesima sušenja u smrznutom stanju. Upotrebljava se i za gašenje požara, osobito na električnim instalacijama.

Ukapljeni ugljični dioksid služi za brzo hlađenje u hladnjacama za cestovni i željeznički promet. U industriji gume i plastike upotrebljava se za hlađenje materijala pri mljevenju i oblikovanju proizvoda ispuštanjem. Kao rashladno sredstvo služi i u kemijskoj industriji za brzo hlađenja pri egzotermnim procesima (npr. pri diazotiranju) i za ukapljivanje plinova (npr. metana i prirodнog plina), a u medicini kao rashladno sredstvo u liječenju površinskih dobroćudnih tumora, akna i bradavica te u niskotemperaturnoj kirurgiji.

U metalnoj industriji ugljični dioksid zaštitno je i rashladno sredstvo u obradbi metala, za brzo otvrdnjivanje kalupa i jezgara pri lijevanju.

I plinoviti ugljični dioksid ima vrlo veliku i raznoliku primjenu. Upotrebljava se kao potisni plin u uređajima za gašenje požara inertnim prahom i kao zamjena za fluorirane ugljikovide u proizvodnji aerosola (boćice sa sprejom), zatim kao sastavni dio anestezijskih plinskih smjesa u medicini, kao zaštitni plin u usitnjavanju, mljevenju i miješanju različitih materijala, pri zavarivanju, ponekad i u smjesi s argonom ili helijem, kao pogonski plin za pokretanje različitih mehaničkih uredaja pri obradbi polimernih materijala, zatim u proizvodnji lasera itd.

S obzirom na područje primjene, upotrebljava se ugljični dioksid različite čistoće. Obujamni udio  $\text{CO}_2$  u trgovackom ugljičnom dioksidu iznosi  $99,7 \dots 99,9\%$ . Udio plinovitih nečistoća, koje se u deklaraciji o čistoći navode kao »ostali plinovi«, ovisi o načinu proizvodnje. Udio vode posebno se specificira. Ponekad se udio nekoga specifičnog sastojka, važnog za određenu primjenu, posebno iskazuje. Udio primjesa određuje se plinskom kromatografijom i spektrofotometrijom. Prirodni ugljični dioksid sadrži kao primjesu metan, a onaj dobiven u procesima vrenja sadrži organske spojeve neugodna mirisa i okusa. Za upotrebu u prehrambenoj industriji utvrđuje se i mikrobiološka čistoća ugljičnog dioksidu. U laboratorijsima se upotrebljava posebno čisti  $\text{CO}_2$  s obujamnim udjelom  $\text{CO}_2$   $99,99\%$  i s rošištem  $-55^\circ\text{C}$ . Proizvodi se višestupanjskom rektifikacijom, što ga čini mnogo skupljim od industrijskoga.

Ugljični dioksid je neotrovan i negoriv plin bez boje i mirisa. Veće je gustoće od zraka pa se pri slaboj cirkulaciji zraka sakuplja pri dnu prostorije. Veće koncentracije ugljičnog dioksidu u zraku mogu uzrokovati gušenje bez nekih zamjetnih izvanskih znakova. Zbog niske temperature, suhi led može pri dodiru prouzročiti smrzonine, pa se pri radu s njim moraju nositi zaštitne rukavice i naočale. S posudama s kapljevitim ugljičnim dioksidom treba postupati prema propisima koji vrijede za ostale tehničke plinove.

## UGLJIČNI MONOKSID

Ugljični monoksid, ugljični(II) oksid,  $\text{CO}$ , otrovni je plin bez boje i mirisa, a nastaje pri izgaranju ugljika i ugljevitih tvari bez dovoljno zraka. U prirodi se pojavljuje kao sastojak vulkanskih i nekih prirodnih (zemnih) plinova. U gradovima je prisutan u zraku zbog emisije automobilskih ispušnih plinova i nepotpuna izgaranja goriva u kućnim ložistima. Ugljični monoksid veoma je važna industrijska sirovina i proizvodi se u golemim količinama, u pravilu u smjesi s drugim plinovima, a rjeđe u čistom stanju.

Dugo se vremena smatralo da je ugljični dioksid jedini oksid ugljika, a ugljični monoksid bio je zamjenjivan s tzv. lakozapaljivim zrakom, tj. s vodikom. Godine 1716. F. Hoffmann opisao je otrovne pare koje nastaju pri izgaranju drvenog ugljena, ali nije utvrdio postojanje novog plina. Krajem XVIII. stoljeća J. M. F. de Lassone opisuje preparaciju zapaljivog plina zagrijavanjem smjese drvenog ugljena i cinkova oksida. U smjesi s ugljičnim dioksidom, A. L. Lavoisier otkriva zapaljivi plin koji nastaje kalciniranjem smjese ugljika i alaluna, a razlikuje se od plina nastalog djelovanjem kiselina na metale.

W. Cruickshank istražuje 1800. plin koji nastaje zagrijavanjem ugljika s različitim metalnim oksidima. On dokazuje da taj plin ne sadrži vodik jer njegovim izgaranjem ne nastaje voda, pa zaključuje da je to jednostavan oksid ugljika zato što izgaranjem nastaje isti volumen ugljičnog dioksidu.

F. Clement i J. B. Desormes dobivaju taj plin prevođenjem ugljičnog dioksida preko užarena ugljena, određuje mu sastav i dokazuju da su ugljični monoksid i ugljični dioksid oksidi ugljika, a da ugljični dioksid sadrži dvostruko više kisika vezana na atom ugljika nego što je to u ugljičnom monoksidu. Likvefakciju ugljičnog monoksida provodi 1877. godine L. P. Cailletet, a 1885. godine S. von Wroblewsky dobiva čvrsti ugljični monoksid.

Struktura ugljičnog monoksida najčešće se prikazuje empirijskom formulom:  $\text{C}\equiv\ddot{\text{O}}$ . Nastajanje trostrukih veza može se protumačiti ako se, u skladu s teorijom valentne veze, uzme u obzir  $sp$ -hibridizacija. Preklapanjem po jedne  $sp$ -hibridne orbitale atoma ugljika i kisika (s po jednim elektronom) nastaje primarna  $\sigma$ -veza, a u preostale dvije hibridne orbitale smještaju se slobodni elektronski parovi od obaju atoma. Preklapanjem preostalih  $p$ -orbitala nastaju dvije  $\pi$ -veze. Takav raspored elektrona u molekuli zahtijeva prijelaz jednog elektrona s atoma kisika na atom ugljika. Međutim, elektronegativnost atoma ( $C=2,5$ ,  $O=3,5$ ) upućuje na jaku težnju prema suprotnoj razdiobi s viškom negativnog naboja na kisiku. Eksperimentalno utvrđeni mali dipolni moment molekule pokazuje da se ti suprotni utjecaji međusobno poništavaju. Srednji razmak između atoma iznosi 112,8 pm.

Molekula ugljičnog monoksida najvažniji je i najistraženiji ligand u organometalnim kompleksnim spojevima, prototip tzv.  $\pi$ -akceptorskog liganda. Postojanje slobodnog elektronskog para na ugljikovu atomu daje molekuli svojstvo elektronskog donora (Lewisova baza). Prema Lewisovim kiselinama, kao što su  $\text{BF}_3$  i  $\text{AlCl}_3$ , molekula ugljičnog monoksida zapravo je slabii  $\sigma$ -donor. Međutim, ona stvara s atomima prijelaznih elemenata veoma stabilne kompleksne spojeve, *karbonile*. Prazne protuvezne molekulne orbitale daju molekuli ugljičnog monoksida elektron-akceptorska svojstva. Pri njihovu nastajanju primarna  $\sigma$ -veza između liganda (molekula CO) i metala nastaje donacijom slobodnoga elektronskog para s ugljikova atoma u praznu, prema ligandu umjerenu, hibridnu orbitalu metalnog iona. Međutim, time se gustoća elektronskog oblaka na metalnom ionu povećava i on postaje elektron-donor, pa svoje slobodne elektrone iz popunjeneih orbitala  $d_{vz}$  i  $d_{vv}$  donira u prazne protuvezne orbitale ( $\pi_p^*$ ) molekule CO, stvarajući tako sekundarnu  $\pi$ -vezu (tzv. povratna  $\pi$ -vezu). Dakle, stvaranje jedne veze uzrokom je stvaranju druge veze. To je tzv. sinergijski efekt (suradnja u međusobnom djelovanju) koji u karbonilnim kompleksnim spojevima objašnjava nastajanje veze između središnjega metalnog atoma i molekule ugljičnog monoksida. To ujedno oslabljuje vezu između atoma ugljika i kisika u molekuli CO, što rezultira povećanjem njihova međusobnog razmaka na  $\sim 115$  pm.

**Fizikalna svojstva.** Ugljični monoksid je pod normalnim tlakom plin bez boje i mirisa, a manje je gustoće od zraka. Slabo je topljiv u vodi. Pri standardnom tlaku i temperaturi od  $20^\circ\text{C}$ , u  $100\text{ mL}$  vode otapa se samo  $2,32\text{ mL}$  ugljičnog monoksida. Bolje se otapa u nevodenim otapalima kao što su benzen, etanol, octena kiselina, ukapljeni metan i dr. Pri temperaturi od  $-191,5^\circ\text{C}$  i standardnom tlaku kondenzira se u bezbojnu kapljevinu, a pri  $-199^\circ\text{C}$  u krutinu. Čvrsti ugljični monoksid postoji u dva kristalna oblika: kao kubični,  $\alpha\text{-CO}$ , i kao heksagonski,  $\beta\text{-CO}$ , s temperaturom prijelaza  $-211,63^\circ\text{C}$ .

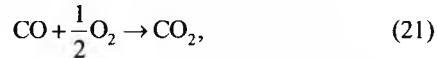
Neke fizikalne konstante ugljičnog monoksida navedene su u tablici 3.

Tablica 3

## FIZIKALNA SVOJSTVA UGLJIČNOG MONOKSIDA

Svojstvo	Vrijednost
Kritična temperatura	$-140,24^\circ\text{C}$
Kritični tlak	34,99 bar
Ionizacijska energija	14,01 eV
Gustoća ( $0^\circ\text{C}$ , 1,013 bar)	$1,250\text{ g/dm}^3$
Relativna gustoća (zrak = 1)	0,968
Specifični obujam ( $20^\circ\text{C}$ , 1,013 bar)	$0,861\text{ m}^3/\text{kg}$
Toplina stvaranja	$-110,5\text{ kJ/mol}$
Toplina taljenja	$0,837\text{ kJ/mol}$
Toplina isparivanja	$6,045\text{ kJ/mol}$
Specifični toplinski kapacitet pri konstantnom tlaku ( $25^\circ\text{C}$ , 1,013 bar)	$1,0429\text{ J/(g K)}$
Specifični toplinski kapacitet pri konstantnom obujmu ( $25^\circ\text{C}$ , 1,013 bar)	$0,7427\text{ J/(g K)}$

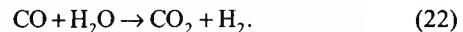
**Kemijska svojstva.** Ugljični monoksid je pri sobnim uvjetima kemijski inertan. Pri višim temperaturama i povećanom tlaku, posebice u prisutnosti katalizatora, snažno kemijski reagira, pa nalazi široku primjenu u prvom redu kao reduksijsko sredstvo i kao polazni spoj u mnogim organskim sintezama. Zapaljen izgara svijetloplavim plamenom prema reakciji



a pritom se oslobođa toplina izgaranja u iznosu od  $283\text{ kJ/mol}$ . Temperatura samozapaljenja iznosi oko  $630^\circ\text{C}$ , a smjesa ugljičnog monoksida i zraka pri  $20^\circ\text{C}$  i standardnom tlaku eksplozivna je kad je obujamni udio CO u granicama  $12,5\cdots 74\%$ . Pri temperaturi nižoj od temperature zapaljenja, reakcija (21) je veoma spora, ali se može ubrzati katalizatorima. Tako se katalizator s oksidima bakra i mangana ( $\text{CuO}/\text{MnO}_2$ ) upotrebljava za oksidaciju ugljičnog monoksida kisikom iz zraka u filtrima plinskih maski čak pri sobnoj temperaturi.

Ugljični monoksid reagira s klorom dajući fozgen,  $\text{COCl}_2$ , a s bromom  $\text{COBr}_2$ . S amonijakom stvara amonijev formijat ili formamid. Reakcijom s alkalijskim metalima u ukapljenom amonijaku daje bezbojnu kristalnu sol ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOC}\equiv\text{CONa}$ ), a s rastaljenim sumporom ili sumpornim parama stvara ugljični osulfid,  $\text{COS}$ . Uvođenjem ugljičnog monoksida u otopine alkalijskih hidroksida nastaju odgovarajuće soli mravljive kiseline. U prisutnosti katalizatora reagira s amonijakom i vodom dajući cijanidnu kiselinu.

Pri sobnoj temperaturi ugljični monoksid ne reagira s vodom, ali pri višim temperaturama reagira s vodenom parom u prisutnosti katalizatora:

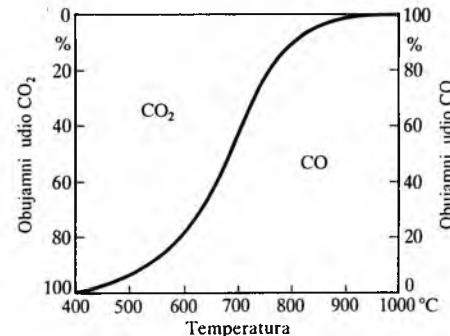


Reakcija je endotermna, a toplina reakcije iznosi  $41,61\text{ kJ/mol}$ . Ta je reakcija tehnički vrlo važna u proizvodnji vodika, a provodi se s katalizatorima željezo/krom ili kobalt/molibden pri temperaturi  $350^\circ\text{C}$ , odnosno uz upotrebu bakrenih katalizatora pri  $220^\circ\text{C}$ . Bolji se iscrpk vodika postiže pri nižim temperaturama.

Tehnički je veoma važna reverzibilna reakcija disproporcionaliranja u kojoj ugljični monoksid stoji u ravnoteži s dioksidom i ugljikom:

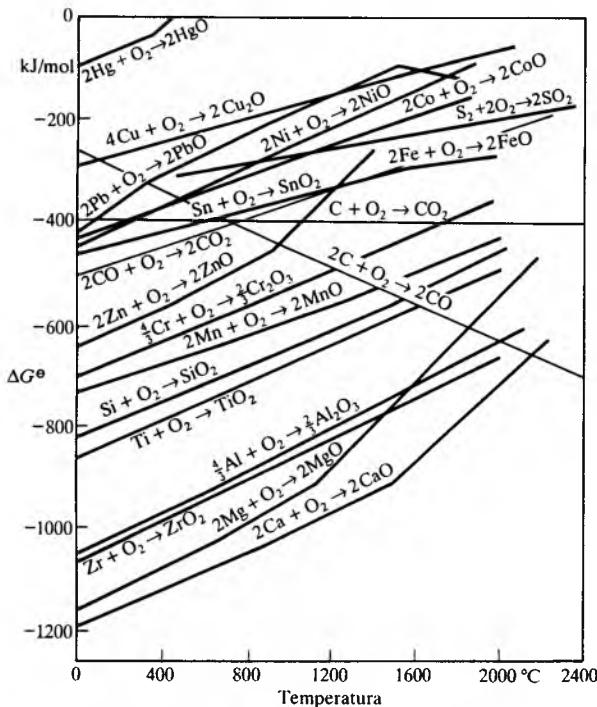


To je tzv. Boudouardova ravnoteža (sl. 7). Kako je reakcija disproporcionaliranja ugljičnog monoksida egzotermna, to će porast temperature uzrokovati pomicanje ravnoteže ulijevo. Tako je ravnotežna koncentracija ugljičnog monoksida  $10\%$  pri  $550^\circ\text{C}$ , a  $99\%$  pri  $1000^\circ\text{C}$ . Zbog Boudouardove se ravnoteže pri temperaturama  $400\cdots 700^\circ\text{C}$ , a u prisutnosti katalizatora i pri nižim temperaturama, reakcijom disproporcionaliranja iz ugljičnog monoksida izlučuje elementarni ugljik u obliku čađe, što je nepoželjna pojava u mnogim tehnološkim procesima u kojima se provode reakcije s ugljičnim monoksidom.

Sl. 7. Obujamni udjeli CO i CO<sub>2</sub> u Boudouardovoj ravnoteži (tlak 0,1 MPa)

Kao snažno reduksijsko sredstvo ugljični monoksid, zajedno s elementarnim ugljikom, nalazi široku primjenu u ekstraktivnoj metalurgiji, tj. u postupcima dobivanja metala od oksidnih ruda.

Upotreboom Ellinghamova dijagrama standardnih Gibbsovih slobodnih energija stvaranja ( $\Delta G^\ominus$ ) nekih metalnih oksida i Gibbsovih slobodnih energija oksidacije ugljika u ugljični monoksid i u ugljični dioksid, te oksidacije ugljičnog monoksida u ugljični dioksid (sl. 8), mogu se utvrditi termodynamički uvjeti redukcije pojedinoga metalnog oksida odgovarajućom reduksijskom molekulnom vrstom u ovisnosti o temperaturi. Promjena slobodne energije stvaranja metalnih oksida linearno se mijenja s porastom temperature zbog smanjenja broja molova plina pri stvaranju čvrstoga metalnog oksida od čvrstog metala i plinovitog kisika. Nagibi promjene slobodne energije oksidacije ugljika bitno su različiti. Pri oksidaciji elementarnog ugljika u ugljični monoksid povećava se broj molekula plina, a time raste entropija reakcije. Zbog toga se porastom temperature smanjuje slobodna energija reakcije. Oksidira li se elementarni ugljak u ugljični dioksid, broj se molekula plina ne mijenja, promjena entropije reakcije je malena ( $\Delta S^\ominus = 2,93 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) pa slobodna energija reakcije praktički ne ovisi o temperaturi. Obje te oksidacijske reakcije imaju jednaku slobodnu energiju pri temperaturi  $710^\circ\text{C}$  (sjecište pravaca  $\Delta G^\ominus$  za oksidaciju C u  $\text{CO}_2$ , odnosno u CO). Iz toga slijedi da je pri toj temperaturi slobodna energija reakcije disproporcionaliranja ugljičnog monoksida jednaka nuli, jer se jednadžba reakcije disproporcionaliranja (23) dobije kao razlika gornjih dviju jednadžbi oksidacije. Pri temperaturi nižoj od  $710^\circ\text{C}$  ugljak je jače reduksijsko sredstvo ako se pritom sám oksidira u ugljični dioksid, nego ako prelazi u ugljični monoksid, dok je to obrnuto pri temperaturi višoj od  $710^\circ\text{C}$ . Neki metalni oksidi reducirat će se ugljikom i ugljičnim monoksidom ako je promjena slobodne energije te redoks-reakcije negativna, tj. ako je pri danoj temperaturi slobodna energija oksidacije ugljika, odnosno ugljičnog monoksida, manja od slobodne energije stvaranja metalnog oksida. Zato se, primjerice, oksidi cinka, kadmija i kositra mogu reducirati elementarnim ugljikom pri nižim temperaturama, a magnezijev oksid tek pri temperaturi od  $\sim 2000^\circ\text{C}$ .



Sl. 8. Ovisnost promjene standardne Gibbsove slobodne energije stvaranja oksida ( $\Delta G^\ominus$ , kJ/mol oksida) o temperaturi

**Proizvodnja ugljičnog monoksida.** Ugljični monoksid nastaje izgaranjem ugljika, odnosno tvari koje sadrže ugljak, uz nedovoljan pristup zraka. Mnogi organski spojevi koji sadrže kisik daju ugljični monoksid jednostavnim zagrijavanjem, posebice u prisutnosti katalizatora. Tako se metanol u prisutnosti cinkova oksida pri temperaturi od  $300^\circ\text{C}$  kvantitativno raspada na ugljični monoksid i vodik. Dehidratacijom mravlje i oksalne kiseline te

glicerola koncentriranom i vrućom sumpornom kiselom također nastaje ugljični monoksid.

Ugljični monoksid se u laboratoriju može dobiti zagrijavanjem alkalijskih karbonata ili alkalijskih sulfata s elementarnim ugljikom te redukcijom ugljičnog dioksida elementarnim cinkom. Veoma čisti ugljični monoksid dobiva se u laboratorijskim uvjetima termičkim raspadom niklenog karbonila,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , pri  $105^\circ\text{C}$ .

Tehnički čisti ugljični monoksid može se proizvesti izravnom reakcijom ugljika s kisikom. Sinteza se provodi u generatorima punjenim kamenim ugljenom (ostavlja malo pepela) ili petrokoksom kroz koji se odozdo propuhuje tehnički čisti kisik:



U toj se reakciji oslobađa toplina od  $221 \text{ kJ/mol}$  kisika, pa se generator mora izvana hladiti vodom. U donjem dijelu generatora ugljak potpuno izgara u ugljični dioksid, koji u gornjim slojevima u dodiru s viškom ugljika prelazi, u skladu s Boudouardovom ravnotežom (reakcija 23), u ugljični monoksid. Nastali ugljični monoksid pročišćava se filtracijom kroz suhe filtre ili ispiranjem vodom, a zatim se popratni plinovi (uglični dioksid, sumporovodik, ugljični oksulfid) uklanjuju uobičajenim kemijskim ili fizikalnim postupcima i plin se suši. Tako dobiveni ugljični monoksid sadrži  $1\cdots 3\%$  vodika i dušika, što ovisi o udjelu vode u upotrijebljenom koksu, odnosno o udjelu dušika u kisiku.

Industrijski se ugljični monoksid uglavnom dobiva u smjesi s drugim plinovima, danas najčešće u smjesi s vodikom kao tzv. sintezni plin. To je plinska smjesa s volumnim udjelom ugljičnog monoksida od  $30\cdots 50\%$ , dobivena rasplinjavanjem ugljena, katalitičkim cijepanjem plinovitih ili lakohapljivih ugljikovodika kao što su metan, propan, butan i lakše frakcije naftne te katalitičkim cijepanjem težih frakcija naftne uz prethodnu djelomičnu oksidaciju sirovine.

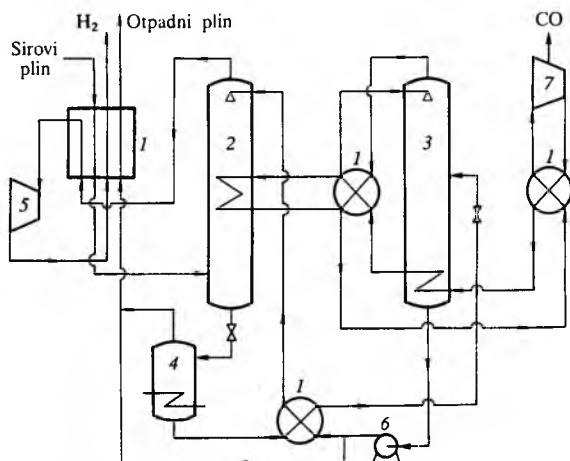
Danas su kao izvor ugljičnog monoksida od manje važnosti ranije mnogo upotrebljavani generatorski plin i voden plin.

Sastav, kemizam nastajanja te uređaji i postupci proizvodnje sinteznog, generatorskog i vodenog plina opširno su opisani na drugom mjestu (v. Plinski generatori, TE 10, str. 387).

Ugljični monoksid se iz spomenutih plinskih smjesa odvaja različitim postupcima. Najstariji postupak odjeljivanja ugljičnog monoksida iz plinske smjese razvijen je u sklopu sinteze amonijaka (v. Dušik, TE 3, str. 496), a temelji se na reverzibilnom stvaranju kompleksa jednovalentnog bakra s ugljičnim monoksidom i amonijakom u vodenoj otopini.

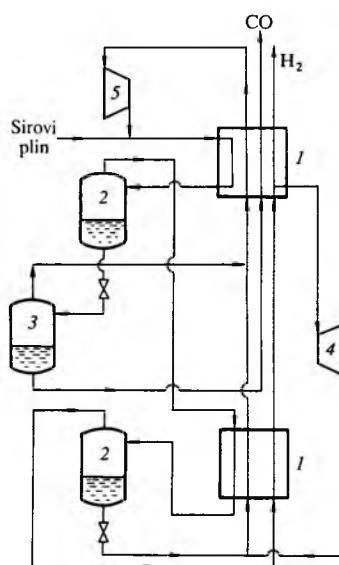
Na kompleksnom vezanju ugljičnog monoksida s metalnim ionima temelji se i postupak razvijen u američkoj tvrtki Tenneco Chemicals početkom 70-ih godina ovog stoljeća. Iz plinske smjese uklanjuju se najprije nečistoće ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , COS) koje bi mogle reagirati sa sredstvom za apsorpciju. Osušena plinska smjesa zatim se uvodi u apsorber u kojem se ugljični monoksid protustrujno apsorbira u otopini bakrenoga aluminijeva klorida u toluenu pri običnoj temperaturi i tlaku od  $7\cdots 30$  bar. Smanjenjem tlaka nad otopinom zasićenom ugljičnim monoksidom oslobađaju se otopljeni vodik i dušik. Otopina se nakon toga regenerira u striperu u kojem se zagrijavanjem oslobađa ugljični monoksid. Dobiveni plin sadrži  $\sim 99\%$  ugljičnog monoksida i nešto toluenskih para koje se odstranjuju dubokim hlađenjem i adsorpcijom na aktivnom ugljenu i tako vraćaju u proces.

Postupak razvijen u njemačkoj tvrtki Linde temelji se na dobrojtopljivosti ugljičnog monoksida u ukapljenom metanu. Pomoću molekulnih sita iz tehničkog se plina najprije uklanjuju tragovi vode i ugljičnog dioksida, a zatim se plinska smjesa tlači na tlak od 40 bar i hlađi u izmjenjujuću topline na  $-181^\circ\text{C}$  (sl. 9). Pritom se ukapljivi najveći dio ugljičnog monoksida i metana, a preostali dio ugljičnog monoksida ispirje se iz plinske smjese pomoću ukapljenog metana u koloni za otapanje. Nakon smanjenja tlaka para na  $\sim 5$  bar, ukapljena se smjesa uvodi u frakcijsku kolonu za odjeljivanje ugljičnog monoksida od metana. Na vrhu kolone izlazi plin sa  $97\cdots 99\%$  ugljičnog monoksida uz malo vodika, dušika i metana. Čistoća dobivenoga ugljičnog monoksida ovisi o čistoći sirovog plina i o režimu vođenja procesa frakcioniranja. Hlađenje se u toku procesa provodi ekspanzijom plinovitog vodika, a čitav uređaj mora biti toplinski dobro izoliran.



Sl. 9. Izdvajanje ugljičnog monoksida iz tehničkih plinova otapanjem u ukapljenom metanu. 1 izmjenjivač topline, 2 kolona za otapanje, 3 kolona za frakcioniranje, 4 ekspanzijska posuda, 5 ekspanzijska turbina, 6 pumpa za ukapljeni metan, 7 kompresor

Razvijen je i postupak odjeljivanja ugljičnog monoksida iz sirova tehničkog plina hlađenjem uz djelomičnu kondenzaciju (sl. 10). Nakon uklanjanja tragova vode i ugljičnog dioksida provođenjem sirovog plina preko molekulnih sita, plinska se smjesa tlaci i hlađi na  $-192^{\circ}\text{C}$ . Pritom se ukapli najveći dio sadržanoga ugljičnog monoksida i metana. Nekondenzirani plinoviti dio (vodik) odjeli se od ukapljene faze, a preostali otopljeni vodik istjera se snižavanjem tlaka iznad kapljivine. Dobiveni pročišćeni plin sadrži  $98\cdots99\%$  ugljičnog monoksida. Ako je udio metana u sirovom plinu velik, frakcioniraju se ugljični monoksid i metan. Iz odvojena plinovitog vodika dio sadržanoga ugljičnog monoksida može se odijeliti ukapljivanjem pri hlađenju na  $-203^{\circ}\text{C}$ . To se provodi u toplinski dobro izoliranom uređaju, a hlađi se vezanjem topline pri ekspanziji plinovitog vodika u ekspanzijskim turbinama.



Sl. 10. Izdvajanje ugljičnog monoksida djelomičnom kondenzacijom. 1 izmjenjivač topline, 2 odjeljivač, 3 ekspanzijska posuda, 4 ekspanzijska turbina, 5 povratni kompresor

Pročišćeni ugljični monoksid dobiven opisanim postupcima upotrebljava se u kemijskoj sintezi bez daljeg čišćenja. Međutim, za potrebe fizikalno-kemijskih mjeranja i za istraživačke svrhe, posebno čisti ugljični monoksid dobiva se odstranjivanjem preostalih nečistoća koje čine ugljični dioksid, kisik, vodik, metan, dušik i argon. Ugljični dioksid uklanja se apsorpcijom u 50%-tnoj otopini kalijeva hidroksida. Plin se zatim suši iznad fosfornog(V) oksida i hlađenjem ukapljuje, a frakcioniranjem se uklanjuju ostale nečistoće. Nakon ponovljenih frakcioniranja, preostali se kisik veže prevođenjem plina preko ugrijanih strugotina bakra ili preko infuzorijske zemlje s istaloženim elementarnim bakrom.

**Skladištenje i transport.** Ugljični monoksid troši se u pravilu na mjestu proizvodnje, a samo se rijetko skladišti ili trans-

sportira. Za privremeno skladištenje upotrebljavaju se gazometri s vodom kao zapornom kapljevinom i metalne boce pod tlakom. Za transport na veće udaljenosti služe posude od austenitnog čelika u koje se plinoviti ugljični monoksid tlači na tlak od 150 bar. Posude se moraju redovito, svake dvije godine, ispitivati zbog opasnosti od koroziskog slabljenja materijala stvaranjem metalnih karbonila.

Ugljični monoksid može se držati pri običnoj temperaturi i tlaku nižem od 35 bar u metalnim posudama. Pri višim tlakovima ugljični monoksid reagira s većinom metala stvarajući vrlo otrovne metalne karbonile, pa se tada upotrebljavaju posude od bakra i njegovih slitina, aluminijskih i niklenih slitina te od austenitnog i ugljičnog čelika. Pri višim temperaturama rezistentne su slitine bakra i srebra. Od polimernih materijala na ugljični monoksid otporan je teflon, a vrlo su neotporni prirodni i sintetski kaučuk.

**Upotreba ugljičnog monoksida.** Sposobnosti ugljičnog monoksida da stupa u mnoge kemijske reakcije, a također i da u njima nastaje, razlogom su što je on jedna od polaznih sirovina za proizvodnju brojnih proizvoda kemijske industrije. Najveće količine ugljičnog monoksida upotrebljavaju se u smjesi s vodikom kao sintezni plin ili voden plin u organskoj sintezi za industrijsku proizvodnju alkohola (u prvom redu metanola), aldehidâ i ugljikovodikâ prema Fischer-Tropschovoj sintezi. U proizvodnji amonijaka, odnosno proizvodnji vodika od metana, te pri dobivanju sintetskog plina, ugljični monoksid se javlja kao međuproizvod od kojeg se konverzijom s vodenom parom dobivaju ugljični dioksid i vodik.

Pročišćeni ugljični monoksid različitog stupnja čistoće upotrebljava se u procesima karboniliranja i hidrokarboksiliranja, u kojima pri povišenom tlaku i s metalnim karbonilima kao katalizatorima postoje, već prema reakcijskom partneru, mnoge mogućnosti sinteze različitih organskih spojeva. Ugljični monoksid služi kao sirovina i u sintezi octene, akrilne i propionske kiseline. U Mondovu postupku rafinacije ugljični monoksid se veže sa svježe reduciranim metalnim niklom u lakohlapljivi tetrakarbonilnikl, pa se tako odvaja od ostalih metalnih primjesa prisutnih u sirovom metalu (v. *Nikal*, TE 9, str. 342). Čisti ugljični monoksid, a i u smjesi s vodikom, upotrebljava se u proizvodnji spužvastog željeza, dok u anorganskoj tehničkoj sintezi služi u proizvodnji fozgena, cijanidne kiseline, formamida, čade itd.

**Otrovnost ugljičnog monoksida i utjecaj na okoliš.** Ugljični monoksid vrlo je otrovan, a opasnost od trovanja povećana je i time što je on plin bez boje i mirisa, pa se njegova prisutnost u zraku ne može utvrditi osjetilima. Kemizam trovanja ugljičnim monoksidom, koji se u organizam unosi disanjem, temelji se na svojstvu da stvara stabilan kompleksni spoj s hemoglobinom u crvenim krvnim zrcinicama. Hemoglobin, dakako, tvori kompleksni spoj i s molekulnim kisikom i tako prenosi kisik po organizmu. Međutim stabilnost je kompleksa s ugljičnim monoksidom  $\sim 300$  puta veća, pa se njegovim vezanjem na hemoglobin istiskuje ekvivalentna količina kisika iz krvi.

Prvi znakovi trovanja zapazio su kad je 20% hemoglobina zasićeno ugljičnim monoksidom. Pri zasićenju od 40% gubi se svijest, a računa se da smrt nastupa pri zasićenju od  $60\cdots70\%$ . Simptomi su trovanja glavobolja, vrtoglavica, lutanje srca, opća slabost, šum u ušima. U starijih se osobajavaju zbuđenost, apatijsa, nesvjetistica i grčenje. Osobu sa znakovima otrovanja ugljičnim monoksidom treba odmah izvesti na svježi zrak, primijeniti umjetno disanje i dati kisik. Nakon odstranjuvanja ugljičnog monoksida, oslobodeni hemoglobin ostaje neoštećen i sposoban je da ponovno veže i prenosi kisik u organizmu.

Zbog otrovnosti i stvaranja zapaljivih smjesa sa zrakom, prostorije u kojima se radi s ugljičnim monoksidom moraju imati automatske uređaje za detekciju i alarmne uređaje. Zatvorene prostorije moraju se dobro provjetravati, a električne instalacije trebaju biti u sigurnosnoj izvedbi.

Emisija ugljičnog monoksida u atmosferu nepoželjna je zbog njegove otrovnosti. Međutim, većina otpadnih plinova koji sadrže ugljični monoksid izvodi se u atmosferu putem visokih dimnjaka, pa se utjecaj na okoliš očituje tek prilikom atmosferske inverzije. Bitan utjecaj na okoliš ima i emisija ugljičnog monoksida s ispušnim plinovima iz automobilskih motora te emisija iz kućnih ložišta u gradovima.

## OSTALI UGLJIČNI ANORGANSKI SPOJEVI

Od mnogih ugljičnih anorganskih spojeva opisat će se samo najvažniji, a neki su opisani u drugim člancima, npr. urea (v. *Gnojiva, umjetna*, TE 6, str. 136) i ugljični(IV) sulfid (v. *Sumpor*, TE 12, str. 407).

**Karbidi.** Ugljik tvori binarne spojeve s mnogim kemijskim elementima. Karbidi su binarni spojevi ugljika s elementima kojih je relativna elektronegativnost manja ili slična elektronegativnosti ugljika, dakle s metalima i metaloidima (polumetalima).

Klasifikacija karbida s obzirom na strukturu, odnosno na vrstu veze među elementima, nije jednoznačna. Većinom se svrstavaju u ionske karbide (karbide solnog karaktera), intersticijske, karbide metalnog karaktera i kovalentne karbide. Prijelaznu skupinu između ionskih i intersticijskih karbida čine karbidi lantanida i aktinida.

Karbidi se dobivaju: izravnom sintezom elemenata na temperaturi višoj od  $2\,000^{\circ}\text{C}$ , redukcijom metalnih spojeva, posebno oksida, ugljikom pri visokoj temperaturi, reakcijom užarenih metala s plinovitim ugljikovodicima te reakcijom acetilena s otopinama elektropozitivnih metala u ukapljenom amoniju, a ponekad i reakcijom acetilena s otopinama metalnih soli u amonijačnim vodenim otopinama.

Ionski karbidi spojevi su ugljika s elementima najmanje elektronegativnosti, dakle s alkalijskim i zemnoalkalijskim elementima te s aluminijem. To su karbidi s pretežito ionskom vezom, u kojima je kation metalni ion, a anion može biti monoatomni, diatomni, a rijetko i triatomni ugljikov ion. Karbidi s monoatomnim ugljikovim anionom ( $\text{C}^{4-}$ ) nazivaju se i *metanidi*, jer njihovom reakcijom s vodom nastaje metan. Najpoznatiji su takvi berilijev karbid,  $\text{Be}_2\text{C}$  i aluminijev karbid,  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Ionski karbidi s diatomnim ugljikovim anionom ( $\text{C}_2^{2-}$ ) nazivaju se i *acetilidi*, odnosno *etinidi*. Tu vrstu karbida tvori ugljik s alkalijskim i zemnoalkalijskim metalima te s lantanidima i aktinidima. Acetilidi alkalijskih metala najlakše se dobivaju reakcijom etina (acetilena) s otopinama metala u ukapljenom amoniju. To su bezbojni kristalni spojevi koji burno reagiraju s vodom stvarajući acetilen.

Karbidi zemnoalkalijskih metala dobivaju se zagrijavanjem metala s etinom na temperaturi višoj od  $500^{\circ}\text{C}$ . Tehnički najvažniji, kalcijev karbid, proizvodi se redukcijom kalcijeva oksida koksom na temperaturi  $2\,200 \cdots 2\,500^{\circ}\text{C}$ :



Podrobnije o proizvodnji, svojstvima i primjeni kalcijeva karbida v. *Kalcij*, TE 6, str. 642.

Karbidi *lantanida* i *aktinida* dobivaju se zagrijavanjem metalnog oksida ( $\text{M}_2\text{O}_3$ ) s ugljikom u elektropećima ili zagrijavanjem stlačene (peletizirane) smjese elemenata na temperaturi električnog luka. Reaktivniji su od zemnoalkalijskih karbida, reagiraju i s kisikom iz zraka, a u reakciji s vodom oslobađa se smjesa ugljikovodika, što pokazuje da je njihova struktura kompleksnija od strukture zemnoalkalijskih karbida. Dok je kalcijev karbid izolator, lantanov karbid provodi električnu struju, što se tumači djelomičnom delokalizacijom trećega valentnog elektrona lantana (metala) u vodljivu vrpcu kristala.

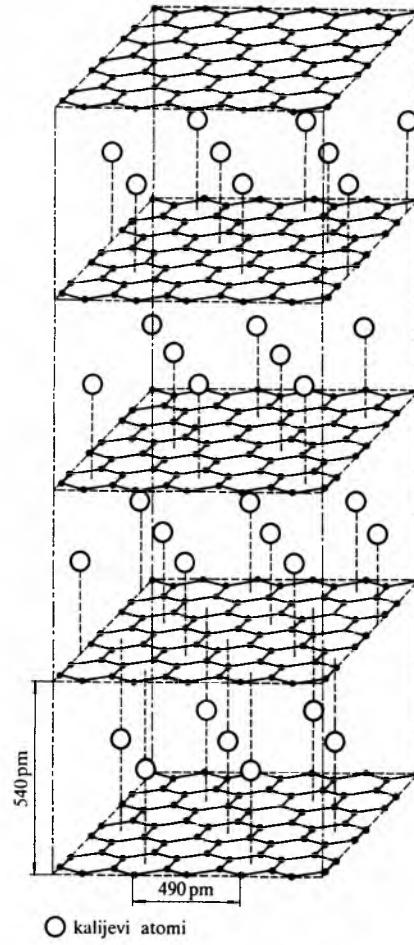
**Intersticijski karbidi** nazivaju se po tome što u njihovoј kristalnoj strukturi ugljikovi atomi zauzimaju oktaedarske šupljine (intersticije) u gustoj atomnoj slagalinii metala. Da bi se ugljikov atom mogao lako smjestiti u šupljinu, polumjer metalnog atoma mora biti veći od  $135\text{ pm}$ . Takav koordinacijski polumjer imaju atomi prijelaznih elemenata (titан, cirkonij, hafnij, vanadij, niobij, tantal, molibden, volfram) i aktinidi (torij, uran, plutonij), pa uglavnom nastaju karbidi jednostavna stehiometrijska sastava  $\text{MC}$ . Međutim, metali s heksagonalnom gustom slagalinom tvore karbide stehiometrijskog sastava  $\text{M}_2\text{C}$ , u kojima je svaka druga oktaedarska šupljina okupirana atomom ugljika. Takvi su karbidi  $\text{V}_2\text{C}$ ,  $\text{Nb}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  i  $\text{W}_2\text{C}$ . Još složeniju kristalnu strukturu imaju  $\text{Mo}_3\text{C}_2$ ,  $\text{V}_4\text{C}_3$ ,  $\text{V}_6\text{C}_5$  i  $\text{V}_8\text{C}_7$ . Ugljikov atom ugrađen u šupljinu stabilizira kristalnu rešetku karbida. Stoga intersticijski karbidi imaju izuzetnu tvrdoću ( $7 \cdots 10$  na Mohsovoj skali tvrdoće) i visoko talište (između  $3\,000^{\circ}\text{C}$  i  $4\,000^{\circ}\text{C}$ ). Odlikuju se metalnim sjajem i provode električnu struju. Za razliku od ionskih karbida, ne reagiraju s vodom i općenito su kemijski inertni. Topljivi su u koncentriranoj dušičnoj i fluoridnoj kiselini. Tehnički najvažniji

intersticijski karbidi jesu volframni karbid,  $\text{WC}$ , i tantalni karbid,  $\text{TaC}$ , koji se zbog velike tvrdoće i inertnosti upotrebljavaju za izradbu brzoreznih alata za obradbu tvrdih materijala.

Netipični intersticijski karbidi kroma, željeza, mangana, kobalta i nikla raznolika su stehiometrijskog sastava i složene kristalne strukture jer je polumjer atoma tih metala manji od  $135\text{ pm}$ , pa se ugljikov atom ne može jednostavno smjestiti u šupljine. Ti su karbidi kemijski reaktivniji od tipičnih intersticijskih karbida, lako reagiraju s razrijeđenim kiselinama, a neki i s vodom, uz nastajanje vodika i smjese ugljikovodika. Tehnički je vrlo važan cementit,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , kao strukturni sastojak čelika (v. *Čelik*, TE 3, str. 49).

**Kovalentni karbidi** su karbidi silicija i bora sa sastavom  $\text{SiC}$ , odnosno  $\text{B}_4\text{C}$ . Kovalentni karakter veze među atomima rezultat je malene razlike u relativnoj elektronegativnosti ugljika, silicija i bora te sličnosti atomnih polumjera. Silicijev karbid poznat je pod tehničkim nazivom *karborund*, izuzetno je tvrd i kemijski inertan (v. *Silicij*, TE 12, str. 91). Podrobnije o bornom karbidu v. *Bor*, TE 2, str. 113.

**Interkalacijski grafitni spojevi.** Interkalacijski spojevi općenito nastaju ugrađivanjem stranih atoma, molekula i radikala između slojeva spoja s laminarnom strukturom. Velik razmak među slojevima ugljikovih atoma u kristalnoj strukturi grafta te slabe van der Waalsove sile među slojevima omogućuju nastajanje interkalacijskih spojeva grafta. Oni su različita kemijskog sastava, a dobivaju se u razmerno blagim uvjetima, uglavnom reverzibilnim reakcijama, osim s kisikom i fluorom.



Sl. 11. Interkalacijski grafitni spoj  $\text{C}_8\text{K}$

Reakcijom grafta s parama kalija pri temperaturi  $300^{\circ}\text{C}$  nastaje spoj sastava  $\text{C}_8\text{K}$ , nazvan *kalij-grafit*. U kristalnoj strukturi nastalog spoja zadržana je slojevita grafitna struktura, ali se mijenja međusobni odnos slojeva, tako da se, za razliku od grafta, ugljikovi atomi u jednom sloju nalaze točno iznad atoma u drugim slojevima. Razmak između slojeva povećan je na  $540\text{ pm}$  (u grafitu je  $335\text{ pm}$ ), a između slojeva ugljikovih atoma ugrađuju se atomi kalija (sl. 11).

Spojeve istog sastava tvori grafit s cezijem i rubidijem, dok tež nastaju spojevi s litijem i natrijem. Interkalacijski grafiti alkalijskih metala imaju bolju električnu provodnost od čistoga graftita, ~100 puta veću uzduž osi *c*, a ~10 puta uzduž osi *a*. Dok je grafit dijamagnetičan, alkalijski su grafiti paramagnetični, imaju metalna svojstva, električna otpornost im raste s porastom temperature. Ta svojstva pokazuju da veza između atoma nastaje prijelazom elektrona atoma alkalijskih metala u vodljivu elektronsku vrpcu graftita. Interkalacijski spojevi alkalijskih metala vrlo su reaktivni. Eksplozivno reagiraju s vodom, a pod kontroliranim uvjetima nastaju vodik, alkalijski hidroksidi i grafit.

Zagrijavanjem spoja  $C_8K$  pri sniženom tlaku na  $360^{\circ}\text{C}$ , postupno iz kristalne strukture izlaze kalijevi atomi i nastaju interkalacijski spojevi sastava  $C_{24}K$  (čeličnoplavkaste boje),  $C_{36}K$  (tamnoplav),  $C_{48}K$  (crn) i  $C_{60}K$  (crn). Ti se spojevi mogu dobiti i elektrolizom taline alkalijskih soli uz upotrebu grafitnih elektroda, a takoder i reakcijom graftita s otopinom kalija u ukapljenom amonijaku. Kalij-grafit služi kao polazna sirovina za dobivanje interkalacijskih spojeva prijelaznih elemenata, jer otopljen u tetrahidrofurantu reagira s njihovim solima pri sobnoj temperaturi. Tako se mogu dobiti metalni grafiti titana, mangana, željeza, kobalta, bakra i cinka.

Posebnu vrstu interkalacijskih grafitnih spojeva čine oni koji nastaju ugrađivanjem molekula. Osobito se lako interkaliraju molekule halogenida sa slojevitom strukturu ili slabim intermolekulnim vezama. Uz mnoge druge poznate su spojevi graftita s ovim interkaliranim molekulama:  $\text{HF}$ ,  $\text{ClF}_3$ ,  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{TiF}_4$ ,  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ . Dobivaju se zagrijavanjem smjese halogenida i graftita, a za neke je spojeve potrebna prisutnost halogenih elemenata, posebno za reakcije s halogenidima  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  i  $\text{ZnCl}_2$ . Diatomne molekule halogenih elemenata također se interkaliraju u slojevitu strukturu graftita. Fluor s grafitom tvori spojeve stehiometrijskog sastava  $\text{CF}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$  i  $\text{C}_4\text{F}$ , klor daje  $\text{C}_8\text{Cl}$ , a brom  $\text{C}_8\text{Br}$  i druge. I mnogi oksidi ( $\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MoO}_3$ ) i sulfidi ( $\text{V}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ) mogu se interkalirati u grafitnu strukturu.

Sumporna, dušična i druge oksikiseline stvaraju s grafitom u oksidirajućim uvjetima tzv. *grafitne soli*, kojima je struktura vrlo slična strukturi spoja  $C_8K$ . Ostale kiseline koje se mogu interkalirati u strukturu graftita jesu  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HSO}_4\text{F}$ ,  $\text{HSO}_3\text{Cl}$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Stupanj interkalacije ovisi o jakosti kiseline i njezinoj koncentraciji.

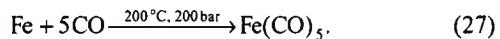
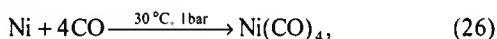
Tehnološka važnost interkalacijskih spojeva graftita pokazuje se prilikom upotrebe grafitnih elektroda za elektrolizu, jer stvaranje interkalacijskih spojeva može uzrokovati bubreњe i raspadanje grafitnih elektroda u nizu tehnoloških elektrokemijskih procesa.

**Fozgen**, karbonilni klorid,  $\text{COCl}_2$ , bezbojan je plin slatkasta mirisa, s talištem pri  $-104^{\circ}\text{C}$ , a vrelištem  $8,3^{\circ}\text{C}$ . Proizvodi se međudjelovanjem ugljičnog monoksida i kloru uz aktivni ugljen kao katalizator, a upotrebljava se za tehničko dobivanje izocijanata i polikarbonata, za halogeniranje te u mnogim organskim sintezama.

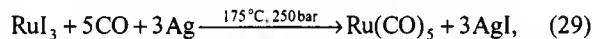
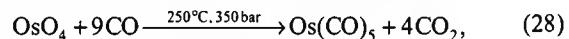
Fozgen je deset puta otrovniji od kloru. Za vrijeme prvoga svjetskog rata bio je glavni ofenzivni bojni otrov. Njegovo se fiziološko djelovanje temelji na hidrolizi u plućima, gdje se oslobađa klorovodik.

**Metalni karbonili** koordinativni su spojevi prijelaznih metala, najčešće elemenata VI. i VIII. skupine periodnog sustava, s ugljičnim monoksidom kao ligandom. Razlikuju se metalni karbonati s jednim, dva i više srednjih metalnih atoma, tj. mononuklearni, dinuklearni i polinuklearni karbonili. Ugljični monoksid povezuje se s metalnim atomom kao rubni ligand, dajući slobodni elektronski par ugljikova atoma u praznu (hibridnu) orbitalu metalnog atoma. U polinuklearnim metalnim karbonilima mosne molekule ugljičnog monoksida povezuju dva ili više metalnih atoma.

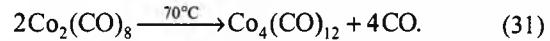
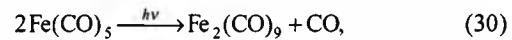
Metalni se karbonili mogu dobiti izravnim spajanjem metala s ugljičnim monoksidom. Tako se dobivaju karbonili nikla i željeza:



Dobivaju se i reduktivnom karbonilacijom, tj. djelovanjem ugljičnog monoksida na metalne okside i halogenide:



odnosno fotolizom i termolizom:



Od prijelaznih elemenata V. skupine samo vanadij tvori karbonile sastava  $\text{V}(\text{CO})_6$ . Elementi VI. skupine, krom, molibden i volfram, tvore mononuklearne, oktaedarske komplekse tipa  $\text{M}(\text{CO})_6$ . Ti su karbonili bezbojni, hidrofobne kristalinične kruštine i služe kao sirovine za dobivanje miješanih metalnih kompleksa.

Mangan, tehnicij i renij stvaraju dinuklearne metalne karbonile tipa  $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ , a tehnicij i trinuklearni kompleks sastava  $\text{Te}_3(\text{CO})_{12}$ .

Željezo, rutenij i osmij, osim metalnih mononuklearnih karbonila tipa  $\text{M}(\text{CO})_5$  u obliku trigonske bipiramide, tvore i polinuklearne komplekse sastava  $\text{M}_2(\text{CO})_9$  i  $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ .

Kobalt, rodij i iridij stvaraju polinuklearne metalne karbonile sastava  $\text{M}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$  i  $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$ , a nikal samo mononuklearni tetraedarski kompleks  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

Metalni su karbonili lako hlapljive kapljivine ili krutine, topljivi su u organskim otapalima i svi su vrlo otrovni. Na višim se temperaturama metalni karbonili raspadaju na metal i ugljični monoksid, što je osnova Mondova postupka za proizvodnju čistog nikla (v. Nikal, TE 9, str. 342) i proizvodnju željeznog praha. Na tom se svojstvu temelji i metaliziranje metalnih i nemetalnih površina niklom, željezom, kromom, volframom i molibdenom. Osim toga, karbonili nikla i kobača važni su katalizatori u nekim industrijskim sintezama organskih spojeva.

## ORGANSKI SPOJEVI

Dio kemije koji se bavi proučavanjem ugljičnih spojeva naziva se *organskom kemijom*. To je, dakle, kemija ugljičnih spojeva.

Međutim, valja napomenuti da to nije sasvim ispravna definicija, jer se neki spojevi koji također sadrže ugljik, kao što su npr. ugljični(IV) oksid ( $\text{CO}_2$ ), kalijev cijanid ( $\text{KCN}$ ) i različiti karbonati, smatraju anorganskim spojevima jer su po svojim svojstvima bliži spojevima kojima se bavi anorganska kemija. Navedena je definicija ipak općenito prihvaćena jer svi organski spojevi sadrže ugljik.

Naziv organska kemija uveo je J. J. Berzelius (1779–1848) početkom XIX. stoljeća (1807), kad se vjerovalo da organski spojevi mogu nastati samo u živim organizmima djelovanjem tzv. životne sile (vis vitalis). To je vjerovanje oborio F. Wöhler (1800–1882), koji je 1828. laboratorijski priredio ureu,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , iz čiste anorganske tvari amonijeva cijanata,  $\text{NH}_4\text{OCN}$ . Urea je organski spoj koji se pojavljuje u sisavaca kao konačni proizvod metabolizma mnogih organskih spojeva koji sadrže dušik, a izlučuje se u urinu. Urea je u urinu prvi izolirao G. F. Rouelle (1703–1770). Unatoč laboratorijskoj pripravi uree još su mnogi Wöhlerovi suvereni vjerivali da je organske spojeve moguće pripraviti samo pomoći životne sile. Tek radovi A. W. H. Kolbea (1818–1884), koji je 1845. proveo totalnu sintezu octene kiseline,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (to je bila prva totalna organska sinteza), i P. E. M. Berthelota (1827–1907), koji je proveo totalnu sintezu više organskih molekula, npr. metana, benzena, acetilena, metanola, etanola itd., uvjernili su kemikare da za pripravu organskih spojeva nije potrebna nikakva životna sila. Početkom se moderne organske kemije može, dakle, smatrati godina 1828. i Wöhlerov rad na pripravi uree. Moderna definicija organske kemije kao kemije ugljikovih spojeva potječe od L. Gmelina (1788–1853), koji je 1846. utvrdio da svi organski spojevi sadrže ugljik. Obaranjem vitalističke teorije organske kemije nestalo je i opravdanje za razdvajanje kemijskih spojeva na anorganske i organske. Ipak, ta je podjela zadržana do danas zbog praktičnih razloga.

Odgovor na pitanje zašto ugljik može tvoriti toliko brojne i različite spojeve, te gotovo beskonačno dugе lančaste spojeve nalazi se u njegovoj posebnoj elektronskoj konfiguraciji. Ona omogućuje međusobno kovalentno povezivanje ugljikovih atoma pomoći jednostrukih, dvostrukih i trostrukih veza te povezivanje

ugljikovih atoma s atomima drugih elemenata na mnogo načina (v. *Molekula*, TE 8, str. 640). Ugljik je, uz sumpor, jedini element koji može tvoriti stabilne lančaste spojeve međusobnim povezivanjem svojih atoma uz minimalan utrošak energije. Međutim, za razliku od ugljičnih spojeva, tvari nastale međusobnim spajanjem sumpornih atoma predstavljaju alotropne modifikacije sumpora s vrlo niskim stupnjem strukturne raznovrsnosti. Za lance drugih elemenata (kisik, dušik, bor, fosfor, silicij) vrijedi empirijsko pravilo po kojem s duljinom lanca drastično opada stabilitet spoja.

Posebna se elektronska konfiguracija ugljika ogleda i u malom kovalentnom polimjeru, umjerenoj elektronegativnosti (2,5 na Paulingovoj skali elektronegativnosti, na kojoj fluor ima 4,0, što je i najveća vrijednost tog indeksa, a cezij i francij 0,7, što je najniža vrijednost; v. *Kemija*, TE 7, str. 1), zatim u znatnoj energiji veza, preferiranju kovalentne veze, fleksibilnosti molekulnog kostura itd. U većini organskih spojeva ugljik je uglavnom povezan s vodikovim atomima, jer vodik ima sličnu vrijednost za elektronegativnost (2,1 na Paulingovoj skali) i mali kovalentni polimjer koji omogućuje jake veze s ugljikom (veze C–H).

### Građa organskih molekula

**Sastav molekule.** Povijesni razvoj saznanja o molekulnoj građi (strukturi) odvijao se u nekoliko etapa. Prvu etapu predstavlja koncepcija o sastavu (kompoziciji) molekule, tj. o vrsti i broju atoma koji tvore neku molekulu. Ta se strukturalna informacija obično iskazuje empirijskom (molekulnom) formulom.

Kvalitativna kemijska analiza nekog spoja daje njegov elementarni sastav, a kvantitativna analiza relativne količine elemenata u spoju (v. *Kemijska analiza*, TE 7, str. 33). Kvalitativnu je analizu uveo A. L. Lavoisier (1743–1794) proučavajući proces gorenja, a J. von Liebig (1803–1875) i J. B. A. Dumas (1800–1884) mogu se smatrati utemeljiteljima kvantitativne (organske) analize. Liebig je 1831. iz Lavoisierove kvalitativne analize razvio postupak za kvantitativno analiziranje sastava ugljikovodika, a Dumas ga je dvije godine poslije proširio na organske spojeve s dušikom. Kvantitativnu je kemijsku analizu znatno unaprijedio F. Pregl (1869–1930), koji je 1911. uveo mikroanalizu koju je bilo moguće provesti sa samo nekoliko miligrama spoja.

Empirijska kemijska formula organskog spoja nije osobito informativna, jer daje samo elementarni sastav spoja bez ikakvih drugih strukturalnih detalja. Tako npr. empirijska formula  $C_7H_{16}$  samo pokazuje da se radi o ugljikovodiku, vjerojatno o heptanu, ali ne i točno o kojemu od devet mogućih strukturalno različitih heptana (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194).

**Konstitucija, konfiguracija i konformacija molekule.** Drugu etapu u povijesnom razvoju saznanja o molekulnoj građi predstavlja koncepcija o konstituciji molekule, tj. o načinu na koji su atomi međusobno povezani. Konstitucija se molekule određuje proučavanjem kemijskih svojstava spoja i upotreboom različitih spektroskopskih tehnika (v. *Spektrometrija*, TE 12, str. 150), a opisuje se strukturalnom formulom. Tako je npr. empirijska formula molekule ciklopropana  $C_3H_6$ , dok njezina strukturalna formula pokazuje da su u ugljikovi atomi, od kojih je svaki u vezi s dva vodikova atoma, međusobno povezani u obliku trokuta.

Mnogi znanstvenici i povjesnici kemije smatraju da po važnosti u kemiji, nakon periodičnog sustava elemenata, slijedi upravo strukturalna formula. Strukturalna formula ima slikovni, analogni i apstraktan sadržaj i predstavlja temelj kemijskog komuniciranja.

Treća je etapa razvoja također vrlo važna, jer je uvedena koncepcija o konfiguraciji, tj. o prostornom razmještaju atoma u molekuli. Najjednostavnije rečeno, konfiguracija je trodimenzionska predodžba konstitucije molekule. J. H. van't Hoff (1852–1911) i A. Le Bel (1847–1930) iznijeli su 1874. predodžbu o trodimenzionskoj strukturi ugljikovih spojeva i tako utemeljili stereokemiiju, granu kemije koja proučava prostorne razmještaj atoma u molekulama i utjecaj prostorne građe molekula na njihova svojstva, a V. Meyer (1848–1897) predložio je 1888. naziv stereokemija.

**Izomerija** je pojava dvaju ili više spojeva s identičnim empirijskim formulama (istim kemijskim sastavom), ali različitim građom i svojstvima. Takvi se spojevi nazivaju *izomerima*. Izomeriju su 1824. otkrili Liebig i Wöhler, ali naziv i definicija izomerije potječu od Berzeliusa iz 1830. godine.

Dvije su glavne skupine izomerija: strukturalni (konstitucijski) i stereoizomeri (prostorni izomeri). Strukturalni se izomeri razlikuju po načinu međusobnog povezivanja atoma u molekulama, dok su

stereoizomeri iste konstitucije, ali različita prostornog rasporeda atoma.

Nova etapa u razvoju teorije o kemijskoj strukturi predstavlja *koncepcija o konformaciji molekule*, tj. o stvarnom relativnom položaju atoma u molekulama u bilo kojem trenutku. Naime, molekule su fleksibilni trodimenzionalni objekti koji se pojavljuju u više oblika (konformeri) zbog slobodne rotacije atoma oko jednostrukih veza, zbog kutnih napetosti i neveznih interakcija. Konformeri brzo prelaze jedan u drugi i ne daju se razdvajati. Tom je predodžbom uvedena dinamička stereokemiija, grana kemije koja se bavi strukturu i svojstvima konformerima.

Detaljnije o prostornoj građi molekula, vrstama izomera, tautomerija i konformerima v. *Molekula*, TE 8, str. 639.

### Svojstva organskih spojeva

Kao što podjela među anorganskim i organskom kemijom nije oštra, tako i razlike u svojstvima organskih i anorganskih spojeva treba shvatiti tek načelno. Fizikalna svojstva anorganskih spojeva koji sadrže samo nemetalne kemijske elemente slična su fizikalnim svojstvima organskih spojeva. To se osobito odnosi na spojeve kojih molekule sadrže atome dušika, fosfora i sumpora, a grade golem broj različitih lančastih, razgranatih i cikličkih struktura. Međutim, ako se tipično anorganskim spojevima smatraju oni koji sadrže metale, mogu se primijetiti bitne razlike u fizikalnim i kemijskim svojstvima među organskim i anorganskim tvarima.

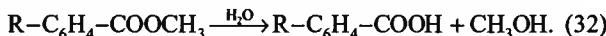
Tališta i vrelišta anorganskih spojeva većinom su vrlo visoka, dok njihove vrijednosti za organske spojeve uglavnom ne prelaze  $300^{\circ}\text{C}$ . Organski su spojevi i kemijski mnogo osjetljiviji na visoku temperaturu. Spaljivanjem anorganskih spojeva dobivaju se različiti nemetalni i metalni oksidi, dok spaljivanjem organskih spojeva nastaju uglavnom ugljični(IV) oksid i voda. Anorganski su spojevi topljni u vodi, pa se i anorganske reakcije provode u vodenim otopinama. Organski su spojevi topljni u kojem organskom otapalu u bezvodnom mediju. Anorganske su reakcije brze, osobito u vodi, dok su organske reakcije mnogo sporije. Anorganske reakcije teku uglavnom kvantitativno i daju jedan osnovni proizvod, a organske reakcije često daju smjesu proizvoda i nisu kvantitativne.

**Odnos strukture, svojstava i reaktivnosti organskih spojeva.** Istraživanje strukture, istraživanje dinamike i sinteza organskih spojeva tri su glavna područja rada organske kemije. Uvid u prva dva područja preduvjet je za uspješno provođenje organske sinteze. Radi praktične primjene, sinteze organskih spojeva su ciljane kako bi se doble supstancije točno određenih kemijskih i fizikalnih svojstava (v. *Sinteza, organska*, TE 12, str. 109). Upravo je zato potrebno upoznati odnos između strukture i fizikalnih i kemijskih svojstava organskih spojeva. Pod strukturalom organskih spojeva u prvom se redu razumijeva njihova topološka struktura, na temelju koje se saznaje povezanost među atomima u molekulama. Geometriju molekule čini prostorni raspored atoma iz kojega se određuju duljine kemijskih veza i kutovi među vezama. I topologija i geometrija posljedice su određene elektronske strukture pod kojom se razumijeva raspodjela elektrona oko jezgara atoma koji čine tu molekulu (v. *Molekula*, TE 8, str. 627).

Struktura se molekule odražava u fizikalnim i kemijskim svojstvima. Dok su fizikalna svojstva uglavnom mjerljive veličine (talište, vrelište, indeks loma, gustoća i sl.), pojam je kemijskih svojstava složeniji i odnosi se na sposobnost molekule da promjeni svoju topološku strukturu u određenim okolnostima, što se naziva kemijskom dinamikom. Promjena topološke strukture kemijska je reakcija koja se definira kao kidanje, odnosno nastajanje kemijskih veza među atomima. Tipično je kemijsko svojstvo nekog spoja njegova *reaktivnost*, tj. sposobnost da kemijski reagira. Za razliku od fizikalnih svojstava, reaktivnost je mnogo teže kvantificirati i ona ima smisla samo za određene kemijske reakcije.

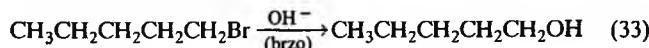
Utjecaj promjene strukture na promjenu brzine reakcije, dakle relativne kemijske reaktivnosti, glavno je područje istraživanja *fizikalne organske kemije*. Da bi se dobila dobra korelacija između strukture i reaktivnosti, potrebno je izmjeriti brzine reakcija više spojeva među kojima postoje diskretne strukturne razlike. Budući

da su strukturne razlike topološke i geometrijske, ispituje se više srodnih spojeva kojima se molekule obično sastoje od dijela koji je svima zajednički (to je ono reaktivno središte, dio molekule na kojem se nalazi atom koji neposredno sudjeluje u kidanju ili nastajanju veze) i od preostalog dijela, koji se razlikuje od molekule do molekule. Taj drugi, varijabilni dio usporuje ili ubrzava reakciju, pa su tako izračunani doprinosi pojedinih karakterističnih strukturalnih dijelova molekula relativnoj reaktivnosti kao numeričke vrijednosti. Tako su npr. poznate *Hammettovе korelacije* za reakcije aromatskih spojeva u kojima je varijabilni fragment supstituent R na benzenskoj jezgri (npr.  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ), a reakcija je, npr., hidroliza metil-benzoata:



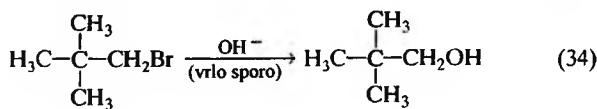
Standardna vrijednost brzine reakcije dobivena je hidrolizom ne-supstituiranog spoja. Pokazalo se da je doprinos određenog supstituenta R ubrzavanju ili usporenju reakcije gotovo isti za više sličnih reakcija, a takvi se kvantificirani doprinosi supstituenata nazivaju *Hammettovim konstantama*. One vrijede samo za aromatske spojeve. Ima i pokušaja određivanja univerzalnijih konstanta reaktivnosti (tzv. Taftove konstante), ali i one dobro predviđaju brzine reakcija samo za skupine strukturno vrlo sličnih molekula.

*Sterički efekti i reaktivnost.* Budući da je kemijska reakcija posljedica sudašta među molekulama ili drugim česticama, reaktivno središte na molekuli mora biti dostupno čestici koja treba svojim sudaštom uzrokovati kidanje ili stvaranje kemijske veze. Mjesto na kojem se nalazi reaktivno središte može biti prostorno manje ili više zastroženo susjednim skupinama. Povećana prostorna ometenost susjednim skupinama smanjuje vjerojatnost sudašta, pa time smanjuje i brzinu reakcije. Tako je, npr., prilikom hidrolize alkil-bromida reaktivno središte ugljikov atom povezan s atmom broma:



1-brompentan

1-pentanol

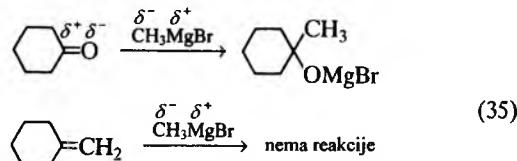


1-brom-2,2-dimetilpropan

2,2-dimetilpropanol

Ravnolančasti spoj hidrolizirat će mnogo brže (reakcija 33) od razgranatog spoja s istim brojem ugljikovih atoma (reakcija 34). Razlog je tome nedostupnost reakcijskom središtu zbog prostorne ometenosti razgranatom strukturu ugljikovodičnog kostura.

*Elektronski efekti i reaktivnost.* Raspodjela elektrona unutar molekule može biti jednolika, ali se gustoća elektronskog oblaka može koncentrirati samo na nekim dijelovima molekule. Tada ti dijelovi molekule nose djelomično pozitivan ili negativan naboј (obično se ti naboјi označuju s  $\delta^+$  ili  $\delta^-$ ). Ako su suprotni naboјi raspoređeni asimetrično, molekula se ponaša kao dipol i ima velik dipolni moment. Takvi elektronski efekti zapravo su elektrostaticke prirode i bitno utječu na kemijsko ponašanje molekule. Usporedi li se reakcija nekog karbonilnog spoja i nekog alkena s metilmagnijejivim bromidom, ustanovit će se da je reakcija karbonilnog spoja vrlo brza, dok alken uopće ne reagira:

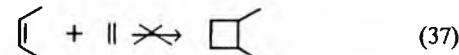


Velika reaktivnost karbonilnog spoja posljedica je povoljne raspodjele naboјa u molekuli. Na ugljikovu je atomu razvijen pozitivni, a na kisikovu atomu negativni naboј. Reagens je također vrlo polariziran. Povoljnijim sudaštom tih dviju molekula nastaju veze među atomima suprotnih naboјa. Međutim, u molekuli

alkena elektroni su među ugljikovim atomima jednoliko raspodijeljeni pa ta molekula nije polarizirana i ne može reagirati s tako polarnim reagensom kao što je metilmagnijejiv bromid.

*Kvantnometehanički efekti i reaktivnost.* Elektronski oblaci dviju molekula koje bi trebale međusobno reagirati ne očituju se samo kao raspodjele naboјa. Kvantna mehanika matematički opisuje elektronska stanja u molekulama pomoću valnih funkcija koje imaju svoju simetriju i svoje vrijednosti u određenim dijelovima molekulnog prostora u molekuli. Prilikom sudašta dviju molekula njihovi elektronski oblaci djeluju jedan na drugi, a ta su međudjelovanja, već prema obliku i simetriji valnih funkcija, povoljna ili nepovoljna za stvaranje, odnosno kidanje veze. Najpopularniji je opis takvih međudjelovanja *teorija molekulnih orbitala*, po kojoj su elektroni raspodijeljeni u orbitalne koje se razlikuju po energiji i simetriji (v. *Molekula*, TE 8, str. 631). Međudjelovanje molekula koje trebaju reagirati svodi se, u okviru te teorije, na kombiniranje orbitala jedne s orbitalama druge molekule. Takve kombinacije mogu biti povoljne ili nepovoljne, pa će o tome ovisiti i reaktivnost molekula.

Kao primjer utjecaja kvantnometehaničkog efekta na reaktivnost poslužit će opažanje da se zagrijavanjem smjese butadiena i etena brzo stvara proizvod reakcije, cikloheksen, dok zagrijavanjem butena i etena ne nastaje odgovarajuća prstenasta molekula:



Razlog tome nije ni sterički, a ni elektrostatički (naboјi su u obje molekule jednoliko raspodijeljeni), već je to posljedica nepovoljnog međusobnog djelovanja (simetričnosti) elektronskih valova obiju molekula.

*Reaktivnost i geometrijske deformacije.* Duljina i jačina kemijske veze usko su povezane: dulje su veze i slabije. Ako je u molekuli više istovrsnih veza, najvjerojatnije je da će se u kemijskoj reakciji raskinuti najslabija, odnosno najdulja veza. Ciklopropan će npr. biti skloniji reakciji otvaranja svoje prstenaste strukture nego cikloheksan, jer su veze između ugljikovih atoma u molekuli ciklopropanske pod kutom od  $60^\circ$ , a u molekuli cikloheksana pod kutom od  $\sim 109,5^\circ$ . Kutovi u cikloheksanu odgovaraju tetraedarskim kutovima normalnih alkana, dok su kutovi u ciklopropanu jako deformirani.

### Vrste organskih spojeva

Mnoštvo i raznovrsnost organskih spojeva posljedica je sposobnosti ugljikovih atoma da se međusobno na različite načine spajaju i tako tvore kostur organske molekule. Na ugljikovu kosturu mogu biti neki kemijski osobito reaktivni dijelovi (dvostrukе ili trostrukе veze), ili mogu biti vezane skupine atoma koje sadrže i tzv. *heteroatome*, kako se u kemiji ugljikovih spojeva označuju atomi elemenata koji nisu ni ugljikovi ni vodikovi. Takvi se aktivni dijelovi molekule nazivaju *funkcionalnim skupinama*. Prema tome, jednostavniji se organski spojevi svrstavaju prema strukturi kostura i prema vrsti funkcionalnih skupina.

S obzirom na strukturu kostura, razlikuju se dvije glavne skupine organskih spojeva: *lančasti* spojevi, u kojima međusobno spojeni atomi tvore ravne (normalne, oznaka *n*) ili razgranate lancе, i *prstenasti* (ciklički) spojevi, u kojima su atomi povezani u prstenove. Prstenasti su spojevi ili *karbociklički*, tj. s prstenovima sastavljenim samo od ugljikovih atoma, ili *heterociklički*, kojima se u prstenu, osim ugljikovih, nalazi i jedan ili više heteroatoma. Prsten može biti bez supstituenata ili supstituiran s jednom ili više lančastih (alkilnih) skupina. U molekuli može biti jedan ili više prstenova: više je prstenova najčešće spojeno (kondenzirano), tj. jedna im je veza zajednička.

S obzirom na stupanj zasićenosti veza između ugljikovih atoma, organski su spojevi *zasićeni* (samo s jednostručnim vezama, sadrže najveći mogući broj vodikovih atoma) ili *nezasićeni* (s dvostrukim ili trostrukim vezama, nemaju najveći mogući broj vodikovih atoma). Lančasti zasićeni i nezasićeni spojevi nazivaju

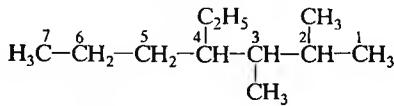
se *alifatskima* (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194) za razliku od *aromatskih* spojeva (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1 str. 418), koji se po svojim karakterističnim svojstvima izdvajaju kao posebna skupina nezasićenih karbocikličkih spojeva.

Molekule jednostavnijih organskih spojeva uglavnom su u monomernom obliku, tj. u njima se njihova karakteristična struktura jedinica ne ponavlja. Međutim, u prirodi se mnoge tvari nalaze kao *polimeri*, tj. spojevi koji se sastoje od makromolekula. Od organskih spojeva u prirodi to su celuloza, lignin, glikogen, škrob, bjelančevine, nukleinske kiseline, kaučuk i prirodne smole, dakle tvari koje čine glavninu suhe tvari biljnog i životinjskog svijeta. U anorganskom svijetu polimeri su oksidi silicija i aluminija, tj. osnovne komponente Zemljine kore. Relativna molekulna masa polimera iznosi od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna, ali makromolekula nije naprsto molekula s mnogo atoma, nego je to molekula u kojoj je mnogo atoma organizirano tako da čini makromolekulu ponavljanjem karakterističnih strukturalnih jedinica, tzv. *mera* (v. *Polimeri*, TE 10, str. 566; v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 581). Tako je, npr., etilen ( $H_2C=CH_2$ ) monomer, a polietilen je polimer koji se sastoji od mnoštva mera, međusobno povezanih strukturalnih jedinica  $-CH_2CH_2-$ . Mera u makromolekulama može biti od nekoliko stotina do nekoliko desetaka tisuća, ali je tipova mera malo, najčešće samo jedan (homopolimeri), rjeđe dva ili više (kopolimeri). Meri se mogu nizati samo u jednom lancu (linearni polimeri), mogu uz glavni lanac postojati i bočni lanci (granati polimeri) ili mogu biti u trodimenzionalnoj mreži (umreženi polimeri).

**Nazivlje organskih spojeva.** U ranijoj se povijesti kemije za imenovanje organskih spojeva uglavnom upotrebljavalo trivijalno nazivlje: spojevi su dobivali nazive prema prirodnim izvorima iz kojih su bili izolirani. Suvremeno se nazivlje, osim preostalih trivijalnih imena, temelji na egzaktnim pravilima donesenim u Međunarodnoj uniji za čistu i primijenjenu kemiju i konačno dogovorenim 1968. godine. Prema tim se pravilima organski spoj sustavno naziva prema strukturi molekule. Zbog mnoštva složenih struktura organskih spojeva nazivlje sadrži mnoga pravila i zahtijeva detaljna razjašnjenja, pa će se ovaj opis ograničiti samo na temeljna nomenklaturna načela.

Korijen naziva organskog spoja proizlazi iz imena najjednostavnijeg ugljikovodika s obzirom na broj ugljikovih atoma u molekulama. Prva četiri člana homolognog niza alkana, tj. zasićenih ravnolančastih (nerazgranatih) ugljikovodika (metan, etan, propan, butan) imaju polutrivijalna imena. Imena viših članova tog niza izvedena su od numeričkog dijela i nastavka -an, npr. pentan, heksan itd. Imena jednovalentnih ugljikovodičnih skupina, nastalih oduzimanjem jednog vodikova atoma, tvore se zamjenom nastavka -an nastavkom -il, npr. etil za skupinu  $-C_2H_5$ .

Imenovanje razgranatih alkana uključuje izabiranje najduljeg lanca i njegovo numeriranje te svrstavanje imena bočnih lanaca ispred imena glavnog lanca abecednim redom:



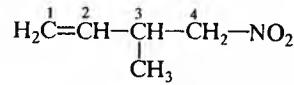
4-etil-2,3-dimetilheptan

Imena alkena, odnosno alkina, tj. nezasićenih ravnolančastih ugljikovodika s dvostrukim, odnosno trostrukim vezama, tvore se zamjenom nastavka -an u imenu odgovarajućeg alkana nastavkom -en, odnosno -in. Nazočnost više nezasićenih veza označuje se nastavcima -adien, -atrien, -adiin itd. Najdulji se lanac numerira tako da se ugljikovim atomima u nezasićenim vezama pripisuju manji brojevi.

Imena monocikličkih nearomatskih ugljikovodika tvore se dodavanjem prefiksa ciklo- imenu lančastog ugljikovodika s istim brojem ugljikovih atoma. Neki supstituirani aromatski spojevi nazivaju se trivijalnim imenima, a ostali se imenuju kao derivati benzena.

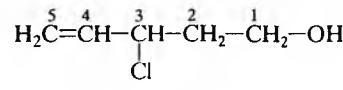
Spojevi koji sadrže heteroatomne funkcionalne skupine imenuju se dvojako: supstitucijskom i radikal-funkcijskom nomenklaturom, od kojih se prvoj daje prednost. *Supstitucijska nomenklatura* imenuje spojeve prema preciznim pravilima. Ako se

u spoju nalaze ove funkcionalne skupine:  $-F$  (fluor),  $-Cl$  (klor),  $-Br$  (brom),  $-I$  (jod),  $=N_2$  (diazo),  $-N_3$  (azido),  $-NO$  (nitrozo),  $-NO_2$  (nitro),  $-OR$  (R-oksi) i  $-SR$  (R-tio), njihova imena i imena eventualno prisutnih ugljikovodičnih skupina svrstavaju se abecednim redom kao prefiksi, dakle ispred imena osnovnog ugljikovodika:

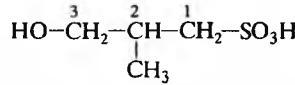


3-metil-4-nitro-1-buten

Spojevi koji sadrže neku od ostalih funkcionalnih skupina imenuju se tako da se ime funkcionalne skupine navodi kao sufiks (tabl. 4), dakle iza imena osnovnog ugljikovodika. Ako ima više takvih skupina, po određenom se prioritetu izabire ona kojoj će ime biti navedeno kao sufiks, dok se ostale navode u prefiksima:



3-klor-4-penten-1-ol



3-hidroksi-2-metil-1-propansulfonska kiselina

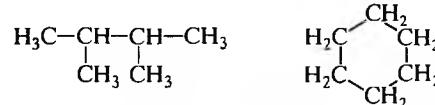
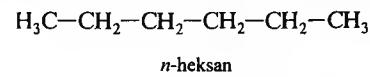
*Radikal-funkcijska nomenklatura* pogodna je samo za spojeve s jednom funkcionalnom skupinom. Ta se skupina imenuje posebnim izrazom (funkcijsko ime, tabl. 4), a ostali se dio molekule imenuju kao radikalско ime i stavljaju ispred funkcijskog imena:



**Ugljikovodici.** Organski spojevi koji se sastoje samo od ugljikovih i vodikovih atoma nazivaju se ugljikovodicima. Oni mogu biti lančasti, i to zasićeni (alkani) i nezasićeni (alkeni i alkini), te prstenasti, u koje se ubrajaju zasićeni cikloalkani, nezasićeni cikloalkeni i aromatski ugljikovodici (tabl. 5).

Nezasićeni ugljikovodici, s iznimkom aromatskih, kemijski su mnogo reaktivniji od zasićenih jer sadrže višestruke (dvostrukе i trostrukе) veze između ugljikovih atoma. Te veze djeluju kao funkcionalne skupine i omogućuju da se na njima zbijaju kemijske reakcije, a to su u prvom redu adicije, reakcije vezanja drugih atoma ili molekula.

**Alkani** (parafini) zasićeni su ugljikovodicima u kojima su ugljikovi atomi međusobno povezani samo jednostrukim vezama (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194). Oni, dakle, nemaju dvostrukih ni trostrukih veza i zato se ne mogu reducirati vodikom. Najjednostavniji je alkan metan,  $CH_4$ , a strukture ostalih lančastih alkana (viših homologa) mogu se zamisliti dodavanjem skupine  $-CH_3$  umjesto vodikovih atoma, npr. etan ( $H_3C-CH_3$ ), propan ( $H_3C-CH_2-CH_3$ ), butan ( $H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ ) itd. Tako se formula svakog ravnolančastog alkana iskazuje izrazom  $C_nH_{2n+2}$ , gdje je  $n$  broj ugljikovih atoma. Laci koji nastaju povezivanjem ugljikovih atoma mogu biti ravni ili razgranati, a mogu biti povezani i u prstenove (sl. 12), pa su to cikloalkani (v. *Ciklički*



2,3-dimetilbutan

cikloheksan

Sl. 12. Primjer ravnolančastog, razgranatog i cikličkog ugljikovodika sa 6 ugljikovih atoma

Tablica 4  
NAJAVAŽNIJE VRSTE ORGANSKIH SPOJEVA S HETEROATOMNIM FUNKCIONALnim SKUPINAMA

Vrsta spoja	Funkcionalna skupina	Primjer spoja		Supstitucijska nomenklatura		Funkcijsko ime
		formula	ime	prefiks	sufiks	
Halogenidi	$-X$ $X=F, Cl, Br, I$	$CH_3CH_2-I$	jodetan	fluor-, klor-, brom-, jod-		-fluorid, -klorid, -bromid, -jodid
Alkoholi	$-O-H$	$CH_3CH_2-OH$	etanol	hidroksi-	-ol	-alkohol
Eteri	$-O-$	$CH_3CH_2-O-CH_2CH_3$	dietil-eter	-oksi-		-eter
Peroksidi	$-O-O-$	$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3$	di- <i>tert</i> -butil-peroksid	-dioksi-		-peroksid
Aldehydi	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C-H \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ H_3C-C-H \end{matrix}$	etanal	formil-	-al	
Ketoni	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C- \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ H_3C-C-CH_3 \end{matrix}$	propanon	okso-	-on	-keton
Karboksilne kiseline	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C-O-H \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ CH_3CH_2CH_2-C-O-H \end{matrix}$	butan-kiselina	karboksi-	-kiselina	
Esteri	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C-O- \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ H_3C-C-O-CH_2CH_3 \end{matrix}$	etil-etanoat		-oat	
Kiselinski halogenidi	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C-X \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ CH_3CH_2-C-Cl \end{matrix}$	propanoil-klorid		-oil-halogenid	
Amidi	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ -C-N< \end{matrix}$	$\begin{matrix} O \\ \parallel \\ H_3C-C-NH_2 \end{matrix}$	etanamid		-amid	
Amini	$=N<$	$CH_3CH_2-NH_2$	etilamin	amino-	-amin	
Imini	$=N-H$	$H_5C_6-CH=NH$	benzaldimin	imino-	-imin	
Nitrili	$-C\equiv N$	$H_3C-C\equiv N$	etanonitril	cijano-	-nitril	-cijanid
Azo-spojevi	$-N=N-$	$H_5C_6-N=N-C_6H_5$	azobenzen	azo-		
Diazo-spojevi	$=N^+N^-$	$CH_2N_2$	diazometan	diazo-		
Azidi	$-N=N^+=N^-$	$H_5C_6-N_3$	azidobenzen	azido-		
Nitrozo-spojevi	$-N=O$	$H_5C_6-N=O$	nitrozobenzen	nitrozo-		
Nitro-spojevi	$-N\%O^-$	$CH_3CH_2-NO_2$	nitroetan	nitro-		
Tioli	$-S-H$	$CH_3CH_2-S-H$	etantiol	merkapto-	-tiol	
Sulfidi	$-S-$	$H_3C-S-CH_3$	dimetil-sulfid	-tio-		-sulfid
Sulfoksiđi	$\begin{matrix} O^- \\   \\ -S^+ \end{matrix}$	$\begin{matrix} O^- \\   \\ H_3C-S^+-CH_3 \end{matrix}$	dimetil-sulfoksid			-sulfoksid
Sulfoni	$\begin{matrix} O^- \\   \\ -S^{2+} \\   \\ O^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} O^- \\   \\ H_3C-S^{2+}CH_3 \\   \\ O^- \end{matrix}$	dimetil-sulfon			-sulfon
Sulfonske kiseline	$\begin{matrix} O^- \\   \\ -S^{2+}O-H \\   \\ O^- \end{matrix}$	$\begin{matrix} O^- \\   \\ H_3C-S^{2+}O-H \\   \\ O^- \end{matrix}$	metansulfonska kiselina	sulfo-	-sulfonska kiselina	

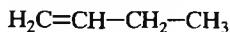
ugljikovodici, nearomatski, TE 2, str. 643). Unutar jedne molekule može biti i više prstenova, pa se tada radi o policikličkim ugljikovodicima. Alkani su netoplivi u vodi i kemijski su prilično nereaktivni. Najlakše reagiraju s klorom i bromom, i to uglavnom uz prisutnost svjetlosti. Mogu se prirediti redukcijom alkena i alkil-halogenida.

Alkeni (olefini) imaju barem jednu dvostruku vezu među ugljikovim atomima (v. Alifatski ugljikovodici, TE 1, str. 194). Reakcijom s vodikom zasićuju se i prelaze u alkane. Najjednostavniji alken jest eten (eten),  $H_2C=CH_2$ . Alkeni mogu imati razgranate lance i graditi prstenove (v. Ciklički ugljikovodici, nearomatski, TE 2, str. 643). Alkeni s dvije dvostrukе veze nazivaju se *dienima*, oni s tri dvostrukе veze *trienima* itd. Posebna svojstva pokazuju konjugirani alkeni, u kojima se naizmjence redaju jednostrukе i dvostrukе veze. Ako je neki ugljikov atom povezan s po dvije dvostrukе veze sa susjednim ugljikovim atomima, radi se o *alenima*. Lanci ugljikovih atoma međusobno

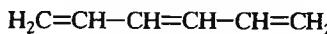
Tablica 5  
VRSTE UGLJKOVODIKA

Ugljikovodici	Stepanj zasićenosti		
	Zasićeni	Nezasićeni	
	sadrže samo jednostrukе veze C-C	sadrže i dvostrukе veze C=C	sadrže i trostrukе veze C≡C
Lančasti	alkani	alkeni	alkini
Prstenasti	cikloalkani	cikloalkeni i aromatski ugljikovodici	

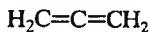
povezanih samo dvostrukim vezama karakteristični su za alkene koji se zovu *kumuleni* (sl. 13).



jednostavan ravnolančasti alken



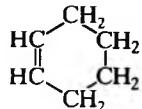
konjugirani alken (trien)



alen



kumulen



cikloheksen

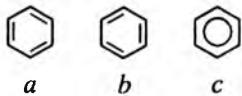
Sl. 13. Primjeri pojedinih tipova alkena

Alkeni su netopljivi u vodi, ali se dobro miješaju s kloroformom i benzenom. Lako su zapaljivi i gore čadavim plamenom. Mnogo su reaktivniji od alkana jer mogu vezati različite skupine na svoju dvostruku vezu: s halogenima daju dihalogenide, a halogenodicima alkilhalogenide itd. Lako se polimeriziraju uz prisutnost katalizatora i pod povišenim tlakom. Rabe se kao polazni materijal za pripravu alkohola i više drugih organskih spojeva.

*Alkini* (acetileni) nezasićeni su ugljikovodici s barem jednom trostrukom vezom (v. *Alifatski ugljikovodici*, TE 1, str. 194). Nema ih u prirodi, a tehnički je važan samo prvi član homolognog niza, etin, poznatiji pod nazivom acetilen ( $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ).

*Aromatski ugljikovodici* (areni) po strukturi, a posebno po kemijskom ponašanju, posebna su vrsta nezasićenih ugljikovodika (v. *Aromatski ugljikovodici*, TE 1, str. 418). Njihove su molekule cikličke i planarne (svi ugljikovi atomi leže u istoj ravni), a jednostrukе i dvostrukе veze alterniraju (svaka je druga veza dvostruka). Najjednostavniji aromatski ugljikovodik jest benzen,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Posebna kemijska svojstva aromatskih ugljikovodika posljedica su osobite elektronske strukture, u kojoj su elektroni jednoliko raspoređeni po cijelom prstenu, pa se jednostrukе veze ne mogu razlikovati od dvostrukih. Zbog toga se elektronska struktura benzena opisuje pomoću rezonantnih struktura (sl. 14). E. Hückel je pokazao da aromatičan karakter imaju svi ciklički alkeni s alternirajućim dvostrukim vezama, kojima su svi ugljikovi atomi u istoj ravni i koji imaju  $4n+2$  elektrona  $\pi$ , gdje je  $n$  cijeli broj (v. *Molekula*, TE 8, str. 635).



Sl. 14. Pretpostavljene strukture molekule benzena. a i b Kekuléove strukture s lokaliziranim elektronima, c struktura s delokaliziranim elektronima

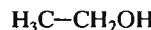
**Spojevi s heteroatomnim funkcionalnim skupinama.** Funkcionalne skupine markantna su mjesta u molekuli lančastog ili prstenastog organskog spoja na kojima se većinom događaju kemijske promjene, atomi se međusobno spajaju ili rastavljaju, tj. zbivaju se kemijske reakcije. Većina se tih reakcija sastoje u pretvorbi jedne funkcionalne skupine u drugu. Reaktivnost funkcionalnih skupina razjašnjava se prisutnošću heteroatoma koji lako stupaju u kemijsku reakciju mijenjanjem supstituenata, angažiranjem svojih slobodnih elektronskih parova, promjenom oksidacijskog stanja i sl.

Kao heteroatomi najčešće se pojavljuju atomi kisika, dušika, sumpora i halogenih elemenata. Molekule mogu sadržavati jednu ili više funkcionalnih skupina, i to istovrsnih ili raznovrsnih. Etan je, npr., zasićeni ugljikovodik (dakle spoj bez funkcionalne skupine), etanol je alkohol s jednom (hidroksilnom) funkcionalnom skupinom, 1,2-etandiol spoj s dvije istovrsne, a 2-aminoetanol spoj s dvije raznovrsne funkcionalne skupine (sl. 15).

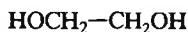
S obzirom na položaj funkcionalne skupine u molekuli, spojevi se dijele na primarne, sekundarne i terciarne. U primarnim je spojevima funkcionalna skupina vezana na primarni ugljikov atom, tj. na ugljikov atom koji je izravno vezan samo s jednim ugljikovim atomom, u sekundarnim spojevima vezana je na sekundarni ugljikov atom (izravno vezan s dva ugljikova atoma), a u tercijskim na tercijarni ugljikov atom (izravno vezan s tri ugljikova atoma).



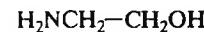
etan



etanol



1,2-etandiol



2-aminoetanol

Sl. 15. Primjer ugljikovodika i spojeva s funkcionalnim skupinama s dva ugljikova atoma

*Jednostavni spojevi s funkcionalnim skupinama.* U tu se skupinu ubrajaju spojevi jednostavnije građe i manje molekulne mase, koji obično sadrže samo jednu ili dvije, rjeđe i više funkcionalnih skupina. Mnogi od njih dobro su poznate tvari i uobičajene kemikalije, kao što je tzv. obični alkohol (etanol, etilalkohol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), octena kiselina (etan-kiselina,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), eter (dietil-eter,  $\text{H}_5\text{C}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ ), kloroform (triklorometan,  $\text{CHCl}_3$ ) itd. U tablici 4 navedene su najvažnije vrste organskih spojeva s jednom heteroatomnom funkcionalnom skupinom. Skoro sve su te vrste spojeva detaljno opisane u posebnim člancima, većina pod svojim imenom, a samo neki pod imenom osnovnog heteroatoma. Te su iznimke halogenidi (v. *Fluor*, TE 5, str. 493; v. *Klor*, TE 7, str. 153; v. *Brom*, TE 2, str. 539; v. *Jod*, TE 6, str. 631), peroksići (v. *Kisik*, TE 7, str. 129), azo-spojevi i diazo-spojevi (v. *Dušik*, TE 3, str. 513) te spojevi koji sadrže sumpor (v. *Sumpor*, TE 12, str. 417).

*Složeni spojevi s funkcionalnim skupinama.* Karakteristika je te skupine da sadrži spojeve mnogo složenije građe i s mnogo raznovrsnih funkcionalnih skupina, a relativna molekulna masa često im je vrlo velika, pa se uglavnom ubrajaju u polimere. Iako ima mnoga vrsta takvih spojeva, posebno se među njima ističu prirodni spojevi, što je među organskim spojevima naziv za sve biogene spojeve. Primarni se prirodni spojevi pojavljuju u svim organizmima. U tu se skupinu ubrajaju bjelančevine, ugljikohidrati, složeni lipidni i nukleinske kiseline. Sekundarni se prirodni spojevi, za razliku od primarnih, pojavljuju rjeđe i samo u nekim vrstama organizama, pretežno u biljkama i mikroorganizmima. Među njima su važni terpeni, steroidi, alkaloidi, neki proizvodi metabolizma mikroorganizama, npr. antibiotici (v. *Antibiotici*, TE 1, str. 302) i mnogi drugi.

*Bjelančevine* (proteinii) prirodni su polimeri sastavljeni od aminokiselina, jednostavnih spojeva s dvije funkcionalne skupine: amino-skupinom,  $-\text{NH}_2$ , i karboksilnom skupinom,  $-\text{COOH}$  (v. *Aminokiseline*, TE 1, str. 270). Aminokiseline se međusobno povezuju svojim funkcionalnim skupinama, i to peptidnim vezama,  $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ , u *peptide*, koji mogu sadržavati dvije (dipeptidi) i više aminokiselina (polipeptidi). U bjelančevinama su aminokiseline povezane u polimere kojima je relativna molekulna masa ekstremno velika (v. *Bjelančevine*, TE 2, str. 50). S obzirom na slijed aminokiselina, njihov broj i strukturu, bjelančevine mogu biti vrlo različite strukture i svojstava. One su najvažniji sastojak žive tvari i o njima ovisi temeljno funkcioniranje bioloških procesa. Glavni su sastojak protoplazme žive stanice. Sintetiziraju ih samo biljke; životinje i čovjek primaju ih hranom, a u tijelu se pomoću enzima razgrađuju do peptida i aminokiselina.

*Ugljikohidrati* su prirodni organski spojevi približne formule  $(\text{CH}_2\text{O})_n$ . Vrlo su važni u prehrani i u mnogim granama industrije, gdje služe kao osnovna sirovina. Nastaju u biljkama kao proizvodi fotosinteze od ugljičnog dioksida i vode (v. *Ugljikohidrati*). Najjednostavniji su ugljikohidrati monosaharidi koji većinom imaju 5 ili 6 ugljikovih atoma. Monosaharidi se jedinice mogu povezivati u disaharide, oligosaharide i polisaharide. Ugljikohidrati s manjim brojem monosaharidnih jedinica nazivaju se šećerima, dobro su topljivi u vodi i slatkasta su okusa (v. *Šećeri*, TE 12, str. 471). Najpoznatiji su monosaharidi glukoza i fruktoza. Obični šećer za jelo je disaharid, saharozu, koji nastaje povezivanjem molekule glukoze i fruktoze. Polisaharidi su prirodni polimeri kojima su najmanji strukturalni elementi monosaharidne jedinice (npr. glukoza) koje su međusobno povezane glikozidnim vezama. Polisaharidi se međusobno razlikuju prema strukturi monosaharidnih jedinica i prema načinu njihova međusobnog povezivanja. Najpoznatiji su polisaharidi škrob (v. *Škrob*, TE 12, str. 500), celuloza (v. *Celuloza*, TE 2, str. 564), glikogen, hitin itd.

*Lipidi* su velika skupina prirodnih organskih spojeva kojima je zajednička karakteristika da su topljni u nepolarnim organskim otapalima koja otapaju masti. Razlikuju se jednostavni lipidi, koji se ne mogu hidrolizirati (terpeni, steroidi, prostaglandini), i složeni lipidi (masti, voskovi, fosfatidi), koji hidrolizom stvaraju nove spojeve.

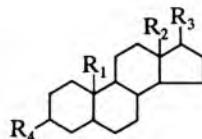
*Masti* su prirodni esteri koji se hidrolizom raspadaju na molekulu alkohola, glicerola i na tri molekule dugolančastih karboksilnih (masnih) kiselina (v. *Masti i ulja*, TE 7, str. 665). Ako su te kiseline nezasićene, njihovi se esteri s glicerolom nazivaju *uljima*. Masti su netopljive u vodi, topljive u organskim otapalima i većinom amorfne, mekane krutine, dok su ulja tekuća. Obvezatana sastojak hrane, a kao rezervne tvari prisutne su u masnom tkivu životinja i ljudi te u sjemenju biljaka.

*Voskovi* su krute tvari koje se tale već blagim zagrijavanjem, a sastoje se pretežno od estera viših karboksilnih kiselina i jednovalentnih viših alkohola. Voskovima se nazivaju i neke smjese ugljikovodika slične konzistencije kao i pravi voskovi, npr. zemni vosak i cerezin (v. *Voskovi*).

*Fosfatidi* (fosfolipidi) složeni su esteri fosforne kiseline i glicerola kao alkoholne komponente. U mnogim fosfatidima na molekulu glicerola vezane su i dvije molekule masne kiseline. Fosfatidi su česti sastojci biljnih i životinjskih tkiva, i to uglavnom kao lipidna komponenta staničnih membrana.

*Terpeni* su hlapljivi i mirisavi spojevi, uglavnom nezasićeni ugljikovodici, ali često sadrže i kisik i to u sastavu karbonilne ili hidroksilne skupine. Formalno su građeni kao proizvodi polimerizacije ugljikovodika izoprena,  $C_5H_8$  (v. *Eterična ulja*, TE 5, str. 360). U molekuli monoterpena povezane su dvije molekule izoprena (bruto-formula  $C_{10}H_{16}$ ), u sekviterpenuima tri molekule ( $C_{15}H_{24}$ ), u diterpenima četiri ( $C_{20}H_{32}$ ), u triterpenima pet molekula ( $C_{30}H_{48}$ ), a bruto-formula politerpena je  $(C_{20}H_{32})_n$ . Mnogi se terpeni izoliraju iz biljaka, jer se nalaze u eteričnim uljima, a neki od njih, kao mentol ili kamfor, važni su u farmaceutskoj, kemijskoj i kozmetičkoj industriji. Terpeni su kemijski vrlo reaktivni i često se jedni u druge pregrađuju.

*Steroidi* imaju karakterističnu tetracicličku strukturu koja se sastoji od tri šesteročlana i jednog peteročlanog prstena (sl. 16). Ugljikovodik ( $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$ ) nedefinirane stereokemije naziva se steran. Važni su, međutim, prirodni steroidi u kojima su substituenti  $R_1$  i  $R_2$  najčešće metilne skupine, na mjestu supstituenta  $R_3$  obično je neka veća i razgranata ugljikovodična skupina s 5–6 ugljikovih atoma, a supstituent  $R_4$  sadrži kisik u obliku hidroksilne ili karboksilne skupine. Osim toga, u prstenima prirodnih steroida ima i nezasićenih veza. Steroidnu strukturu imaju mnogi biološki važni prirodni spojevi, među kojima su kortizon, spolni hormoni, kolesterol, ergosterol, žučna kiselina, srčani glikozidi, sastojci staničnih membrana i sl. Neki od steroida ujedno su i terpeni, a u živim organizmima nastaju ciklizacijom terpena skvalena.



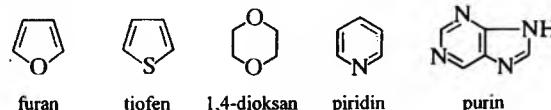
Sl. 16. Građa molekule steroida

*Alkaloidi* čine veliku skupinu složenih organskih spojeva bazičnog karaktera koji sadrže dušik. Po svojoj se gradi skoro svi alkaloidi ubrajaju u heterocikličke spojeve (v. *Alkaloidi*, TE 1, str. 202). Alkaloidi se nalaze u biljkama i u mnogim proizvodima za ishranu.

*Nukleinske kiseline* kemijski su prenositelji genetske informacije u živim stanicama. Poznata su dva temeljna tipa nukleinskih kiselina: dezoksiribonukleinske i ribonukleinske kiseline. Građene su od monomera nukleotida, a svaki se nukleotid može katalitičkom hidrolizom razložiti na nukleozid i fosfornu kiselinu. Molekula nukleozida sastoji se od ugljikohidratnog dijela (riboza ili dezoksiribosa) i heterocikličkog sustava. Te su heterocikličke molekule adenin, gvanin, citozin, uracil i timin. Slijed različitih nukleotida u dugačkom lancu nukleinske kiseline predstavlja genetsku šifru prema kojoj žive stanice grade svoje proteine. Svojstvo je takvih polimernih molekula da se uz prikladne katalitičke

uvjete repliciraju uz točno prepisivanje šifre sadržane u slijedu nukleotida, pa se tako održava i širi genetska informacija.

**Heterociklički spojevi** ciklički su spojevi koji u prstenu, osim ugljikovih atoma, sadrže i heteroatome (v. *Heterociklički spojevi*, TE 6, str. 353). Međusobno se razlikuju prema veličini i broju prstenova te broju i razmještaju heteroatoma u molekulama. Prsten može sadržavati 3–7 atoma, a ima i vrlo velikih prstenova, kao što su u krunskim eterima, ftalocjaninima i porfirinima. Najvažniji su i najčešći heterociklički spojevi s pet i šest atoma u prstenu i s jednim heteroatomom. Veze u prstenu mogu biti zasićene i nezasićene, a molekula može imati i aromatski karakter. Osim jednostavnih, monocikličkih spojeva, postoje i heterociklički spojevi s kondenziranim prstenovima (sl. 17).



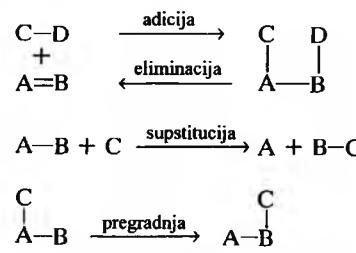
Sl. 17. Primjeri heterocikličkih spojeva s peteročlanim i šesteročlanim prstenovima

**Organometalni spojevi** sadrže izravnu vezu između ugljikova i metalnog atoma, koja može biti ionska, kovalentna i multacentrična (s manjkom elektrona), a stvaraju se i  $\pi$ -kompleksi (v. *Organometalni spojevi*, TE 9, str. 716). Među organometalne spojeve ubrajaju se i spojevi s vezom ugljik-metalloid, pa organometalnim spojevima pripadaju i organski spojevi bora, silicija, germanija, arsena, antimona, telura i polonija.

Organometalni se spojevi formalno dijele na jednostavne i mješovite. U jednostavnim je atom metala povezan s jednim ili više ugljikovih atoma, npr. dimetilživa,  $(CH_3)_2Hg$ . U jednostavne organometalne spojeve ubrajaju se i oni spojevi koji osim veze metal–ugljik sadrže i vezu metal–vodik. U mješovitim organometalnim spojevima metalni je atom povezan, osim s ugljikovim, još i s atomom kojega drugog elementa (izuzev vodika), npr. metilmagnezijev klorid,  $CH_3MgCl$ . Mješoviti organomagnijezijski halogenidi nazivaju se *Grignardovim reagensima* i vrlo su važni u laboratorijskoj organskoj sintezi.

### Reakcije organskih spojeva

Sve se organske reakcije mogu svesti na četiri tipa elementarnih promjena kojima podliežu molekule u svom međusobnom djelovanju. To su reakcije adicije, eliminacije, supstitucije i molekulne pregradnje (sl. 18).



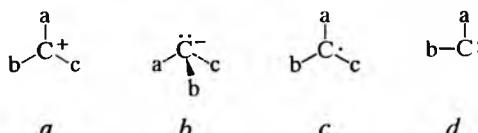
Sl. 18. Osnovni tipovi reakcija organskih spojeva

Molekula koju reakcijom treba promijeniti naziva se *podlogom*, a ona koja tu promjenu provodi naziva se *reagensom*. S obzirom na vrstu transformacije, reagensi se dijele na nukleofilne i elektrofilne reagense (nukleofile i elektrofile), te slobodne radikale. *Nukleofili* napadaju u molekulama mjesta s djelomično pozitivnim nabojem, a elektrofili mjesta s djelomično negativnim nabojem. Nukleofili su reaktivni jer imaju atome sa slobodnim elektronskim parovima, koji mogu poslužiti za stvaranje nove veze, a često su to i anioni. *Elektrofili* obično sadrže atome s nepopunjjenim orbitalama i mogu primiti elektronski par te tako stvoriti novu vezu, pa su kationi najčešći njihovi predstavnici. Česti su nukleofili  $H_2O$ ,  $OH^-$ ,  $NH_3$ ,  $I^-$ ,  $OR^-$ ,  $CN^-$ , a elektrofili  $H_3O^+$ ,  $AlCl_3$ ,  $NO_2^+$ ,  $BF_3$  itd.

*Slobodni radikali* neutralne su čestice (atomi ili dijelovi molekula) s nesparenim elektronima, tj. s neparnim brojem elektrona. Zbog svoga nestabilnog elektronskog stanja vrlo su reaktivni, pa postoje samo kratko vrijeme kao intermedijari u organskim reakcijama. Kako sadrže nespareni elektron, za stvaranje nove veze treba im još jedan elektron, pa napadaju podlogu i kidaju njezine veze na simetričan, nepolaran način. Takva se vrsta kemijske reakcije naziva *homolizom*, za razliku od *heterolize*, u kojoj se veze kidaju tako da oba elektrona koji čine vezu ostanu uz jedan od razdvojenih atoma.

Prilikom studiranja kemijske reakcije nastoji se upoznati *reakcijski mehanizam* kao put kojim se nizom elementarnih procesa reaktanti pretvaraju u proizvode. Poznavanje reakcijskog mehanizma nužno je za planiranje organske sinteze, predviđanje kinetike reakcije i strukture proizvoda.

Za vrijeme organskih reakcija stvaraju se intermedijarni dijelovi molekula koji postoje vrlo kratko vrijeme, približno  $10^{-12}$  sekunda, ali su u reakcijskom mehanizmu vrlo važni. To su karbokationi, karbanioni, ugljikovi radikalni i karbeni (sl. 19).

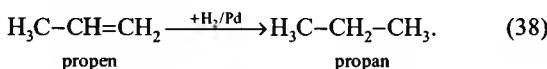


Sl. 19. Reakcijski intermedijari. *a* karbokation (planarni oblik), *b* karbanion (piramidni oblik), *c* ugljikov radikal (vje-rojatno planarni oblik), *d* karben

*Karbokationi* (ugljikovi kationi) nastaju uklanjanjem skupine, koja je u molekuli vezana na ugljikov atom, zajedno s parom vezanih elektrona, *karbanioni* (ugljikovi anioni) stvaraju se odlaskom skupine bez para veznih elektrona, *ugljikovi radikali* nastaju uklanjanjem skupine zajedno s jednim od veznih elektrona, a *karbeni* nastaju odlaskom dviju skupina, svake s po jednim veznim elektronom. Karbeni bi, dakle, bili nestabilni dvovalentni ugljikovi spojevi.

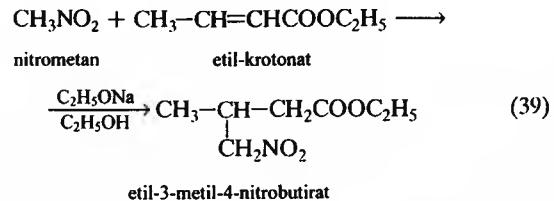
Reakcije adicije, eliminacije i supstitucije podrobniјe se klasificiraju prema vrsti reagensa i stupnju zasićenosti ugljikovih atoma u podlozi. Tako se, npr., razlikuju četiri vrste supstitucijskih reakcija: nukleofilna i elektrofilna supstitucija, i to na zasićenom i na nezasićenom ugljikovu atomu.

**Adicija.** Najjednostavnija je adicijska reakcija hidrogenacija (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386), priilikom koje se vodik veže na nezasićeni ugljikovodik ili na koji drugi organski spoj s dvostrukim ili trostrukim ugljikovim vezama:



Pri elektrofilnim adicijama kao podloga služe alkeni i alkini, a reagensi su halogeni elementi, halogenovodici, voda, alkoholi i drugi hidroksilni spojevi, ozon, dušična kiselina, ugljični(II) oksid (u smjesi s vodikom) i slični spojevi. Zanimljiv je mehanizam takvih elektrofilnih adicija. Tako se, npr., molekula halogenovodika prvo polarizira i nastaje vodikov ion kao elektrofil. On se veže na dvostruku vezu, pa nastaje kratkoživući karbokation, na koji se zatim veže negativno nabijeni halogenski anion. Te su reakcije važne jer je to put kojim se na ugljikovodični lanac veže heteroatom i tako uvodi funkcionalna skupina u molekulu. Adicijom vode dobiju se tako alkohol, adicijom dušične kiseline nitro-spojevi itd.

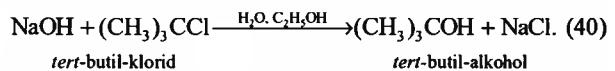
U nukleofilnim adicijama reagensi mogu biti voda, halogeno-vodici, alkoholi, amonijak, amini, cijanovodik, donori hidrida i dr., a podloge su dvojake: to su spojevi s višestrukim vezama između ugljika i nekog heteroatoma, kao što su karbonilna, imino-skupina, i cijano-skupina, a također i spojevi s višestrukim ugljikovim vezama. Na dvostruku vezu nekonjugiranih alkena mogu se vezati samo jaki nukleofilni reagensi. Adicija će biti lakša i vjerljatnija ako se na atomu, na kojem je dvostruka veza, nalaze i skupine koje privlače elektrone, npr. nitro-skupina, cijano-skupina, halogeni atom ili karbonilna skupina:



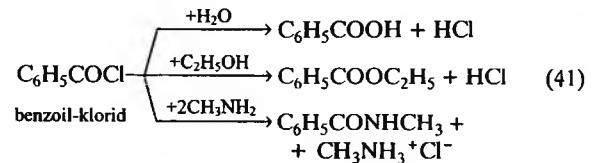
Navedeni primjer pokazuje da se takvom reakcijom povećava broj ugljikovih atoma u molekuli, pa se reakcija u tom smislu primjenjuje za gradnju ugljikova kostura. U sintetskoj organskoj kemiji posebno su važne nukleofilne adicije na karbonilnu skupinu (npr. u aldehidima, ketonima i esterima) kojima se mogu prirediti složenije funkcionalne skupine.

**Eliminacija.** Poznato je više tipova eliminacijskih reakcija. Jednu skupinu čine katalitičke eliminacije kao što je, npr., dehidrogenacija (v. *Dehidrogenacija*, TE 3, str. 198), kad se eliminiraju dva vodikova atoma iz molekule zasićenog ugljikovodika, pri čemu iz alkana nastaje alken. Isto se tako mogu eliminirati i halogeni atomi ili halogenovodik i sl. Posebnu skupinu čine pirolitičke eliminacije u kojima se molekula fragmentira prilikom zagrijavanja na visoku temperaturu.

**Supsticija.** Nukleofil može napasti djelomice pozitivno nabijen ugljikov atom i vezati se za njega uz istodobni odlazak neke druge (odlazeće) skupine koja je po svojoj kemijskoj prirodi također nukleofil, ali sa slabije izraženim nukleofilnim karakterom. Postoje, dakle, jači i slabiji nukleofili, pri čemu na ugljikovu atomu jači nukleofili supstituiraju slabije:

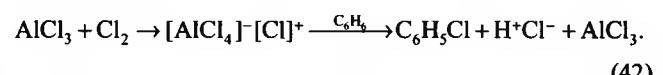


U toj je reakciji ugljikov atom, koji se supstituiru, zasićen, ali se supstitucija može zbivati i na nezasićenom ugljikovu atomu, npr. u karbonilnoj skupini:



Opisane reakcije *nukleofilne supstitucije* ubrajaju se među najvažnije sintetske postupke kojima se funkcionalne skupine mogu jednostavno prevoditi jedne u druge, i to izborom potrebnih nukleofilnih reagensa. Tako će primjerice nukleofil  $\text{OH}^-$  na zasićenom ugljikovu atomu tvoriti alkohol, nukleofil  $\text{NH}$ , amin,  $\text{SH}^-$  tiol i sl.

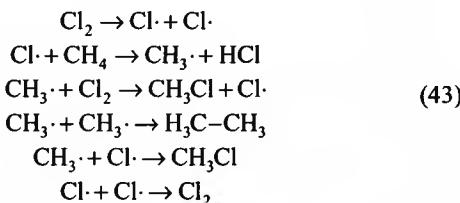
**Elektrofilna supstitucija** primjenjuje se za pripravu supstituiranih aromatskih spojeva. U većini tih reakcija elektrofili nastaju u trenutku reakcije iz odgovarajućih sudionika u reakcijskoj smjesi. Tako elektrofil  $\text{Cl}^+$  nastaje u trenutku reakcije iz klorova i aluminijeva(III) klorida i napada molekulu benzena:



Slično se može generirati cijeli niz elektrofila koji omogućuju uvođenje funkcionalnih skupina u aromatske molekule.

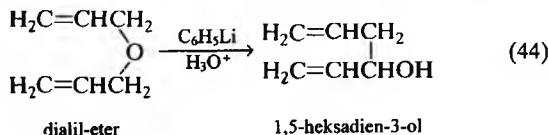
**Reakcije radikalala.** Mnoge se adicije alkena mogu provesti uz dodatak malih količina peroksida, toplinski nestabilnih azo-spojeva ili djelovanjem ultraljubičastog zračenja, što su sve načini za stvaranje radikalala. Reakcije koje se zbivaju u takvim uvjetima gotovo su uvijek lančane reakcije slobodnih radikalala. Tako se, npr., od alkena mogu adicijom halogena u prisutnosti peroksida prirrediti dihalogenidi

Halogeni radikalni često ulaze i u supstitucijske reakcije s ugljikovodicima, pa je to jedan od načina aktiviranja veze C-H. Tako se u smjesi metana i klora djelovanjem Sunčeve svjetlosti zbiva lančana reakcija:



Osim fotokemijskog halogeniranja ugljikovodika, od radikalnih supstitucija česte su oksidacije, prilikom kojih kisik u prisutnosti inicijatora slobodnih radikala napada zasićene ugljikovodike.

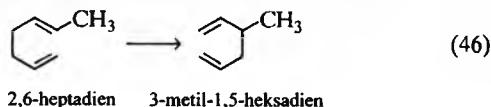
**Molekulne pregradnje i pericikličke reakcije.** Prilikom molekulnih pregradnji premještaju se atomi ili atomne skupine unutar iste molekule. Jedna je od najjednostavnijih pregradnji pretvorba nezasićenog alkohola u keton uz premještanje vodika (keto-enolna tautomerija, v. *Molekula*, TE 8, str. 641). Osim vodika, premještaju se i skupine s kisikom, sumporom, dušikom, halogenim elementima te ugljikovodične skupine. Pregradijanja mogu biti i mnogo složenija, kao što je npr. Wittigova pregradnja:



Mehanizmi pregradnji mogu biti vrlo različiti i uključivati više reakcijskih međuproizvoda. Posebna su vrsta pregradnji *pericikličke reakcije*, tj. takve reakcije za koje se prijelaz od reaktanta do reakcijskih proizvoda može formalno prikazati kružnim pomicanjem veznih elektronskih parova. Otkrivanje njihove prirode predstavljalo je revolucionaran korak u pristupu organskim reakcijama. Teorijsko objašnjenje pericikličkih reakcija dali su R. B. Woodward i R. Hoffmann objavivši 1965. godine zakone o očuvanju orbitalne simetrije. Među pericikličke reakcije ubrajaju se *elektrocikličke reakcije* u kojima se zagrijavanjem ili pod utjecajem svjetlosti ciklizira molekula koja na krajevima ima dvostrukе veze:



Važne su i *sigmatropne pregradnje* u kojima se premještaju vodikovi atomi, alkilne skupine ili se samo mijenja raspored veza među atomima:



Međutim, pericikličke reakcije obuhvaćaju i neke adicijske i eliminacijske reakcije, pa se tada radi o *cikloadicijskim reakcijama*. Od njih su u sintetskoj organskoj kemijskoj osobito važne *Diels-Alderove reakcije* pomoću kojih se mogu dobiti mnoge prstenaste strukture.

### Proizvodi organske kemijske industrije

Kemijska je industrija privredna grana koja se temelji na znanstvenoj kemijskoj (v. *Kemija*, TE 7, str. 1). Svoju naglu ekspanziju doživjela je neposredno nakon drugog svjetskog rata, i to zahvaljujući brzom porastu opće potrošnje, koja se nije mogla zadovoljiti proizvodima dobivenim iz dotadašnjih sirovina. Tako je razvoj cestovnog prometa uzrokovao pojavu sintetskoga kaučuka, nedostatak masnoća pomogao je proizvodnji detergenata, a razvoj tekstilne industrije i potrošnja tekstila uvjetovali su sintezu bojila i pronalazak kemijskih vlakana. Organska kemijska industrija zauzima danas istaknuto mjesto u gospodarstvu naprednih zemalja i bez njezinih se proizvoda ne može ni zamisliti suvremenii životni standard u razvijenom svijetu.

Početci organske kemijske industrije vezani su uz engleskoga kemičara W. H. Perkina (1838–1907), koji je prvi pokrenuo industrijsku proizvodnju sintetskih bojila (v. *Bojila*, TE 2, str. 84) i tako uzrokovao opadanje proizvodnje prirodnih bojila i propast plantaža njihovih sirovina. Perkin je 1856. sa svega 18 godina, priredio

bojilo alizarin, i to slučajno, jer je nastojao pripraviti kinin, dragocjeni antimalarik, od anilin-sulfata pomoću kalijeva dikromata. Godinu dana poslije započeo je s proizvodnjom alizarina, ali je kasnije, u svojoj 36. godini, napustio industrijsku proizvodnju i potpuno se posvetio istraživanju.

Proizvodi organske kemijske industrije svrstavaju se u tri velike skupine: osnovni proizvodi, međuproizvodi i konačni proizvodi.

*Osnovni (bazični) proizvodi* dobivaju se preradbom prirodnih organskih tvari. Oni se samo rijetko, npr. kao otapala, mogu upotrijebiti kao konačni industrijski proizvodi, a općenito služe kao sirovine za proizvodnju međuproizvoda i konačnih proizvoda organske kemijske industrije. Izbor prirodnih organskih tvari, koje služe kao sirovinska baza za dobivanje osnovnih proizvoda, posljednjih se desetljeća bitno izmijenio. Umjesto ugljena, odnosno katrana kamenog ugljena, zatim acetilena dobivena od kalcijeva karbida te biokemijskih sirovina (drvo, žitarice, masnoće, melasa), koji sve više gube na važnosti, danas se kao sirovinska baza uglavnom upotrebljavaju nafta (v. *Nafta*, TE 9, str. 190) i prirodn plin (v. *Prirodn plin*, TE 11, str. 158). To su tzv. petrokemijske sirovine, pa se i njihovi proizvodi nazivaju petrokemikalije (v. *Petrokemikalije*, TE 10, str. 249).

U osnovne se proizvode ubrajaju reaktivniji ugljikovodici: alkeni (eten, propen, buten, butadien, izopren), acetilen i aromatski ugljikovodici (benzen, toluen, ksilien, etilbenzen, naftalen) te sintetski plin (smjesa vodika i ugljičnog monoksida, v. *Plinski generatori*, TE 10, str. 387).

*Međuproizvodi (intermedijari)* uglavnom su jednostavni organski spojevi s heteroatomnim funkcionalnim skupinama, koji se od osnovnih proizvoda dobivaju kemijskim reakcijama za uvođenje funkcionalnih skupina u molekule ugljikovodika, dakle halogeniranjem, nitriranjem, sulfoniranjem, hidratiranjem te pretvorbom funkcionalnih skupina redukcijom, alkiliranjem, esterifikacijom itd. U međuproizvode ubrajaju se mnogi alkoholi, fenoli, aldehydi, ketoni, epoksiidi, karboksilne kiseline, amini, nitri, halogenirani spojevi i drugi. Iako ima intermedijara koji služe za proizvodnju samo jednoga konačnog proizvoda, većina se intermedijara može upotrijebiti za dobivanje različitih kemijskih proizvoda ili za pripravu drugih intermedijara.

*Konačni proizvodi* većinom se dobivaju preradbom intermedijara. To su završni (finalni) kemijski proizvodi, koji se kao poznati industrijski proizvodi upotrebljavaju u različitim gospodarskim granama ili u svakodnevnom životu. To su, između ostalih, lijekovi, sapuni i detergenti, bojila, lakovi i boje, sintetski kaučuk, sintetske smole i polimeri materijali, kemijska (sintetska) vlakna, pesticidi, otapala, omekšivači, ljepila, eksplozivi, plastifikatori, voskovi, čiste i tehničke kemikalije itd.

U tablici 6 u nekoliko je primjera prikazana proizvodnja organske kemijske industrije, od osnovnih, preko međuproizvoda, do konačnih proizvoda.

Tablica 6  
PRIMJERI PROIZVODNJE ORGANSKE KEMIJSKE INDUSTRIJE

Osnovni proizvod	Međuproizvod	Konačni proizvod
Eten	vinil-klorid	polimerni materijal
Propen, acetilen	akrilonitril	sintetski kaučuk, kemijska vlakna
Benzen	anilin	bojila, guma, lijekovi
Benzen	fenol	umjetne smole, polimerni materijali, ljepila, lakovi
Eten	etanal	otapala, lijekovi, kemikalije

LIT.: C. R. Noller, Kemija organskih spojeva. Tehnička knjiga, Zagreb 1961. – D. J. Cram, G. S. Hammond, Organska kemijska. Školska knjiga, Zagreb 1973. – J. C. Bailar (editor), Comprehensive Inorganic Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1973. – L. Klasinc, Z. Maksic, N. Trinajstic, Simetrija molekula. Školska knjiga, Zagreb 1979. – V. Šunjić, Simetrija graničnih orbitala i reaktivnost u organskoj kemijskoj. Školska knjiga, Zagreb 1979. – F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. J. Wiley and Sons, New York 1980. – S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, Organska kemijska. Školska knjiga, Zagreb 1984. – J. V. Knop, W. R. Müller, K. Szymanski, N. Trinajstic, Computer Generation of Certain Classes of Molecules. SKTH, Zagreb 1985. – D. Škare, V. Rapić (urednici), Nomenklatura organskih spojeva. SKTH, Zagreb 1985. – N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford 1986. – D. Grdenić, Molekule i kristali. Školska knjiga, Zagreb 1989. – I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemijska. Školska knjiga, Zagreb 1991.