

Od niobijevih *organometalnih spojeva* poznati su jednostavni alkilni spojevi kao $(\text{CH}_3)_3\text{NbCl}_2$, zatim karbonili $\text{MNb}(\text{CO})_6$ (M = alkalijski metal), ciklopentadienilni spojevi i drugi.

Među *kompleksnim spojevima* niobija najbrojniji su oni s oksalnom kiselinom, α -hidroksikarboksilnim kiselinama, alifatskim alkoholima i ketonima kao ligandima, te alkalijskim metalima i organskim bazama kao kationima.

Spojevi niobija s nižim oksidacijskim stupnjem. Od oksida toj grupi pripadaju NbO i NbO_2 , a od halogenida poznati su trihalogenidi i tetrahalogenidi. Ti halogenidi tvore kompleksne spojeve s ligandima koji posjeduju dušik, kisik ili sumpor kao donorne atome. Postoji i niz halogenida niobija u kojima formalni oksidacijski broj niobija nije cijeli broj (+2,33...2,66). Oni sadrže jedinicu $[\text{Nb}_6\text{X}_{12}]$ kao kation (s nabojem 2+, 3+ ili 4+), u kojoj atomi niobija čine oktaedar, a atomi halogena (X) smješteni su uzduž bridova tog oktaedra. Ti se spojevi odlikuju vezom metal-metal.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA NIOBIJA U SVIJETU

Proizvodnja niobija u svijetu uglavnom je u stalnom porastu. Godine 1976. proizvedeno je u obliku oksidnih koncentrata oko 23000 t Nb_2O_5 . Od toga potječe više od 90% iz piroklornih ruda, a ni 10% iz kolumbita. Od te količine u Brazilu je proizvedeno 7300 t, u Kanadi 1200 t, u Nigeriji 286 t, a ostatak u drugim zemljama.

Tablica 2

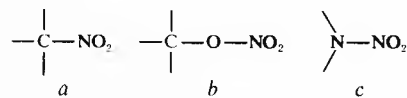
POTROŠNJA NIOBIJA U ŽELJEZU I ČELICIMA U SJEVERNOJ AMERICI, ZAPADNOJ EVROPI I JAPANU

Godina	Potrošnja t	Godina	Potrošnja t
1966.	1700	1972.	5200
1967.	2300	1973.	6000
1968.	3000	1974.	7000
1969.	3600	1975.	6400
1970.	3900	1976.	6800
1971.	4300	1977.	7300

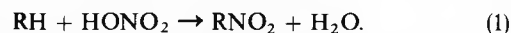
Potrošnja niobija i njegovih legura također je u stalnom usponu. Dok je potrošnja metalnog niobija i njegovih legura u SAD iznosila 1957. godine ~200 t, a 1960. godine ~460 t, posebno je svjetska potrošnja porasla u posljednjih petnaestak godina (tabl. 2) zahvaljujući uvođenju niobija kao mikrolegirnog elementa u građevne i konstrukcijske čelike velike čvrstoće.

LIT.: F. T. Sisco, E. Epreman, Columbium and Tantalum. John Wiley and Sons, New York 1963. — F. Fairbrother, The Chemistry of Niobium and Tantalum. Elsevier Publishing Co., London 1967. — R. Fichte, H.-J. Retelsdorf, H. Rothmann, Niob und Niob-Verbindungen, u djelu: Ulmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 17. Verlag Chemie, Weinheim 1979.

N. Brničević



Većina reakcija nitiranja jesu *C-nitiranja*, pri čemu veza ugljik-dušik može nastati reakcijom supstitucije ili adicije. Supstitucijom se jedan ili više vodikovih atoma zamjenjuje nitro-skupinom



Mehanizam nitiranja supstitucijom različit je za alifatske i aromatske ugljikovodike. U prvima prevladava reakcija preko slobodnih radikala, a u drugima ionski tip reakcije. Adicijom nitratne kiseline na dvostruke ili trostruke veze nastaje smjesa različitih produkata, pa se ta reakcija rijetko primjenjuje.

Produkti C-nitiranja jesu nitro-spojevi. O svojstvima, proizvodnji i upotrebi pojedinih nitro-spojeva v. *Nitro-spojevi*.

Reakcija organskih hidroksi-spojeva s nitratnom kiselinom, *O-nitiranje*, reverzibilna je reakcija kojom nastaju nitrate (estri nitratne kiseline)



Ta se reakcija industrijski primjenjuje u prvom redu za proizvodnju celuloznog nitrata (v. *Celulozni derivati*, TE 2, str. 581) i glicerol-trinitrata (v. *Eksplozivi*, TE 3, str. 532, 534 i 535). Nitrate se smjesom za nitiranje ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$), a ponekad se upotrebljava samo nitratna kiselina, npr. prilikom pripreve pentaeritrol-tetranitrata (v. *Eksplozivi*, TE 3, str. 533).

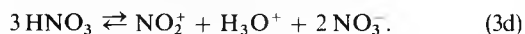
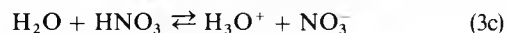
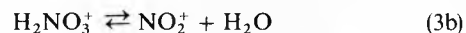
Od *sredstava za nitiranje* najviše se upotrebljava nitratna kiselina. To najjednostavnije i najjeftinije sredstvo primjenjuje se u različitim koncentracijama za nitiranje polivalentnih alkohola i alifatskih ugljikovodika. Smjesa nitratne kiseline i sulfatne kiseline, poznata kao smjesa za nitiranje ili miješana kiselina, služi za nitiranje aromatskih ugljikovodika i glicerola. Sastav te smjese može varirati od 20% nitratne kiseline, 60% sulfatne kiseline i 20% vode do bezvodne smjese od 55% nitratne i 45% sulfatne kiseline. Količina nitratne kiseline u smjesi mora zadovoljavati stehiometrijski odnos reakcije, ali se obično dodaje u suvišku. S druge strane, količina sulfatne kiseline mora biti dovoljna da ubrza reakciju bez obzira na njen mehanizam. Obično se smjesa za nitiranje pripravlja tako da se prvo pripravi smjesa s viškom nitratne kiseline, a zatim se dodaje 40%-tni oleum (sulfatna kiselina s otopljenim SO_3).

Nitratna kiselina u smjesi s anhidridom octene kiseline upotrebljava se za nitiranje nekih spojeva koji se drugim sredstvima ne mogu nitrirati, npr. nekih derivata piridina i furana.

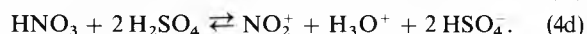
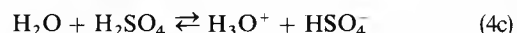
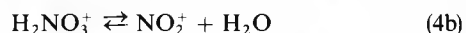
U ovom se članku opisuje samo C-nitiranje, i to pomoću nitratne kiseline. O nitiranju pomoću drugih sredstava za nitiranje v. *Nitro-spojevi*.

NITIRANJE AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA

Mehanizam, kinetika i termodinamika. Nitiranje aromatskih ugljikovodika ubraja se u elektrofilne supstitucije. Nitirajući agens je nitronij-ion (NO_2^+), koji nastaje ionizacijom nitratne kiseline



Stupanj ionizacije može se povećati utjecajem sulfatne i drugih jakih anorganskih i organskih kiselina

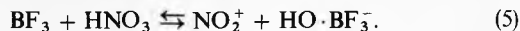


Zbog toga se mnoge reakcije nitiranja aromatskih spojeva provode smjesom za nitiranje koja sadrži nitratnu i sulfatnu

NITRACIJA (nitiranje), postupak kojim se jedna ili više nitro-skupina (NO_2) uvodi u molekulu organskog spoja. Kao sredstvo za nitiranje najčešće služi nitratna kiselina (HNO_3). Nitiranje je jedna od najvažnijih reakcija u organskoj sintezi, kojom se pripravlja nitro-spojevi i nitrate. Ta reakcija nalazi veliku industrijsku primjenu u proizvodnji bojila, eksploziva, otapala itd. Nitro-skupina, jednom uvedena u molekulu, može se lako zamijeniti nekom drugom skupinom, pa nitro-spojevi služe kao važni međuprodukti u sintezi niza organskih spojeva. Tipičan je za to primjer nitiranje benzena u nitrobenzen, a zatim redukcija nitrobenzena u anilin, spoj koji se upotrebljava u sintezama niza proizvoda kemijske industrije.

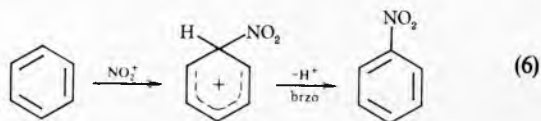
S obzirom na atom s kojim se nitro-skupina veže, nitiranje se može klasificirati kao: a) C-nitiranje, pri čemu nastaje veza ugljik-dušik (nitro-spojevi), b) O-nitiranje, pri čemu nastaje veza kisik-dušik (nitrate), c) N-nitiranje, pri čemu nastaje veza dušik-dušik (nitramini, nitramidi).

kiselinu. Jake Lewisove kiseline, npr. bor-trifluorid, također olakšavaju nastajanje nitronij-iona



Nitronij-ioni nastaju i u otopinama nitratne kiseline u vodi ili organskim otopalima kao što su nitrometan, octena kiselina i dioksan. U drugom stupnju reakcije nitriranja nastali nitronij-ion reagira s aromatskim supstratom.

Stupanj koji određuje ukupnu brzinu reakcije nitriranja obično je nastajanje nitronij-iona (3b), (4b), a rjeđe reakcija nitronij-iona s aromatskim ugljikovodikom



Nitiranje većine inaktiviranih aromata, ArH, u koncentriranoj sulfatnoj kiselini reakcija je drugog reda

$$v = k[\text{ArH}][\text{HNO}_3], \quad (7)$$

gdje je v brzina reakcije, k konstanta brzine reakcije, a uglate zagrade označuju koncentracije reaktanata (v. *Kemijaska kinetika*, TE 7, str. 45). Nitiranje aktiviranih aromata, npr. toluena, u nitrometanu ili octenoj kiselini velikim viškom nitratne kiseline jest reakcija nultog reda. Takva je reakcija i nitiranje benzena u nitrometanu, dok ta ista reakcija u octenoj kiselini prelazi u reakciju prvog reda jer njena brzina ovisi samo o koncentraciji nitratne kiseline. U razrijeđenoj nitratnoj kiselini nitiraju se inaktivirani aromati, kao npr. halogenski derivati benzena, u oba otapala prema reakciji prvog reda. Porastom koncentracije nitratne kiseline reakcija prelazi iz prvog reda u reakciju nultog reda.

Konstante brzine reakcije nitriranja toluena i etilbenzena jednake su konstanti brzine reakcije nitriranja benzena. Ta neovisnost o strukturi organskog supstrata i njegovoj koncentraciji u reakciji nultog reda dokazuje da ukupnu brzinu reakcije određuje brzina nastajanja nitronij-iona (3b).

U razrijeđenoj nitratnoj kiselini nitiraju se aktivirani aromati reakcijom nultog reda, a slabo reaktivni reakcijom prvog reda.

Nitiranje aromatskih spojeva veoma je egzotermna reakcija. Topline nitriranja mogu se izračunati pomoću standardnih entalpija stvaranja reaktanata i produkata. Tako je za nitiranje benzena



toplina reakcije $Q = -143,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Toplina oslobođena nitiranjem ovisna je o strukturi aromata i o već prisutnim nitro-skupinama. Što je broj prisutnih nitro-skupina veći, toplina nitriranja je manja.

Orijentacija supstitucije pri nitiranju aromatskih spojeva. Elektrofila supstitucija u aromatskim spojevima odvija se na mjestu povećane elektronske gustoće aromatskog prstena, koju određuju već prisutni supstituenti svojim induktivnim i mezomernim efektima. Induktivnim efektom naziva se nastojanje supstituenta da, već prema svojoj elektronegativnosti, djelovanjem kroz molekularni prostor privlači ili otpušta elektrone. Mezomernim efektom naziva se nastojanje supstituenta da delokalizacijom π -elektrona aromatskog prstena dovodi ili odvodi elektrone s nekog mjesta u molekuli. Supstituenti koji privlače elektrone (s negativnim induktivnim efektom, $-I$, i s negativnim mezomernim efektom, $-M$) inaktiviraju sve položaje u aromatskom prstenu, posebno orto-položaj i para-položaj, što uvjetuje ulazak nitro-skupine u meta-položaj. Nasuprot njima, supstituenti koji otpuštaju elektrone (s pozitivnim induktivnim efektom, $+I$, i s pozitivnim mezomernim efektom, $+M$) aktiviraju sve položaje u prstenu, posebno povećavajući elektronsku gustoću u orto-položaju i para-položaju, što uvjetuje ulazak nitro-skupine upravo u te položaje u aromatskom prstenu. Opisani utjecaj supstituenata može se uočiti uspoređujući rela-

tivne brzine nitriranja derivata benzena i nesupstituiranog benzena (tabl. 1).

Tablica 1
RELATIVNE BRZINE NITIRANJA DERIVATA BENZENA, $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$, S OZBIROM NA NESUPSTITUIRANI BENZEN

Supstituent, X	Vrsta induktivnog ili mezomernog efekta	Relativne brzine nitriranja		
		u orto-položaju	u meta-položaju	u para-položaju
$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$	$-I$		$4,7 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-8}$
COOC_2H_5	$-M$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
CH_3	$+I$	46,5	2,1	48,5
C_6H_5	$+M$	41		38

Prilikom djelovanja dvaju suprotnih efekata ($+I$, $-M$ i obrnuto) teže je predvidjeti smjer supstitucije. Ako su na benzenskom prstenu prisutne skupine acetoksi, acetamino i metoksi (sa $-I$ i $+M$ efektom) prevladava mezomerni efekt i nitiranjem se dobivaju pretežno orto-nitro-spojevi i para-nitro-spojevi. Halogeni supstituenti (F, Cl, Br, I) uzrokuju $-I$ i $+M$ efekte približno istog značenja. Zbog induktivnog efekta halogenirani benzeni manje su reaktivni od benzena (inaktiviranje svih položaja u prstenu), a utjecaj mezomernog efekta uvjetuje supstituciju u orto-položaju i para-položaju.

Ako postoji mogućnost supstitucije u orto-položaju i u para-položaju, dobiva se smjesa izomera. Omjer količina dobivenih izomera ovisi najviše o steričkom (prostornom) utjecaju supstituenta već prisutnog u aromatskom prstenu. Što je supstituent veći, to je pristup nitronij-iona orto-položaju teži, pa prevladava para-supstitucija (tabl. 2).

Tablica 2
UDJELI NITRO-IZOMERA DOBIVENIH NITIRANJEM ALKILBENZENA

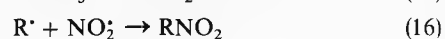
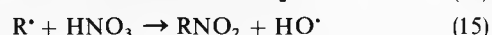
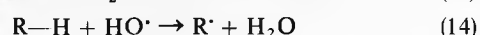
Alkilbenzen	Produkti nitriranja %		
	o-nitro-alkilbenzen	m-nitro-alkilbenzen	p-nitro-alkilbenzen
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	57	3	40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	55	0	45
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	14	0	86
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$	11	9	80

NITIRANJE ALIFATSKIH UGLJIKOVODIKA

Zasićeni ugljikovodici. Nitiranje zasićenih ugljikovodika jest reakcija supstitucije, koja se odvija mehanizmom slobodnih radikala. Kao sredstvo za nitiranje upotrebljava se nitratna kiselina ili dušik-dioksid, a reakcija se provodi u tekućoj ili plinovitoj fazi na temperaturama $350 \cdot 450^\circ\text{C}$.

Nitroalkani (odnosno 1,1-dinitroalkani) sintetizirani su reakcijom ketona s nitratnom kiselinom već 1844. godine, ali im je točna struktura određena mnogo kasnije. Priprava klorpikrina nitiranjem kloroforma nitratnom kiselinom 1871. godine prvo je uspješno nitiranje alkana. Međutim, tek otkriće nitiranja alkana u plinovitoj fazi (1934. godine) i goleme količine zemnog plina kao jeftine sirovinke baze omogućile su razvoj industrijske proizvodnje nitroalkana, koja je započela 1955. godine.

Mehanizam nitriranja alkana nitratnom kiselinom može se prikazati sljedećim reakcijama:





Za inicijaciju, odnosno stvaranje radikala (9, 10, 11), potrebne su temperature više od 150 °C. Inicijaciju mogu potpomoći i male količine kisika koji se dodaje u plinovitu reakcijsku smjesu (12). Činjenica da se nitiranje alkana provodi lakše s nitratnom kiselinom nego s dušik-dioksidom objašnjava se lakoćom kojom hidroksid-radikal, nastao disocijacijom nitratne kiseline, stvara alkil-radikale. Prilikom nitiranja ugljikovodika s više od dva ugljikova atoma postoji mogućnost nastajanja izomera. Na nižim temperaturama brzina supstitucije vodika nitro-skupinom opada u nizu: tercijarni > sekundarni > primarni ugljikov atom, dok se na višim temperaturama te brzine izjednačuju. Tako npr. nitiranjem 2-metilpropana na 150 °C nastaje 2-metil-2-nitropropan u 99%-tnom iskorištenju, dok na 420 °C nastaje smjesa izomera nitriranih u položaju 1 i 2.

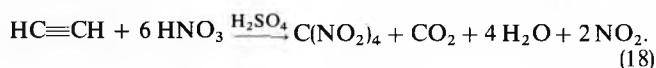
Nitiranje u plinovitoj fazi je važna industrijska metoda dobivanja nitroalkana. Provodi se obično kontinuiranim postupkom na temperaturama 200...750 °C. Uvjeti nitiranja ovise o vrsti ugljikovodika, o sredstvu za nitiranje i o proizvodima koji se žele dobiti. Za nitiranje s vrlo kratkim trajanjem reakcije (do 1 sekunde) uobičajene su temperature 375...450 °C. Na tim temperaturama supstitucija se odvija na bilo kojem (primarnom, sekundarnom ili tercijarnom) ugljikovu atomu, pri čemu nastaju mononitroalkani. Nije zapaženo nastajanje polinitro-spojeva, što se tumači njihovom nestabilnošću prema oksidacijskim sredstvima i toplini. Nitiranje u plinovitoj fazi praćeno je reakcijama oksidacije i degradacije, te se kao sporedni produkti pojavljuju alkoholi, aldehidi, ketoni, karboksilne kiseline, olefini, nitriti, nitrozo-spojevi, nitroolefini, polimeri, ugljik-monoksid i ugljik-dioksid. Da bi se nastajanje sporednih produkata svelo na minimum, utvrđen je temperaturni optimum za nitiranje svakog ugljikovodika. Na temperaturama nižim od optimalne nitiranje nije potpuno, a na višim temperaturama započinje oksidacija i raspadanje.

Povišeni tlak ubrzava nitiranje, posebno ugljikovodika veće molekulske mase. Nitiranje također ubrzavaju i male količine zraka (oko 4%) ili kisika, te brom i klor, ili njihova smjesa. Utjecaj zraka (kisika) na djelotvornost nitiranja još je više izražen prilikom nitiranja ugljikovodika veće molekulske mase. Tako dodatak 3,5% kisika nitratnoj kiselini povećava konverziju pri nitiranju propana sa 28% na 62%.

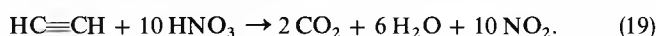
Nitiranje u tekućoj fazi manje se primjenjuje za dobivanje nitroalkana. Međutim, pronalazak industrijskog postupka za pripremu nitrocikloheksana i 2,2-dinitropropana pokazuje na perspektivu te metode u budućnosti. Nitiranje u tekućoj fazi radikalska je reakcija, prilikom koje se nitro-skupinom supstituiraju atomi vodika, ali ne i alkilnih skupina (kao prilikom nitiranja u plinovitoj fazi). Reakcija je spora ali selektivna, a razlika u reaktivnosti vodikova atoma, vezanog uz različite ugljikove atome, mnogo je izraženija i opada u nizu tercijarni > sekundarni > primarni. Kontinuiranim nitiranjem dobiva se produkt s većim udjelom polinitro-spojeva. To se može objasniti većom topljivošću nitro-spojeva u sredstvu za nitiranje od topljivosti ugljikovodika. Upotreba razrijeđene nitratne kiseline veoma smanjuje polinitiranje.

Nezasićeni ugljikovodici. Nitiranje alkena nitratnom kiselinom nema veće primjene zbog niskih iskorištenja. Drugi reagensi, kao što su dušik-dioksid i didušik-tetroksid, upotrebljavaju se s više uspjeha.

Ugljikovodici s trostrukom vezom mogu se nitrirati nitratnom kiselinom, pri čemu se molekula cijepa na mjestu trostruke veze. Tako se nitiranjem acilena koncentriranom nitratnom kiselinom na temperaturi 50 °C dobiva trinitrometan. Dodatkom sulfatne kiseline otopini trinitrometana u nitratnoj kiselini nitiranje se nastavlja i nastaje tetranitrometan u iskorištenju od 60%



Sporedna reakcija dovodi do potpune oksidacije acilena:

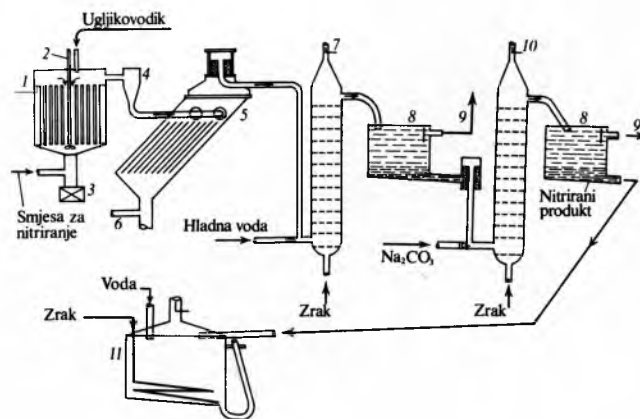


OPREMA I POSTUPCI ZA INDUSTRIJSKO NITIRANJE

Nitiranje se industrijski provodi diskontinuirano ili kontinuirano. Prilikom diskontinuiranog nitiranja u reakcijske posude (nitratore) stavlja se cjelokupna količina tvari koja se želi nitrirati, a sredstvo za nitiranje dodaje se u reaktor tolikom brzinom da se željena temperatura u reaktoru može lako održavati, bilo grijanjem, bilo hlađenjem. Nitratore su uglavnom izrađeni od čelika, a ako se nitrira nitratnom kiselinom ili smjesom nitratne kiseline i anhidrida octene kiseline, mogu se upotrebljavati reaktori od emajliranog željeza. Odvođenje topline oslobođene reakcijom glavni je problem prilikom diskontinuiranog nitiranja. Najjednostavniji su nitratore s hlađenjem u plaštu (duplikatori), koji se zbog nedjelotvornog odvođenja topline upotrebljavaju samo ako produkt nitiranja kristalizira tokom reakcije. Radi sigurnosti takvi su reaktori obično malog volumena. Većina reaktora za nitiranje radi djelotvornijeg odvođenja topline ima ugrađene snopove cijevi kroz koje struji voda ili neka druga tekućina za hlađenje. Zbog opasnosti od eksplozije reaktori imaju ispusne otvore velikog promjera, kroz koje se prilikom eventualnog gubitka kontrole nad reakcijom sadržaj reaktora može brzo ispustiti u bazen s vodom. Ponekad se za odvođenje topline upotrebljava neko inertno otapalo s niskim vrelištem (npr. tetraklormetan), pa se oslobođena toplina troši na isparivanje tog otapala, koje se kondenzira i vraća u reaktor. Nitratore su također opskrbljeni brzohodnim miješalicama s jednim ili više propelera na istoj osovinu, kojima se postiže dobro miješanje i djelotvorniji prijelaz topline. Nakon diskontinuiranog nitiranja produkt reakcije odvaja se od iscrpljenog sredstva za nitiranje u nitratore ili u posebnom separatoru.

Danas se uglavnom primjenjuju kontinuirani postupci nitiranja. Ti su se postupci razvili najprije za nitiranje glicerola, pri čemu su, u usporedbi sa šaržnim (diskontinuiranim) postupcima, došle do izražaja sve njihove prednosti: mali volumen reaktora, što smanjuje opasnosti i olakšava odvođenje oslobođene topline, kratko trajanje reakcije i obrada manjih količina u jedinici vremena. Tako je proizvodnja glicerol-trinitrata postala jednostavna i relativno sigurna. Jedno od poznatih postrojenja za kontinuirano nitiranje jest *Schmidt-Meissnerovo postrojenje*. A. Schmidt je 1927. godine u staklenoj laboratorijskoj aparaturi prvi put na kontinuirani način proveo nitiranje glicerola. Već godinu dana kasnije, u suradnji s Meissnerom i uz pomoć Société Siusse d'explosifs, sagradio je postrojenje za nitiranje s kapacitetom 100 kg/sat glicerol-trinitrata.

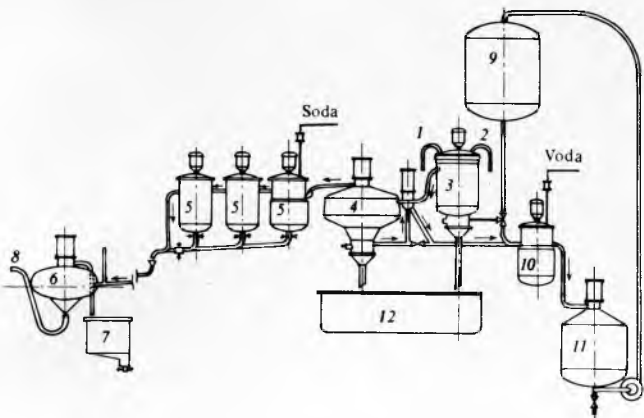
Schmidt-Meissnerovo postrojenje (sl. 1) sastoji se od reaktora, separatora, kolona za pranje i pomoćnih uređaja. Nitratore, separator i pomoćni uređaji izrađeni su od nerđajućeg čelika, a kolone za pranje su staklene s perforiranim čeličnim pločama. U reaktor s gornje strane ulazi sirovina koja se nitrira, a s donje strane ulazi smjesa za nitiranje. Brzohodna miješalica potiskuje reakcijsku smjesu preko snopova cijevi za hlađenje do preljevnice cijevi i dalje u separator. Temperatura u reaktoru



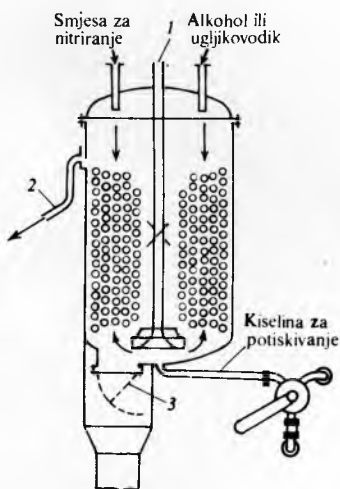
Sl. 1. Schmidt-Meissnerovo postrojenje za kontinuirano nitiranje. 1 reaktor za nitiranje, 2 miješalica reaktora, 3 sigurnosni ispusni ventil, 4 preljevna cijev, 5 separator, 6 izlaz istrošene smjese za nitiranje, 7 kolona za pranje vodom, 8 separatori za odvajanje vode, 9 izlaz odvojene vode, 10 kolona za pranje otopinom sode, 11 spremnik nitriranog proizvoda

kontrolira se i održava regulacijom izlaznog ventila za rashladni medij. U separatoru se proizvod odvaja od iscrpljene smjese za nitriranje, u koloni za pranje miješa se s vodom i zrakom, a nastala se emulzija s vrha kolone odvodi u separator. Proizvod odijeljen u separatoru odlazi u drugu kolonu, u kojoj se miješa s vodenom otopinom sode (Na_2CO_3) da bi se uklonila zaostala kiselina.

Danas se sve više primjenjuje *Biazzijev kontinuirani postupak*, prvi put upotrijebljen za nitriranje glicerola 1936. godine. Taj je postupak jednostavniji, posebno s obzirom na konstrukciju separatora i kolona za pranje proizvoda (sl. 2). Reaktor (sl. 3), relativno malen, izrađen je od nerđajućeg čelika i velikog je kapaciteta. Tako, npr., reaktor volumena 10 dm^3 proizvodi 100 kg glicerol-trinitrata na sat. Reaktante, koji ulaze s gornje strane, turbomiješalica uvlači vrtlogom prema dnu i potiskuje zatim preko snopova cijevi za hlađenje do preljevnog izlaza.



Sl. 2. Shema Biazzijeva kontinuiranog postrojenja za nitriranje glicerola i aromatskih ugljikovodika. 1 ulaz smjese za nitriranje, 2 ulaz glicerola ili aromatskog ugljikovodika, 3 reaktor, 4 centrifugalni separator, 5 agitatori za pranje, 6 separator, 7 posuda za skupljanje otpadne vode, 8 izlaz proizvoda, 9 spremnik za kiselinu, 10 posuda za razrjeđivanje iscrpljene smjese za nitriranje, 11 separator, 12 sigurnosni bazen

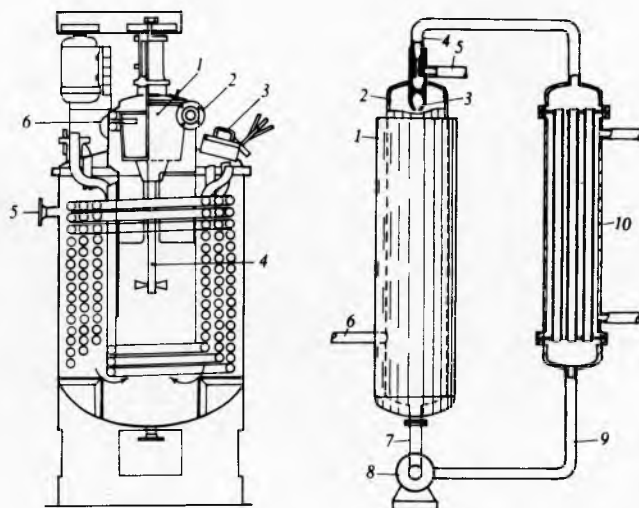


Sl. 3. Biazzijev reaktor za nitriranje. 1 miješalica, 2 preljev, 3 sigurnosni ispušni ventil

Velika brzina kojom se kreće reakcijska smjesa omogućuje dobar prijenos topline. U centrifugalnom separatoru (sl. 2), u koji emulzija iz reaktora ulazi tangencijalno u zonu emulzije, odjeljuje se proizvod od iscrpljene smjese za nitriranje. Na novijim reaktorima separator je postavljen na nitrator tako da je na osovinu turbomiješalice montiran bubanj separatora (sl. 4). Broj reaktora u postrojenju ovisi o vrsti proizvoda. Za dobivanje glicerol-trinitrata i mononitroaromatskih spojeva upotrebljava se jedan reaktor, a za dobivanje dinitroaromata i trinitroaromata upotrebljavaju se dva ili više reaktora spojenih u seriju. Iskorištena smjesa za nitriranje iz zadnje faze procesa upotrebljava se za nitriranje u prethodnoj fazi. Osim glicerol-trinitrata, Biazzijevim postupkom dobivaju se danas mnogi važni

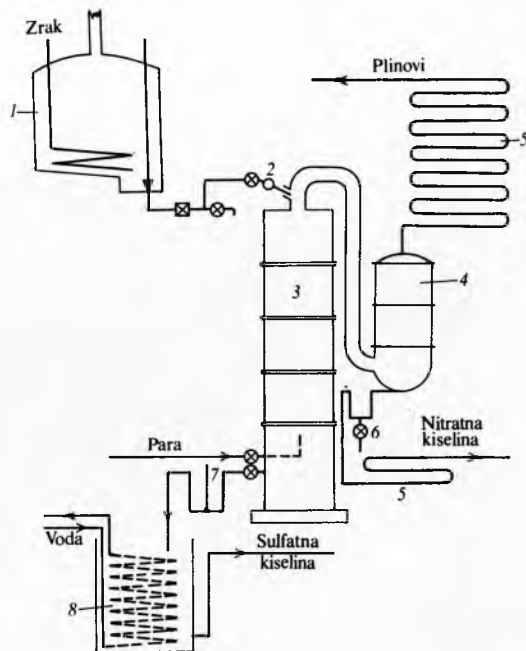
spojevi, među kojima su etilenglikol-dinitrat, nitrobenzen, nitrotoluen, trinitrotoluen, nitroklorbenzen, dinitroklorbenzen i dinitro-*o*-krezol.

Od ostalih tipova kontinuiranih reaktora za nitriranje sve se više primjenjuju *cijevni reaktori* (sl. 5), koji se sastoje od jedne cijevi ili nekoliko paralelnih cijevi u snopu, a toplina se odvodi kruženjem pogodnog medija kroz plašt reaktora.



Sl. 4. Biazzijev reaktor za nitriranje s ugrađenim dinamičkim separatorom. 1 separator, 2 izlaz lakše faze, 3 otvor za promatranje, 4 turbomiješalica, 5 ulaz kiseline, 6 izlaz teže faze

Sl. 5. Cijevni reaktor za kontinuirano nitriranje propana. 1 reaktor, 2 reakcijska komora, 3 raspršivač, 4 ulaz rastaljene soli (NaNO_3), 5 ulaz propana i nitratne kiseline, 6 izlaz proizvoda iz reaktora, 7 izlaz taline, 8 pumpe, 9 cijevovod za talinu, 10 grijalo taline



Sl. 6. Uređaj za regeneraciju iscrpljene kiseline. 1 spremnik za iscrpljenu kiselinu, 2 otvor za promatranje, 3 kolona za regeneraciju kiseline, 4 kondenzator, 5 hladilo, 6 otvor za uzimanje uzoraka, 7 termometar, 8 hladilo za sulfatnu kiselinu

Za nitriranje alkana upotrebljavaju se cijevni reaktori s raspršivačima nitratne kiseline. Uzduž cilindričnog tijela reaktora raspoređeni su raspršivači kroz koje se centrifugalnom pumpom nitratna kiselina potiskuje u reaktor. Toplina oslobođena reakcijom dovoljna je za isparavanje nitratne kiseline raspršene u reaktoru. Regulacijom protoka ugljikovodika i nitratne kiseline postižu se ravnotežni uvjeti pri kojima nije potrebno dovođenje ili odvođenje topline iz reaktora.

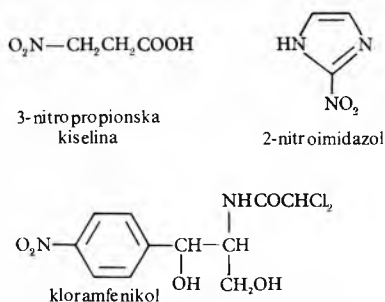
Ekonomičnost procesa nitriranja većinom je ovisna o regeneraciji iscrpljene kiseline. Jedan od načina regeneracije prikazan je na sl. 6. Iscrpljena smjesa za nitriranje dovodi se na vrh kolone punjene Raschigovim prstenima, a na dnu kolone ulazi pregrijana vodena para. Nitratna kiselina isparuje i zajedno s dušikovim oksidima odvodi se s vrha kolone u kondenzator. Na dnu kolone izlazi razrijeđena sulfatna kiselina, koja se može koncentrirati i upotrijebiti za pripremu nove smjese za nitriranje.

LIT.: P. H. Groggins, Tehnološki procesi u organskoj sintezi. Gradevinska knjiga, Beograd 1967. — Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13. Interscience Publishers, New York 1967. — M. Sturig, Organic Chemical Process Encyclopedia. Noyes Development Corp., New Jersey 1967. — Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band X/1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971. — S. Coffey, Rodd's Chemistry of Carbon Compounds, Vol. III, Part A. Elsevier Publishing Co., Amsterdam-London-New York 1971.

M. V. Proštenik

NITRO-SPOJEVI, organski spojevi koji sadrže jednu ili više nitro-skupina (NO_2) vezanih na isti ili na različite ugljikove atome. Kao i alkoholi i amini, tako se i nitro-spojevi mogu svrstati u primarne (RCH_2NO_2), sekundarne (R_2CHNO_2) i tercijarne (R_3CNO_2), već prema tome da li je nitro-skupina vezana na primarni, sekundarni ili tercijski ugljikov atom. Nitro-spojevi izomerni su s organskim nitritima (RONO), esterima nitritne kiseline.

Nitro-spojevi nisu rašireni u prirodi. Do 1949. godine nije bio poznat ni jedan prirodni spoj s nitro-skupinom. Te je godine izolirana 3-nitropropionska kiselina kao hidrolitički produkt glikozida hiptagina. Kasnije su iz kultura mikroorganizama izolirani neki praktički važni nitro-spojevi. Među njima su najpoznatiji 2-nitroimidazol, antibiotik izoliran iz kulture *Nocardia mesenterica*, i kloramfenikol, antibiotik izoliran iz kulture *Streptomyces venezuelae*.



Sintetski nitro-spojevi izuzetno su važni u organskoj preparativnoj kemiji i industriji. Naveliko su se počeli proizvoditi još 1856. godine nitriranjem benzena. Aromatski nitro-spojevi, koji se danas proizvode u golemim količinama, služe uglavnom kao intermedijeri za dobivanje anilina i njegovih derivata. Polinitroaromatski spojevi upotrebljavaju se kao eksplozivni (v. *Eksplozivi*, TE 3, str. 528). Alifatski nitro-spojevi ušli su u širu upotrebu mnogo kasnije, tek kad je 1955. godine započela njihova industrijska proizvodnja nitriranjem alkana nitratnom kiselinom u plinovitoj fazi. Upotrebljavaju se kao otapala u proizvodnji boja i lakova i sintetske gume, kao raketna goriva. te u organskim sintezama.

Nomenklatura. Nitro-spojevi imenuju se dodatkom prefiksa nitro imenu ugljikovodika, npr. 1-nitropropan, nitrobenzen, odnosno dodatkom prefiksa dinitro, trinitro itd. za polinitro ugljikovodike, npr. 1,1-dinitroheptan, 2,4,6-trinitrotoluen. Trinitrometan i triklorinitrometan poznatiji su pod trivijalnim imenima nitroform, odnosno klorpikrin. Enolni oblik nitroalkana, $\text{R}_2\text{C}=\text{NO}_2\text{H}$, imenuje se dodatkom prefiksa *aci*-nitro, npr. *aci*-nitroetan ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NO}_2\text{H}$). Stariji nazivi, koji se temelje na prefiksu izonitro, ili sufiksu nitronska kiselina, još se često susreću. Soli nitroalkana imenuju se kao soli *aci*-nitroalkana, npr. natrijeva sol *aci*-nitroetana, a esteri kao esteri *aci*-nitro-

alkana, npr. etilni ester *aci*-nitropropana, iako se često upotrebljavaju i nazivi kao ester alkilnitronata.

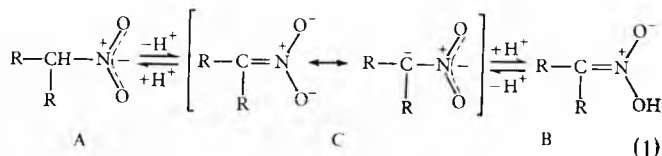
FIZIKALNA SVOJSTVA

Alifatski nitro-spojevi male relativne molekularne mase bezbojne su tekućine, dok su viši nitroalkani i polinitroalkani krutine niskog tališta. Zbog velikog dipolnog momenta nitroalkani imaju mnogo viša vrelišta od alkana od kojeg se odvode: metan -161°C , nitrometan 101°C , propan -42°C , 1-nitropropan 131°C . Nitroalkani se otapaju u većini organskih otapala i u vodenim otopinama alkalijskih hidroksida s kojima tvore soli. Sami su izvanredna otapala za acetilcelulozu, polivinilklorid, ulja i masti.

Aromatski nitro-spojevi većinom su na sobnoj temperaturi krutine, a samo ih je nekoliko u tekućem agregatnom stanju, s visokim vrelištima zbog velikog dipolnog momenta. Među njima nitrobenzen ima najniže vrelište, 211°C . Aromatski nitro-spojevi netopljivi su u vodi. Otapaju se u većini organskih otapala, a oni tekući dobra su otapala za mnoge organske spojeve i neke anorganske soli (cink-klorid, aluminij-triklorid).

KEMIJSKA SVOJSTVA

Velika je razlika u kemijskim svojstvima primarnih i sekundarnih alifatskih nitro-spojeva prema ostalim (tercijarnim alifatskim i aromatskim) nitro-spojevima. Uzrok je tome postojanje tautomerne ravnoteže primarnih i sekundarnih nitro-spojeva (A) s kiselim *aci*-oblikom (B) posredovanjem nitronat-iona (C).



Primarni i sekundarni nitroalkani relativno su jake pseudokiseline ($-\lg K_a^{\text{nitro}} = 7 \dots 10$). Konstanta ionizacije definirana je izrazom

$$K_a^{\text{nitro}} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}]}{[\text{A}] + [\text{B}]} \approx \frac{[\text{H}^+][\text{C}]}{[\text{A}]}, \quad (2)$$

gdje je C koncentracija nitronat-iona, A koncentracija nitro-oblika a B *aci*-oblika. Kako je ravnoteža pomaknuta na stranu nitro-oblika A, izraz je pojednostavnjen i izražen samo koncentracijama od H^+ , A i C. Konstante ionizacije ovise o prirodni supstituenta na ugljikovu atomu uz nitro-skupinu. Tako supstituenti klor, brom i nitro-skupina znatno povećavaju konstantu ionizacije. Nastajanje nitronat-iona C katalizirano je jakim bazama kao što su alkalijski hidroksidi i alkoholati, natrij-hidrid i *n*-butilitij. Soli *aci*-nitroalkana nestabilne su i pod udarcem se eksplozivno raspadaju. Njihovim zakiseljavanjem oslobađaju se relativno stabilni *aci*-nitroalkani koji u vodenim otopinama prelaze u stabilniji nitro-oblik.

Reakcije alifatskih nitro-spojeva. Nitro-skupina vrlo je stabilna prema mnogim reagensima. Jedna od rijetkih reakcija koja se odvija na nitro-skupini jest redukcija, pri čemu mogu nastati amini (a), amidi (b), hidroksilamini (c), oksimi (d) ili nitrili (e)

