

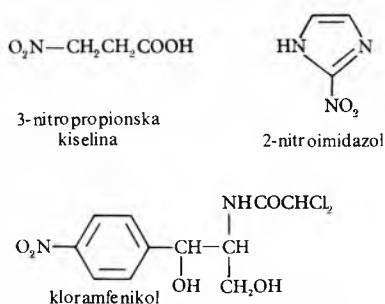
Ekonomičnost procesa nitriranja većinom je ovisna o regeneraciji iscrpljene kiseline. Jedan od načina regeneracije prikazan je na sl. 6. Iscrpljena smjesa za nitriranje dovodi se na vrh kolone punjene Raschigovim prstenima, a na dnu kolone ulazi pregrijana vodena para. Nitratna kiselina isparuje i zajedno 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.

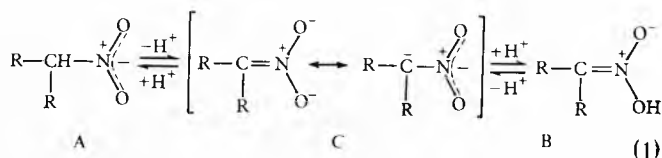
FIZIKALNA SVOJSTVA

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 (tercijskim 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).

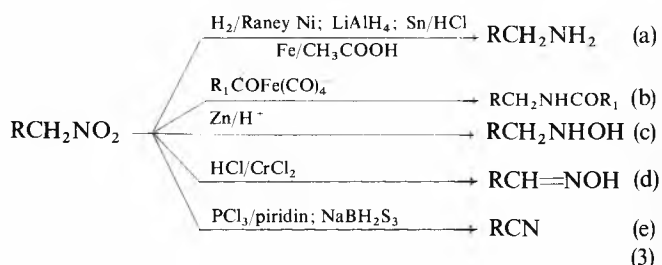


Primarni i sekundarni nitroalkani relativno su jake pseudo-kiseline ($-\lg K_a^{\text{nitro}} = 7 \dots 10$). Konstanta ionizacije definirana je izrazom

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

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 prirodi 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)



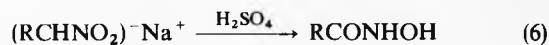
Posebno su važne reakcije nitro-spojeva koje se odvijaju na ugljikovu atomu uz nitro-skupinu. *Halogeniranje* klorom, bromom, natrij-hipokloritom ili hipobromitom daje 2-halogen-nitroalkane



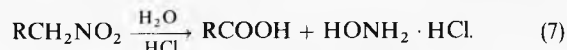
Reakcije s kiselinama. Primarni i sekundarni nitro-spojevi reagiraju s nitritnom kiselinom dajući u otopinama plavo obojene nitrozo-spojeve



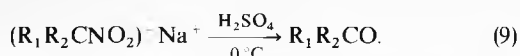
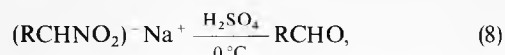
Tercijarni nitro-spojevi ne reagiraju s nitritnom kiselinom. Soli *aci*-nitroalkana reagiraju s koncentriranom sulfatnom kiselinom dajući hidroksamne kiseline



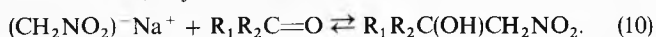
Hidroliza. Kiselim hidrolizom nitroalkana dobivaju se karboksilne kiseline i hidroksilamin



Ta se reakcija dugo primjenjivala za industrijsku proizvodnju hidroksilamina. Kiselim hidrolizom soli *aci*-nitroalkana uz sulfatnu kiselinu nastaju aldehidi, odnosno ketoni (Nefova reakcija)

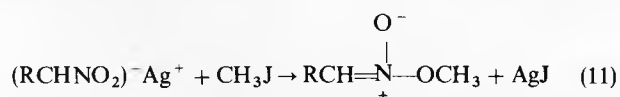


Reakcije s aldehydima i ketonima. Soli primarnih i sekundarnih *aci*-nitroalkana reagiraju s aldehydima i ketonima uz katalitičke količine baza, dajući nitroalkohole

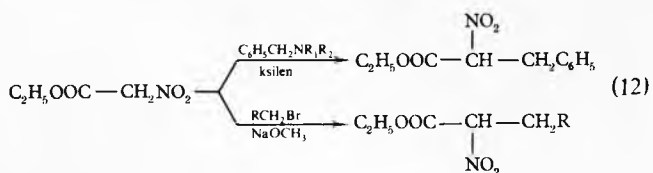


Reakcija je analogna aldolskoj kondenzaciji te se naziva nitroaldolskom kondenzacijom.

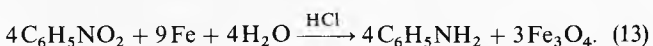
Alkilacija. Nitroalkani se vrlo teško alkiliraju na ugljikovu atomu uz nitro-skupinu (C-alkiliranje), pa se alkilacijom uglavnom dobivaju O-alkilni derivati (estri *aci*-nitroalkana).



Nasuprot tome esteri nitrooctene kiseline vrlo se lako i jednostavno C-alkiliraju reakcijom s dialkilbenzilaminima ili alkilhalogenidima u prisutnosti baza.



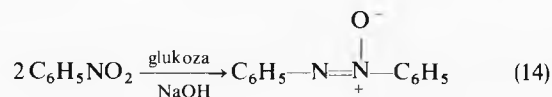
Reakcije aromatskih nitro-spojeva. Jedna od najvažnijih i industrijski najviše primjenjivanih reakcija aromatskih nitro-spojeva jest njihova *redukcija* u amine. Kao sredstvo za redukciju služi kositar ili željezo u obliku strugotina ili praha, i uz dodatak kloridne kiseline. Ta se reakcija ranije mnogo primjenjivala za industrijsku redukciju nitrobenzena u anilin



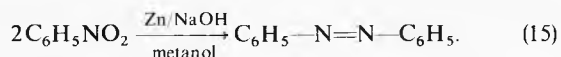
Zbog jednostavnosti rada i izolacije produkta u industriji se sve više primjenjuje katalitička redukcija, koja se provodi vodikom

uz katalizatore od rijetkih i plemenitih metala u elementarnom stanju ili u obliku sulfida, oksida i karbonata na čvrstim nosačima (npr. bakar na silikagelu).

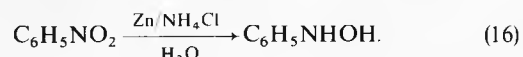
Redukcijom uz blage reducense kao što je glukoza dobivaju se azoksi-spojevi



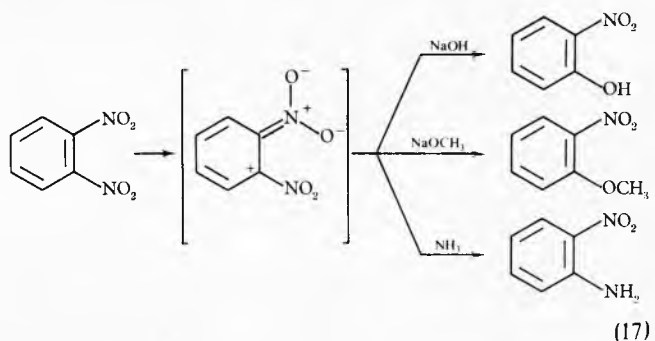
dok s cinkom uz natrij-hidroksid u metanolu nastaju azo-spojevi



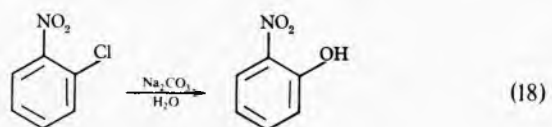
Istom reakcijom, ali u vodenoj otopini, dobije se iz nitrobenzena hidrazobenzen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHC}_6\text{H}_5$. Fenilhidroksilamin može se dobiti redukcijom nitrobenzena cinkom u vodenoj otopini amonij-klorida



Supstitucija. Nitro-skupina se teško supstituira. Međutim, u 1,2- i 1,4-dinitro-spojevima jedna od nitro-skupina aktivirana je prisutnošću druge, pa se lako supstituira s nukleofilnim agensima



Na isti je način u aromatskoj jezgri aktiviran i atom halogena u položaju orto ili para prema nitro-skupini



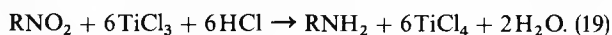
Karakteristično je svojstvo aromatskih polinitro-spojeva da s drugim aromatskim spojevima stvaraju kompleksne spojeve u molarnom omjeru 1 : 1 i 1 : 2. Ti su kompleksni spojevi stabilne krutine s definiranim talištima.

Analitičko određivanje nitro-spojeva. *Kvalitativno određivanje* alifatske nitro-skupine temelji se na stvaranju obojenih spojeva koje daju nitro-alkani u koncentriranoj otopini kalij-hidroksida dodatkom željezo-triklorida. Aromatski nitro-spojevi daju obojene spojeve reakcijom s litij-aluminij-hidridom ili dimetilanimlinom.

Spektroskopija infracrvenog zračenja može poslužiti kao metoda za dokazivanje prisutnosti nitro-skupine u organskoj molekuli. Primarne nitro-skupine pokazuju jake apsorpcijske vrpce s valnim brojevima 1550...1567 i 1368...1379 cm^{-1} ; valni brojevi apsorpcijskih vrpce sekundarnih nitro-skupina iznose 1545...1565 i 1360...1383 cm^{-1} , a tercijarnih nitro-skupina 1530...1545 i 1342...1358 cm^{-1} . Soli *aci*-nitroalkana pokazuju apsorpcijsku vrpcu s valnim brojem 1620...1684 cm^{-1} , karakterističnu za skupinu $\text{C}=\text{N}$. Nitro-skupina vezana uz dvostruki vez ili aromatski prsten pokazuje karakteristične apsorpcije s valnim brojevima 1500...1550 i 1310...1360 cm^{-1} . U ultraljubičastom području zračenja svi alifatski nitro-spojevi

pokazuju jaku apsorpcijsku vrpku na valnoj duljini 210 nm, a slabu vrpku na 270-280 nm. Nitro-skupina na aromatskom prstenu pokazuje apsorpciju na 230-280 nm, koja se često preklapa s intenzivnom aromatskom $\pi \rightarrow \pi^*$ apsorpcijskom vrpcom. *Aci*-nitroalkani i njihove soli apsorbiraju ultraljubičasto zračenje na 220-230 nm.

Kvantitativno se nitro-spojevi mogu odrediti općom metodom određivanja dušika u organskim spojevima prema Kjeldahlu ili redukcijom s titan(III)-kloridom uz naknadnu titraciju viška reagensa solima željeza(III)

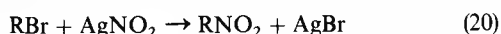


Fiziološko djelovanje. Alifatski nitro-spojevi toksične su tvari (stanični otrovi). Akutni simptomi trovanja dišnim putem jesu kašalj i iritacija sluzokože usta i očiju, malaksalost i depresija. Trovanje oralnim putem uzrokuje iritaciju probavnog trakta, bolove, grčeve i krvarenje intestinalne sluzokože. Porastom broja nitro-skupina i ugljikovih atoma u lancu nitroalkana te prisutnošću halogena pojačava se intenzitet tih simptoma. Nitroalkani se brzo eliminiraju iz organizma, dijelom respiracijom, a dijelom metabolički (cijepanjem veza između ugljika i dušika).

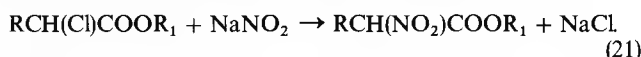
Aromatski nitro-spojevi vrlo su otrovni. Uzrokuju pretvorbu hemoglobina u methemoglobin, što pri teškom trovanju dovodi do smrti. Simptomi su trovanja povraćanje, glavobolja, grčevi, otežano disanje i cijanoza. Kronično trovanje tim spojevima dovodi do ciroze ili atrofije jetre. Neki aromatski nitro-spojevi djeluju specifično. Tako se 1,3-dinitrobenzen akumulira i dugo zadržava u masnom tkivu, a konzumiranjem alkohola oslobađa se iz masnog tkiva uz ponovnu pojavu simptoma akutnog trovanja. Posebno je otrovan nitrobenzen, koji kao tekućina lako prodire kroz kožu i akumulira se u organizmu. Aromatski nitro-spojevi metabolički se razgrađuju redukcijom nitro-skupine u amino-skupinu.

DOBIVANJE NITRO-SPOJEVA

Dobivanje alifatskih nitro-spojeva. Nitroalkani se danas dobivaju industrijski kontinuiranim nitriranjem alkana nitratnom kiselinom u plinovitoj ili tekućoj fazi (v. *Nitracija*). Primarni nitroalkani mogu se pripraviti i supstitucijom halogena, tj. reakcijom alkilbromida ili alkiljodida sa srebro-nitritom (Victor Meyerova reakcija)

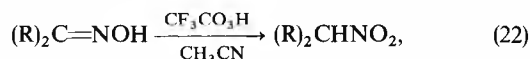


Primarni i sekundarni alkilbromidi i alkiljodidi reagiraju tako s natrij-nitritom u dimetilformamidu uz dodatak uree dajući nitroalkane. Slično reagiraju i esteri 2-halogenkarboksilnih kiselina, pa se dobivaju esteri 2-nitrokarboksilnih kiselina

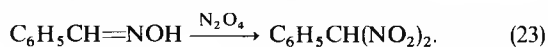


Slobodne 2-nitrokarboksilne kiseline nestabilne su i dekarboksilacijom prelaze u nitroalkane. To se njihovo svojstvo primjenjuje prilikom laboratorijske pripreme nitrometana.

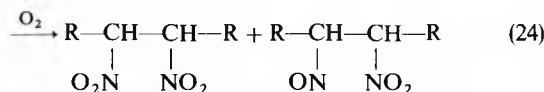
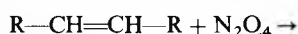
Oksidacijom tercijarnih amina kalij-permanganatom mogu se dobiti tercijarni nitro-spojevi. Oksimi se oksidiraju u nitro-spojeve peroksitrifluorocetnom kiselinom



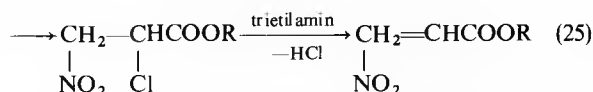
ili u dinitro-spojeve didušik-tetroksidom



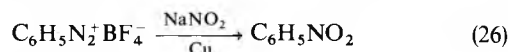
Adicijom didušik-tetroksida na alkene dobije se smjesa 1,2-dinitroalkana i 1-nitro-2-nitrozoalkana.



Adicijom nitrilklorida na dvostruku vezu nastaju kloronitro-spojevi, koji hidrodahalogeniranjem prelaze u nitroalkene.



Dobivanje aromatskih nitro-spojeva. Aromatski nitro-spojevi dobivaju se obično direktnim nitriranjem aromatskih spojeva nitratnom kiselinom ili smjesom nitratne i sulfatne kiseline (v. *Nitracija*). Od ostalih metoda pripreme primjenjuje se oksidacija anilina, anilida i aromatskih nitrozo-spojeva u nitro-spojeve pomoću peroksitrifluorocetne kiseline ($\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$), ili supstitucija diazonijeve skupine nitro-skupinom



Aromatski ugljikovodici mogu se nitrirati i uz blage reakcijske uvjete reagensima kao što su nitronij-fluoroborat ($\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$), nitrilklorid ili didušik-tetroksid u prisutnosti aluminij-triklorida.

VAŽNIJI NITRO-SPOJEVI

Među tehnički važnije *alifatske* nitro-spojeve ubrajaju se nitroalkani, klorirani nitroalkani i nitroalkoholi (tabl. 1).

Tablica 1
FIZIKALNA SVOJSTVA VAŽNIJIH ALIFATSKIH NITRO-SPOJEVA

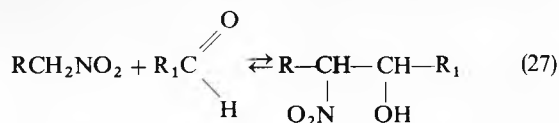
Nitro-spoj	Talište °C	Vrelište °C	Gustoća g/cm ³ (°C)	Indeks loma n _D ²⁰	Plamnište °C
Nitrometan, CH ₃ NO ₂	-28,5	101	1,130 (20)	1,3819	52,8
Nitroetan, CH ₃ CH ₂ NO ₂	-90	114	1,052 (20)	1,3919	50,0
1-nitropropan, C ₂ H ₅ CH ₂ NO ₂	-104	131	1,003 (20)	1,4016	56,6
2-nitropropan, CH ₃ CH(NO ₂)CH ₃	-91	120	0,992 (20)	1,3941	48,6
1-nitrobutan, C ₃ H ₇ CH ₂ NO ₂	-81,3	153	0,968 (25)	1,4102	
1-nitro-2-metilpropan, CH ₃ CH(CH ₃)CH ₂ NO ₂	-76,8	142	0,958 (25)	1,4064	
Tetranitrometan, C(NO ₂) ₄	13	126	1,650 (16)		
Triklornitrometan, Cl ₃ CNO ₂	-64	112	1,656 (20)	1,4607	
Trinitroklormetan, ClC(NO ₂) ₃	4,5	133	1,681 (15)		
1-klor-1-nitroetan, CH ₃ CH(Cl)NO ₂		124	1,247 (7,5)		62,7
1,1-diklor-1-nitroetan, CH ₃ C(Cl) ₂ NO ₂		122	1,413 (25)	1,441	
2-nitroetanol, HOCH ₂ CH ₂ NO ₂	-80	194			
2-nitro-2-metilpropanol-1, CH ₃ C(NO ₂)(CH ₃)CH ₂ OH	90	94			

Nitroalkani. Niži ravnolančani mononitroalkani bezbojne su tekućine, dok su viši mononitroalkani i polinitroalkani krutine niskog tališta. Nitroalkani male relativne molekulske mase dobivaju se nitriranjem u plinovitoj fazi. Kao sirovina služi propan, a nitriranjem nastaje smjesa nitrometana (25%), nitroetana (10%), 1-nitropropana (25%) i 2-nitropropana (40%). Reakcija se provodi kontinuirano u reaktoru s raspršivačima nitratne kiseline. Propan se predgrijava na otprilike 400 °C i pod tlakom od približno 1 MPa uvodi se u reaktor. Nitratna

kiselina ulazi u reaktor kroz raspršivače. Toplina reakcije nitriranja iskorištava se za isparivanje nitratne kiseline, pa u potpuno uravnoteženim okolnostima nije potrebno dovoditi ili odvoditi toplinu (adijabatski reaktor). Reakcija je vrlo brza, pa je vrijeme zadržavanja reakcijske smjese u reaktoru 0,1...5 sekundi. Reakcijska se smjesa pod tlakom kondenzira, a zatim se dušikovi oksidi i propan odjeljuju u koloni od tekućih produkata. Topljivi sporedni produkti ispiru se vodom, a u koloni za destilaciju odijele se aldehidi i ketoni niskog vrelišta. Smjesa se još jednom čisti kemijski i zatim se nitroalkani međusobno odijele višestupnim fracioniranjem. Propan se može nitrirati nitratnom kiselinom u plinovitoj fazi i uz prisutnost rastaljenog natrij-nitrata ili kalij-nitrata, koji služi kao medij za zagrijavanje reakcijske smjese i za održavanje željene temperature.

Klornitroalkani su tekućine netopljive u vodi. Dobra su otapala za mnoge organske spojeve, a posebno za polimere. Triklornitrometan (klorpikrin), Cl_3CNO_2 , snažan je suzavac, a 1,1-diklor-1-nitroetan i 1,1-bis(4-klorfenil)-2-nitropropan primjenjuju se kao insekticidi.

Nitroalkoholi bezbojne su tekućine ili krutine niskog tališta. Termički su nestabilni i zagrijavanjem iznad $100\text{ }^\circ\text{C}$ eksplozivno se raspadaju. Zbog toga se tekući tehnički nitroalkoholi ne mogu pročistiti destilacijom, pa su žute ili crvenkaste boje. Niži nitroalkoholi topljivi su u vodi. Industrijski se proizvode kondenzacijom nitroalkana i aldehida uz bazne katalizatore kao što su amini, kvarternarne amonijeve soli, anorganski hidroksidi i karbonati



To je ravnotežna reakcija, a položaj ravnoteže ovisi o strukturi nitroalkana i aldehida.

Nitroalkoholi se upotrebljavaju kao sirovine za dobivanje aminoalkohola i njihovih derivata. Neki od njih služe kao fungicidi u vodenim emulzijama boja, dok se tris(hidroksimetil)nitrometan upotrebljava kao sredstvo za umreženje acetilceluloze u alkilpoliesterima. 2-nitrobutanol-1 je dobro otapalo za većinu poliamidnih smola i acetilceluloze.

Od alicikličkih nitro-spojeva važan je nitrocikloheksan, koji služi kao sirovina za proizvodnju kaprolaktama. Dobiva se kontinuiranim nitriranjem cikloheksana nitratnom kiselinom u tekućoj fazi na temperaturi $170\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ i pri tlaku $0,2\text{--}1\text{ MPa}$.

Poznat je čitav niz aromatskih nitro-spojeva (tabl. 2), koji kao međuprodukti u industriji bojila, farmaceutskih proizvoda, plastičnih masa, eksploziva i sredstava za zaštitu bilja imaju golemu tehničku važnost.

Tablica 2

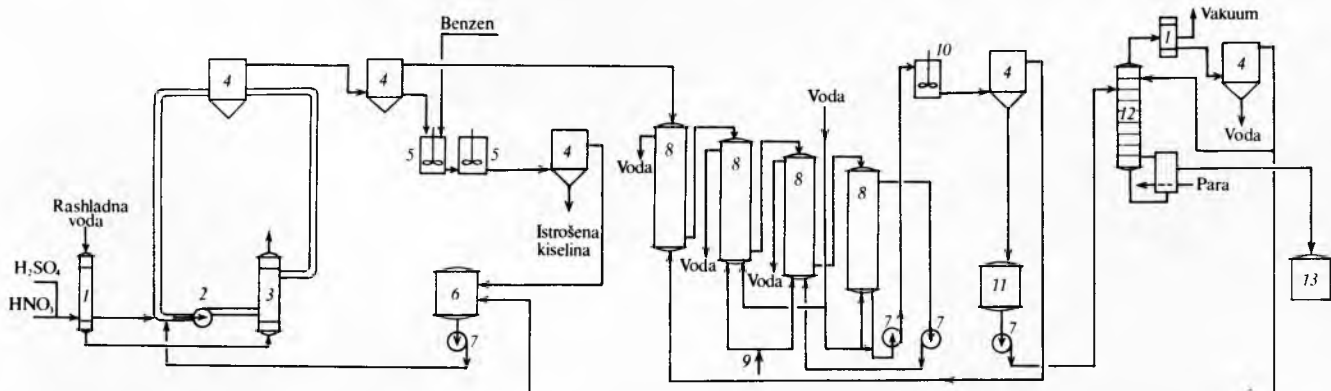
FIZIKALNA SVOJSTVA VAŽNIJIH AROMATSKIH NITRO-SPOJEVA

Nitro-spoj	Talište $^\circ\text{C}$	Vrelište $^\circ\text{C}$	Gustoća g/cm^3 ($^\circ\text{C}$)	Plamnište $^\circ\text{C}$
Nitrobenzen $C_6H_5NO_2$	5,7	211	1,163 (20)	87,8
1,3-dinitrobenzen $C_6H_4(NO_2)_2$	90	302	1,364 (90)	
2-nitrotoluen $CH_3C_6H_4NO_2$	-10	222	1,64 (15)	91
4-nitrotoluen $CH_3C_6H_4NO_2$	51,9	238	1,122 (55)	106
2,4-dinitrotoluen $CH_3C_6H_3(NO_2)_2$	71	300	1,321 (71)	
2,4,6-trinitrotoluen $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$	81		1,654	
4-nitroanilin $H_2NC_6H_4NO_2$	148	331	1,437 (15)	199
2-klornitrobenzen $ClC_6H_4NO_2$	33	246	1,349 (40)	126
4-klornitrobenzen $ClC_6H_4NO_2$	83,5	242	1,303 (85)	127
2-nitrofenol $HOC_6H_4NO_2$	45,1	214	1,294 (45)	
4-nitrofenol $HOC_6H_4NO_2$	114	216	1,310 (45)	105
2,4,6-trinitrofenol $HOC_6H_2(NO_2)_3$	122		1,767 (20)	
1-nitronaftalen $C_{10}H_7NO_2$	61	314	1,222 (61)	170

Nitrobenzen, $C_6H_5NO_2$, najjednostavniji je aromatski nitro-spoj. To je žuta, bistra tekućina karakteristična mirisa i vrlo toksična. Većina proizvedenog nitrobenzena reducira se u anilin, ali se upotrebljava i u proizvodnji drugih važnih intermedijera za pripravu bojila (npr. benzidina), te kao inhibitor korozije i polimerizacije. Velika otrovnost ograničuje upotrebu nitrobenzena kao otapala. Apsorpcijom nitrobenzena kroz kožu ili udisanjem njegovih para mogu nastati teška oštećenja u organizmu (cijanoza).

Nitrobenzen je prvi sintetizirao E. Mitscherlich 1834. godine. Proizvodnja na veliko započela je 1857. godine u željeznim reaktorima, u postrojenju za dobivanje anilina. Kako se u to doba nije proizvodila koncentrirana nitratna kiselina, nitriralo se smjesom natrijeva nitrata i sulfatne kiseline.

Danas se nitrobenzen proizvodi nitriranjem benzena smjesom nitratne i sulfatne kiseline. Prilikom šaržnog (diskontinuiranog) dobivanja nitrobenzena primjenjuju se dva postupka. U prvom se iscrpljena smjesa za nitriranje iz prethodne šarže pojačana svježom nitratnom kiselinom, stavi u reaktor, ohladi na $50\text{ }^\circ\text{C}$, a zatim se dodaje benzen iz rezervoara uz održavanje temperature od $50\text{ }^\circ\text{C}$. U drugom se postupku u nitrator prvo stavi benzen, a zatim se ispod površine benzena dodaje uz hlađenje ojačana smjesa za nitriranje iz prethodne šarže ili svježa smjesa za nitriranje (32...39% HNO_3 , 60...53% H_2SO_4 , 8% H_2O), uz omjer kiseline i benzena od 2,5:1. Smjesa kiseline dodaje se takvom brzinom da se temperatura održava između



Sl. 1. Postrojenje za kontinuirano nitriranje benzena. 1 hladilo, 2 centrifugalna crpka, 3 hladilo za reakcijsku smjesu, 4 separator, 5 ekstraktori nitrobenzena, 6 spremnik otopine nitrobenzena u benzenu, 7 crpka, 8 kolone za pranje, 9 ulaz alkalne otopine za pranje, 10 posuda za miješanje, 11 spremnik za sirovi nitrobenzen, 12 kolona za destilaciju nitrobenzena, 13 spremnik za nitrobenzen

50...55 °C, dok se na kraju ostavi da poraste na 90 °C. Nakon završene reakcije nitrobenzen se u separatoru odvoji od iskorištene smjese kiselina. Iskorištenja iznose 95...98%.

Kontinuirani se postupci danas sve više primjenjuju za nitriranje benzena. Najjednostavnije postrojenje sastoji se od nekoliko nitratora (obično tri) povezanih u seriju. U prvi reaktor ulaze iz spremnika ekvivalentne količine benzenu i smjese za nitriranje. Temperatura se uz hlađenje održava na 35...40 °C. Iz prvog nitratora reakcijska smjesa prelazi u drugi, u kojemu je temperatura 50 °C, a zatim u treći (temperatura 55...60 °C). U koloni za pranje odjeljuje se produkt od iskorištene smjese za nitriranje.

Noviji kontinuirani postupci odvijaju se prema Biazzijevom procesu. Najnovije je dostignuće kontinuiranog nitriranja benzenu upotreba cijevnog reaktora. Nitrira se u tzv. krugu za nitriranje, koji uključuje centrifugalnu crpku za transport i intenzivno miješanje reakcijske smjese, izmjenjivač topline i separator (sl. 1). Postupa se tako da se benzen i smjesa za nitriranje (uz 7%-tni višak nitratske kiseline s obzirom na benzen) tjeraju crpkom krugom za nitriranje kroz izmjenjivač topline (hladilo). Jedan dio reakcijske smjese odlazi u separator, u kojem se nitrobenzen odjeljuje od iskorištene smjese za nitriranje, dok ostatak reakcijske smjese ostaje u kružnom toku. Svježi benzen služi prije ulaska u proces kao sredstvo za ekstrakciju nitrobenzena zaostalog u iscrpljenoj smjesi za nitriranje.

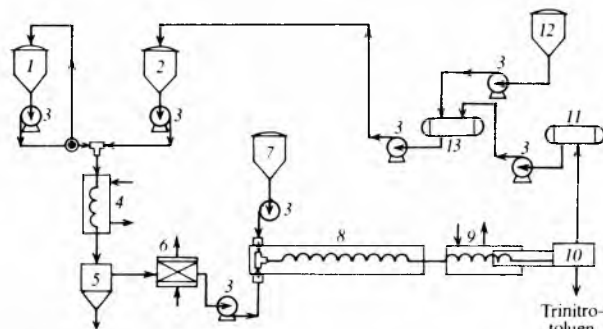
1,3-dinitrobenzen, $C_6H_4(NO_2)_2$, žuta je krutina koja se dobiva nitriranjem nitrobenzena smjesom za nitriranje (33% HNO_3 i 67% H_2SO_4), najprije na temperaturi 25...40 °C, a zatim na 90 °C. Pri tom se dobije smjesa izomera dinitrobenzena (omjer izomera meta, orto i para iznosi približno 85%:13%:2%), koja se obrađuje otopinom natrij-sulfita. Izomeri 1,2- i 1,4-dinitrobenzen prelaze u sulfonate topljive u vodi, a dobiveni 1,3-dinitrobenzen nakon pranja i sušenja sadrži svega 1% primjesa (taliste 88...89 °C). Odjeljivanje izomera može se provesti i nakon njihove redukcije u amine. 1,3-dinitrobenzen upotrebljava se kao intermedijer u proizvodnji 1,3-diaminobenzena, 3-nitroanilina, *N,N'*-difetil-1,3-diaminobenzena i *N*-(3-aminofenil)glicina. Osim toga, služi i kao dodatak eksplozivima, te u manjem opsegu kao sredstvo za vulkanizaciju, kao inhibitor polimerizacije i korozije, te kao herbicid i fungicid.

Mononitrotoluen, $CH_3C_6H_4NO_2$, dobiva se nitriranjem toluena smjesom za nitriranje na temperaturi 40 °C. Bez obzira da li se radi o šaržnom ili o kontinuiranom procesu, o uvođenju jedne ili više nitro-skupina u molekulu toluena, u prvoj se fazi dobiva mononitrotoluen, odnosno smjesa od približno 63% *o*-izomera, 33...34% *p*-izomera i 3...4% *m*-izomera mononitrotoluena. Kao sredstvo za nitriranje upotrebljava se smjesa za nitriranje ili iskorištena smjesa za nitriranje odijeljena nakon priprave dinitrotoluena, pojačana dodatkom nitratske kiseline. Dobivena smjesa izomernih nitrotoluena služi za dobivanje dinitrotoluena. Čisti mononitrotolueni mogu se dobiti destilacijom uz sniženi tlak, pri čemu se prvo odvoji 2-nitrotoluen, a zatim 3-nitrotoluen. Iz ostatka destilacije kristalizira 4-nitrotoluen. Nitrotolueni se upotrebljavaju za dobivanje bojila, a služe i kao intermedijeri u proizvodnji trinitrotoluena i drugih srodnih spojeva.

Dinitrotolueni, $CH_3C_6H_3(NO_2)_2$, pripravlja se nitriranjem toluena ili mononitrotoluena smjesom za nitriranje. Već prema polaznom reagensu dobivaju se i različite smjese izomernih dinitrotoluena. I ti se spojevi upotrebljavaju kao intermedijeri u proizvodnji bojila, ali prvenstveno za dobivanje trinitrotoluena.

2,4,6-trinitrotoluen, $CH_3C_6H_2(NO_2)_3$, poznat je pod nazivima trotil i TNT, jedan je od najvažnijih eksploziva za privrednu i vojnu upotrebu. Njegova svojstva, proizvodnja i upotreba opisani su u članku *Eksplozivi*, TE 3, str. 531. Osim opisanog načina proizvodnje u tri stupnja, trinitrotoluen se danas proizvodi i nitriranjem toluena u cijevnim reaktorima (sl. 2). Toluenu i smjesa za nitriranje (približno 14% HNO_3 , 82% H_2SO_4 i 4% H_2O) miješaju se i u turbulentnoj struji prolaze kroz cijevni reaktor. Reakcijska smjesa, koja sadrži mononitrotoluen, odlazi u separator, u kojemu se odjeljuje iscrpljena smjesa za nitrira-

ranje. Nitrotoluen se zatim miješa s bezvodnom smjesom za nitriranje (98%-tna HNO_3 i 20%-tni oleum) i prolazi kroz sljedeći cijevni reaktor i ponovno kroz separator. Dobiveni trinitrotoluen kontinuirano se pere vodom u nekoliko aparata za pranje, opskrbljenih dinamičkim separatorima, zatim otopinom natrij-sulfita i ponovno vodom zagrijanom na 85 °C. Oprani produkt se kao vodena emulzija ili talina suši zagrijavanjem parom i propuhivanjem toplim zrakom.

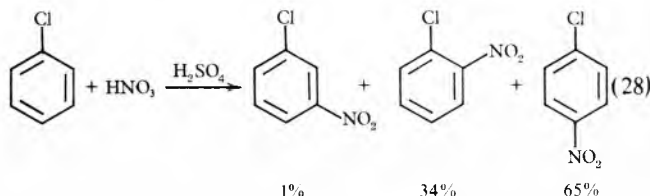


Sl. 2. Shema postrojenja za kontinuiranu proizvodnju trinitrotoluena u cijevnim reaktorima. 1 spremnik za toluen, 2 spremnik za ojačanu smjesu za nitriranje, 3 crpka, 4 cijevni reaktor, 5 separator, 6 izmjenjivač topline, 7 spremnik za bezvodnu smjesu za nitriranje, 8 cijevni reaktor, 9 hladilo, 10 separator, 11 spremnik za iscrpljenu kiselinu, 12 spremnik za svježu nitratsku kiselinu, 13 spremnik za ojačanu kiselinu

4-nitroanilin, $H_2NC_6H_4NO_2$, žuta je krutina. Industrijski se dobiva aminiranjem 4-klornitrobenzena amonijakom na temperaturi 175 °C i povišenom tlaku u šaržnom ili kontinuiranom postupku. Upotrebljava se za proizvodnju azo-bojila i *p*-fenilendiamina.

Nitrobenzojeva kiselina, $HOOC_6H_4NO_2$. Od tri izomera nitrobenzojeve kiseline najviše se proizvodi 4-nitro-izomer, koji se upotrebljava kao sirovina za dobivanje 4-aminobenzojeve kiseline i *N*-alkil-4-nitrobenzamida, kontaktnog insekticida. 4-nitrobenzojeva kiselina tehnički se proizvodi oksidacijom 4-nitrotoluena 15%-tnom nitratskom kiselinom na temperaturi 170 °C.

Klornitrobenzeni važni su intermedijeri u proizvodnji azo-bojila i sumpornih bojila, fungicida, konzervansa i farmaceutskih proizvoda. Monoklornitrobenzeni proizvode se nitriranjem klorbenzena smjesom za nitriranje (35% HNO_3 , 53% H_2SO_4 i 12% H_2O) na temperaturi 40...70 °C.



Iz smjese izomera hlađenjem kristalizira 4-klornitrobenzen, a destilacijom tekućeg dijela dobije se 2-klornitrobenzen. Od diklornitrobenzena industrijski se proizvode 3,4-diklornitrobenzen i 2,5-diklornitrobenzen, koji služe kao sirovine za sintezu bojila.

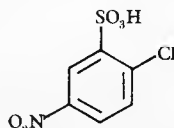
Mononitrofenoli. Tehnički su važni 2-nitrofenol i 4-nitrofenol, koji se dobivaju hidrolizom odgovarajućih klornitrobenzena vodenom otopinom natrij-hidroksida ili karbonata. Oba su izomera krutine netopljive u vodi, a lako topljive u eteru, etanolu i benzenu. 4-nitrofenol se upotrebljava kao međuprodukt u sintezi azo-bojila te kao sirovina za dobivanje 4-aminofenola i paratona.

2,4,6-trinitrofenol, pikrinska kiselina, $HOC_6H_2(NO_2)_3$, svijetložuta je krutina slabo topljiva u vodi i etanolu, a dobro u benzenu. S proteinima daje žuto obojene spojeve, pa se od 1849. godine upotrebljava za bojenje svile. Kao eksploziv počeo se upotrebljavati 1885. godine i bio je glavni vojni eksploziv sve do pronalaska trinitrotoluena. U laboratorijskom radu služi

za određivanje organskih baza, s kojima daje lijepo kristalizirane soli, pikrate. Dobiva se nitriranjem klorbenzena, pri čemu nastaje 1-klor-2,4-dinitrobenzen, koji se hidrolizom prevede u 2,4-dinitrofenol i konačno ponovnim nitriranjem smjesom za nitriranje u 2,4,6-trinitrofenol.

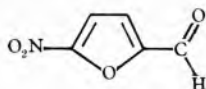
Nitronaftaleni. Nitriranjem naftalena dobiva se smjesa od dva mononitro-, dva dinitro-, četiri trinitro- i tri tetranitro-derivata. Industrijski se u velikim količinama proizvodi 1-nitronaftalen kao intermedijer za dobivanje 1-aminonaftalena. To je kristalna supstancija koja se otapa u većini organskih otapala, a upotrebljava se u proizvodnji bojila i kao sastojak nekih eksploziva.

Nitrobenzensulfonske kiseline (i nitrotoluensulfonske kiseline) i njihovi derivati služe u prvom redu kao međuprodukti u proizvodnji bojila i u farmaceutskoj industriji. 6-klor-3-nitrobenzensulfonska kiselina,



čvrsta je supstancija koja iz vode kristalizira sa dvije molekule vode. Lako je topljiva u alkoholu i u octenoj kiselini. Zagrijavanjem na temperaturu $>200^\circ\text{C}$ eksplozivno se raspada. Industrijski se proizvodi u velikim količinama. Klorbenzen se prvo sulfonira 100%-tnom sulfatnom kiselinom, a zatim se u reakcijsku smjesu dodaje nitratna kiselina i nitrira. 6-klor-3-nitrobenzensulfonska kiselina važan je intermedijer u proizvodnji bojila.

Nitrofurani. Industrijski je važan 5-nitrofurural,



koji služi kao intermedijer u proizvodnji supstancija s bakteriocidnim djelovanjem. Dobiva se nitriranjem furfurala smjesom nitratne kiseline i anhidrida octene kiseline na temperaturi 25°C . Nakon završene reakcije u reaktor se dodaje voda i trinitrij-fosfat, a hlađenjem kristalizira 5-nitrofururaldiacetat.

LIT.: C. R. Noller, Kemija organskih spojeva. Tehnička knjiga, Zagreb 1967. — Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13. Interscience Publishers, New York 1967. — Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band X/1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971. — Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 17. Verlag Chemie, Weinheim 1979.

M. V. Proštenik

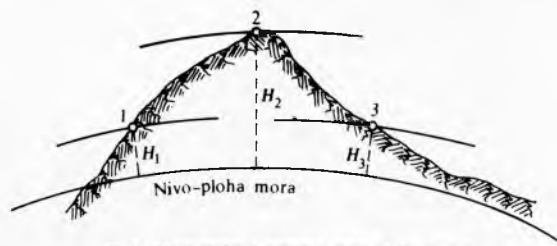
NIVELMAN, postupak kojim se određuju visine točaka na Zemlji s obzirom na plohu mora (nulta ploha, referentna ploha, razinska ili nivo-ploha mora) i tako određuju visinski odnosi na Zemljinoj površini. Pomoću nivelmana izrađuje se visinska osnova za područje države. Na tu se osnovu vezuju sve ostale visinske izmjere i prikazuju visinski odnosi na kartama različitih mjerila. Nivelman je podloga za projektiranje i gradnju naselja i svih građevina, pomoću njega određuju se slijeganja zemljišta i građevina, a služi i pri znanstvenim istraživanjima.

Nivo-ploha je ploha na kojoj je pravac sile teže okomit u svakoj točki; potencijal sile teže u svim je točkama konstantan (v. *Gravitacija*, TE 6, str. 260 i v. *Gravimetrija*, TE 6, str. 254). Nivo-ploha može se postaviti u svakoj točki na Zemlji. Nivo-plohe nisu paralelne ni međusobno ni s nivo-plohom mora. Neparalelnost nulte nivo-plohe i ostalih nivo-ploha, koje se zamišljaju kroz točke na Zemljinoj površini, veoma je malena, pa se nivo-plohe po geometrijskom obliku približavaju kugli. Prema toj pretpostavci može se prihvatiti da Zemlja ima oblik kugle i da su nivo-plohe međusobno paralelne. Rezultati, koji se na osnovi takvih pretpostavki dobivaju niveliranjem, nisu

teoretski potpuno ispravni, ali korekcije koje bi trebalo provesti toliko su malene (manje od pogrešaka mjerenja) da se gotovo za sve praktičke nivelmanske radove mogu zanemariti. Izuzetak je nivelman visoke točnosti i precizni nivelman.

Nivo-ploha mora zamišljena je ploha srednje razine mora produžene ispod kontinenata. Srednja razina mora jest nivo-ploha koja se dobiva na temelju višegodišnjih mjerenja morske razine. To je nulta razina od koje se određuju apsolutne visine.

Apsolutna visina H neke točke na Zemljinoj površini vertikalna je udaljenost te točke od srednje razine mora (sl. 1).



Sl. 1. Nivo-plohe i srednja nivo-ploha mora

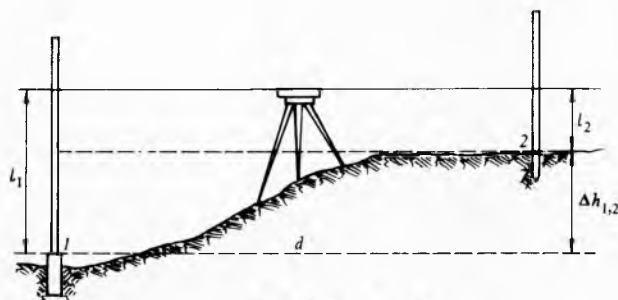
Relativna visina $\Delta H, \Delta h$ neke točke vertikalna je udaljenost njezina horizonta od horizonta polazne točke. To je visinska razlika između dvije točke na Zemljinoj površini (sl. 2). Ako se želi odrediti relativna visina točke 1 u odnosu na točku 2, postave se na obje točke nivelmanske letve a između njih nivelir. Na letvi postavljenoj u točki 1 očita se visina l_1 , a na letvi u točki 2 visina l_2 . Tada je relativna visinska razlika

$$\Delta h_{1,2} = l_1 - l_2. \quad (1)$$

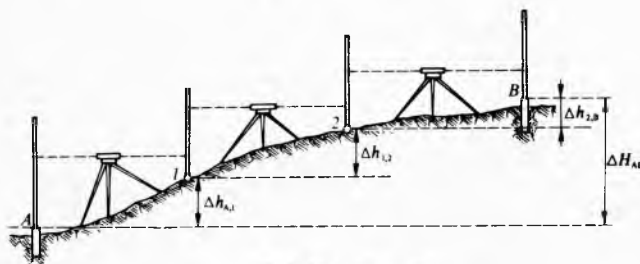
Ako je zadana apsolutna visina točke 1 (H_1), apsolutna je visina točke 2

$$H_2 = H_1 + \Delta h_{1,2}. \quad (2)$$

Iz toga slijedi da je za računanje visina (kota) niza točaka potrebno prethodno izmjeriti visinske razlike između tih točaka.



Sl. 2. Relativne visine



Sl. 3. Visinske razlike

Kad se visinska razlika dviju točaka (A, B) ne može neposredno izmjeriti niveliranjem iz jednog stajališta (velika visinska razlika, prevelika udaljenost točaka, prevelika udaljenost letve od nivelira), ona se izračuna zbrajanjem relativnih visina (sl. 3):

$$\Delta H_{A,B} = \Delta h_{A,1} + \Delta h_{1,2} + \Delta h_{2,B} = \Sigma \Delta h. \quad (3)$$

Kad se očitava niveliranjem između postavljenih letava, očitavanje unazad (vizura natrag) označuje se sa Z a očitavanje prema