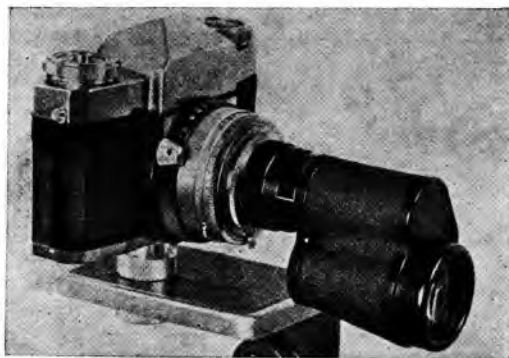


dio spomenimo samo još goniometar, spektrometar, refraktometar, interferometar, polarimetar. O njima će biti govora na drugim mjestima u ovoj enciklopediji.

Durbin kao dodatak objektivu

Durbin kao dodatak objektivu primjenjuje se najviše u fotografiji i kinematografiji. Stavljanjem durbina pred objektiv fotoaparata ili projektor povećava se žarišna daljina objektiva za faktor povećanja durbina, a povećanjem žarišne daljine povećava se i veličina slike (sl. 33). Specijalna svrha durbina kao dodatka objektivu u fotografiji malog formata i kinematografiji za uski film je povećanje ili smanjenje žarišne daljine objektiva. Durbini za tu svrhu holandskog su tipa. Ovakvi dodaci



Sl. 33. Fotoaparat malog formata s durbinom 8 × 30 kao dodatkom

povećavaju žarišnu daljinu fotoobjektiva do 1,7×, a kinoobjektiva do 2×, ili je smanjuju do 0,8, odnosno 0,5 od vrijednosti bez dodatka.

U posljednje vrijeme postoje i specijalni durbini kao dodaci, primijenjeni u kinotehnici, koji omogućuju (najčešće primjenom cilindričnih leća) različita povećanja u dva međusobno okomita presjeka (*anamorfozi*). Ako se snima s objektivom uz takav dodatak, slika je oštra ali je u jednom smjeru deformirana. Ako se projicira film sa isto takvim objektivom, dobiva se normalna slika na širokom zastoru (*anamorfotsko preslikavanje*).

V. Fotografija, Kinematografija.

LIT.: M. v. Rohr, Die binokularen Instrumente, Berlin 1920. — L. Bell, The telescope, New York 1922. — A. Gleichen, Die Theorie der modernen optischen Instrumente, Stuttgart 1923. — O. Eppenstein, Grundzüge der Theorie der optischen Instrumente nach Abbe, Leipzig 1924. — M. v. Rohr, Die optischen Instrumente, Berlin 1930. — A. Danjon, A. Conder, Lunettes et télescopes, Paris 1935. — G. F. Савосеев, Методы расчета оптических систем, Ленинград-Москва 1937. — L. Martinelli, Il progetto degli strumenti ottici, Firenze 1943. — D. H. Jacobs, Fundamentals of optical engineering, New York 1943. — C. Z. Dimitroff, J. G. Baker, Telescopes and accessories, 1945. — C. A. Boutry, Optique instrumentale, Paris 1946. — Д. Д. Максудов, Астрономическая оптика, Москва-Ленинград 1946. — T. Henson, Binocular telescopes and telescopic sights, New York 1955. — A. König, H. Köhler, Die Fernrohre und Entfernungsmesser, Berlin 1959.

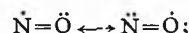
D. Benčić

DUŠIK (AZOT), nitrogen (nitrogenium, N, at. br. 7, at. tež. 14,0067), kemijski element, prvi u petoj grupi periodnog sistema. Prirodni je dušik smjesa dvaju stabilnih izotopa: ^{14}N (99,634%) i ^{15}N (0,366%). Različnim nuklearnim reakcijama dobiveni su radioaktivni izotopi dušika s masenim brojevima 12, 13, 16 i 17, s vremenima raspolovljenja 0,125 s, 9,93 min, 7,4 s i 4,14 s.

Od ostalih elemenata iste grupe periodnog sistema dušik se razlikuje po tome što valencijska ljuska njegova atoma sadrži svega četiri orbitale (jednu s i tri p), te mu je stoga maksimalna kovalencija 4, nadalje po tome što često stvara dvostruke veze pomoću svojih p-orbitala, i, konačno, po tome što mu je koordinacijski broj ograničen steričkim faktorima zbog malih dimenzija njegova atoma (zbog toga ne postoji, npr., o-dušična kiselina H_3NO_4).

Elektronska konfiguracija atoma dušika u osnovnom je stanju $1s^2 2s^2 2p^3$, pa dušik u svojim spojevima ispoljuje sva oksidacijska stanja od +5 do -3, a najčešće stanja +5, +3 i -3, tj. najčešće je trovalentan i peterovalentan. U tabl. 1 navedeni su primjeri spojeva u svim oksidacijskim stanjima. Dušik tvori i kompleksne spojeve velike postojanosti (npr. NH_4^+) i može u spojevima

biti vezan za druge atome dvostrukim vezama (npr. u NO) i semipolarnim vezama (npr. u aminoksidima $\text{R}_4\text{N}^+\text{O}^-$). Kod spojeva sa višestrukim vezama moguća je mezomerija, npr.



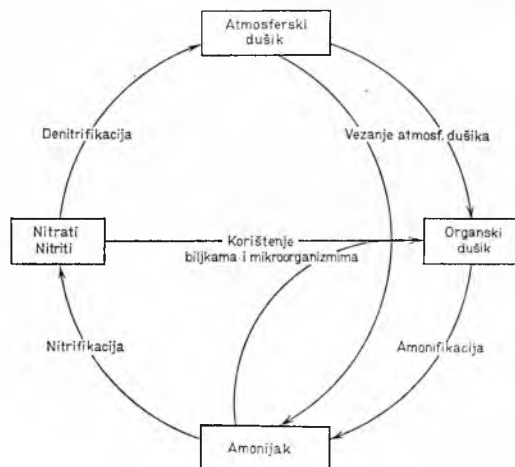
semipolarna veza aminoksida prikazana je formulom $\text{R}_4\text{N}^+-\ddot{\text{O}}^-$.

Tablica 1
OKSIDACIJSKA STANJA DUŠIKA

Oksidacijsko stanje	Primjeri
+5	N_2O_5 , HNO_3 , nitrati, NO_3X
+4	N_2O_4 , N_2O , NO_2
+3	N_2O_3 , HNO_2 , nitriti, NOX , NX_3
+2	NO , Na_2NO_3 , nitrohidrosilamati
+1	N_2O , $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, hiponitriti
0	N_2
- $\frac{1}{2}$	HN_3 , azidi
-1	NH_2OH , hidroksilamonijum-soli
-2	N_2H_4 , hidrazinijum-soli, hidrazidi
-3	NH_3 , amonijum-soli, amidi, imidi, nitridi

U elementarnom stanju dušik je glavni sastojak Zemljine atmosfere (78% po volumenu u suhom zraku); u vezanom stanju sastojak je bjelancjevina i mnogih drugih organskih spojeva; najvažniji mineral koji sadrži dušik je natrijum-nitrat, čilska salitra, koji se u velikim količinama nalazi u sušnim sjevernim oblastima Čilea.

Između vezanog dušika u tlu i elementarnog dušika u atmosferi postoji stalna kružna izmjena (ciklus dušika), kako je to shematski prikazano u sl. 1.



Sl. 1. Ciklus dušika u prirodi

Električnim djelovanjem munje, biološkim djelovanjem mikroorganizama u tlu i industrijskom djelatnošću čovjeka, elementarni atmosferski dušik veže se u spojeve koji dospjevaju u tlo, ukoliko se u njemu samom ne stvaraju, otopljeni u kapima kiše i u obliku umjetnih dušičnih gnojiva. Anabolizmom mikroorganizama i biljki iz elementarnog dušika i anorganskih spojeva dušika nastaju organski spojevi (npr. bjelancjevina) koji, dospjevši kroz hranu u organizam životinja i čovjeka, služe i za izgradnju animalnih bjelancjevina. Kad mrtvi biljni i životinjski organizmi, i produkti biološke razgradnje unutar živih, gnijuju i trunu u zemlji, uslijed djelovanja mikroorganizama organski spojevi dušika razgrađuju se najprije na aminospojeve i na kraju na amonijak. Tim spojevima biljke opet mogu da se koriste kao hranom; neke specifične bakterije pri tom oksidiraju amonijak, odn. amonijumne soli, u nitrite, a druge dalje oksidiraju nitrite u nitrate (*nitrifikacija*), stvarajući tako u tlu spojeve koje biljka po pravilu lakše asimilira. U tlu se pod djelovanjem određenih mikroorganizama zbiva i nitrifikaciji suprotan proces, *denitrifikacija*, pretvaranje nitrata i nitrita u elementarni dušik. Sadržaj dušika u atmosferi rezultat je uspostavljanja dinamičke ravnoteže između količina dušika koje atmosferi oduzimaju jedni od gore navedenih procesa i količina koje drugi procesi atmosferi vraćaju.

ELEMENTARNI DUŠIK

Elementarni dušik je u običnim okolnostima plin sastavljen od dvoatomnih molekula, kojima se elektronska formula obično piše $\text{N}::\text{N}::$, tj. s trostrukom kovalentnom vezom. U atmosferi 100 km iznad površine Zemlje molekule dušika počinju da disociraju u atome pod utjecajem ultravioletnog zračenja; iznad 250 km od Zemljine površine ta disocijacija je potpuna, te se u visokim

slojevima atmosfere dušik nalazi u atomskom stanju. U spektru polarne svjetlosti nalaze se redovito osim linija molekularnog dušika N_2 i linije dušikova iona N_2^+ .

Dušik su otkrili, nezavisno jedan od drugoga, oko 1770 C. W. Scheele i J. Priestley, a 1772 D. Rutherford. A. L. Lavoisier je prvi shvatio da je dušik elementarna tvar i dao mu ime *azote* (grč. *ἀστος*, *azōstos* zotikos životan) jer ne podržava gorenje i životinje se u njemu guše. To ime on je zadržao do danas u francuskom i nekim drugim jezicima, npr. talijanskom (azoto), španskom (ázo) i ruskom (азот), a njegov korijen nalazi se u mnogim imenima dušičnih spojeva, npr. azidi, azini, azoli, hidrazoni, azobenzen. I u nas se ime azot upotrebljava prema beogradskoj kemijskoj nomenklaturi. Ime *nitrogen*, lat. nitrogenium, koje se upotrebljava u engleskom jeziku i u jedinstvenoj jugoslavenskoj kemijskoj nomenklaturi nedavno usvojenoj od Unije kemijskih društava Jugoslavije, predložio je Chaptal; ono znači: *koji tvori* (grč. *γενής* *genes*) *salitru* (grč. *νίτρον* *nitron*). I iz korijena ovog imena tvore se imena nekih dušičnih spojeva u svim nomenklaturama, npr. nitridi, nitriti, nitrosposjevi. Ime *dušik* zagrebačke nomenklature (čeh. *dušik*) prijevod je njemačkog imena *Stickstoff* — *tvar koja guši*.

Fizička i kemijska svojstva molekularnog dušika. Pod standardnim okolnostima dušik je bezbojan plin gustoće 1,25046 kg/m³, iz čega slijedi da mu je molekula dvoatomna. Interatomne sile u toj molekuli vrlo su velike, kako proizlazi iz uporedenja razmaka među atomima, 1,095 Å, s dvostrukim kovalentnim radijusom dušika za jednostruku vezu ($2 \times 0,74 \text{ Å} = 1,48 \text{ Å}$). Energija disocijacije je 170 275 kcal/mol na 0 °K; i na vrlo visokim temperaturama disocijacija je pod običnim pritiskom neznatna. Budući da je molekula dušika i vrlo stabilna i vrlo simetrična, međumolekularne su sile u njemu male. Odstupanja od idealnog ponašanja mala su pod običnim pritiskom, ali postaju znatna pod visokim pritiscima; npr. na 0 °C vrijednost umnoška pV za dušik je pod 1000 atm više nego dva puta veća od vrijednosti pod 1 atm.

Srednji molarni toplinski kapacitet dušika između 300 i 2500 °K iznosi $C_p = 6,76 + 0,000 606 T + 0,000 000 13 T^2$, tj. specifična toplina dušika na 20 °C iznosi 0,3053 kcal/kg °C.

Pod pritiskom od 1 atm plinoviti dušik kondenzira se u tekućinu na -195,78 °C, na -209,96 °C prelazi u čvrsto stanje, heksagonalnu β -modifikaciju, koja na -237,48 °C prelazi u kubnu α -modifikaciju. Kritična je temperatura dušika 126,26 °C, kritični pritisak 33,54 atm, toplina isparavanja 1332,9 cal/mol, toplina taljenja 172,3 cal/mol.

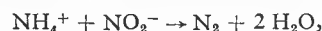
Pod standardnim okolnostima otapa se 0,023 volumnih dijelova dušika u jednom volumnom dijelu vode. U nekim organskim otapalima slabo je topljiv, npr. u kloroformu i nitrobenzenu, u drugima nešto bolje, npr. u benzenu, etilalkoholu i octenoj kiselini. U mnogim rastaljenim metalima otapa se dajući nitride.

Mada je dušik poslije fluora i kisika najnegativniji element, molekularni je dušik na običnoj temperaturi kemijski prilično inerten prema većini tvari, što se pripisuje jakoj trostrukoj vezi u njegovoj molekuli. Na visokoj temperaturi razmjerno lako stupa u niz reakcija, npr. reagira s volframom, kromom, silicijumom, titanom, aluminijumom, borom, berilijumom, magnezijumom, barijumom, stroncijumom, kalcijumom i litijumom (ali ne s drugim alkalnim metalima) uz postanak nitrida, s acetenom uz postanak cijanovodika, s kalcijum-karbidom dajući kalcijum-cijanamid, itd. S kisikom i na temperaturi električnog luka daje razmjerno male količine oksida NO; prema vodiku ima, teorijski, na običnoj temperaturi velik afinitet, ali reakcija između dušika i vodika ima tek na povišenoj temperaturi mjerljivu brzinu.

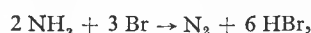
Kad se dušik izvrzne tamnom električnom pražnjenju, on prelazi u aktivno stanje, iz kojeg se nakon prekida pražnjenja vraća u normalno stanje uz emisiju intenzivnog zlatnožutog svjetla, koja emisija može trajati i do 6 sati. Tako aktivirani dušik vrlo je reaktivan; na običnoj temperaturi reagira npr. s fosforom, sumporom i živom. Prema jednim autorima ta je reaktivnost posljedica nadraženog stanja molekula dušika, prema drugima treba je pripisati prisutnosti atoma dušika u smjesi.

Proizvodnja dušika. Dušik se dobiva bilo izdvajanjem iz zraka ili rastvaranjem dušičnih spojeva. Izbor metode dobivanja zavisi od toga kolike su količine dušika potrebne i koje čistoće on mora biti. Dušik velike čistoće proizvodi se industrijski i u najvećim potrebnim količinama rektifikacijom tekućeg zraka (v. *Kisik*). Sadržaj kisika u tako dobivenom dušiku može se, po potrebi, svesti na manje od 5 cm³ u 1 m³, sadržaj argona i drugih plemenitih plinova (kojih u zraku ima oko 1%) također na nekoliko kubnih centimetara na kubni metar. Male količine dušika od kojeg se ne traži najveća čistoća mogu se proizvoditi disocija-

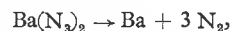
cijom amonijaka; u tzv. disocijatorima uz upotrebu katalizatora na temperaturi od 500–600 °C dobiva se smjesa dušika i vodika, iz koje se može dušik izdvojiti hlađenjem ili vodik ukloniti spaljivanjem. Za proizvodnju srednje velikih količina dušika koji ne mora biti čist upotrebljavaju se tzv. generatori inertnog plina. U njima ugljikovodično gorivo reagira sa zrakom i/ili s vodenom parom. Dobiva se smjesa dušika, vodika i ugljičnih oksida, u kojoj se sadržaj dušika može povećati sušenjem, pranjem i kemijskom obradom. Spaljivanjem ugljik-monoksida i vodika te pomnim sušenjem i pranjem može se postići čistoća i do 99,99% N_2 (100 cm³ stranih plinova u 1 m³). Dušik koji sadrži ~1% argona i tragove drugih plemenitih plinova dobiva se uklanjanjem kisika, ugljik-dioksida i vodene pare iz atmosferskog zraka pogodnim kemijskim reagensima. Kisik se iz zraka može ukloniti vrućim metalima, hidrazinom ili metalnim helatima, također molekularnim sitima. U malim količinama (npr. laboratorijski) može se dušik dobiti nizom reakcija, npr. miješanjem toplih zasićenih otopina natrijum-nitrita i amonijum-klorida ili -sulfata:



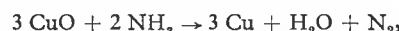
oksidacijom amonijaka bromnom vodom ili amonijumnih soli dikromatom, ozonom, fluorom, mangan-dioksidom:



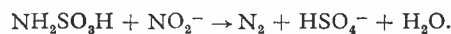
termičkim rastvaranjem suhog natrijum- ili barijum-azida (da je spektroskopski čisti dušik):



oksidacijom amonijaka vrućim metalnim oksidima:



reakcijom između sulfaminske kiseline (ili karbamida) i nitrit-iona:



O proizvodnji sintezne smjese dušika i vodika za proizvodnju amonijaka v. dalje Amonijak.

Potencijalna metoda razdvajanja zraka na dušik i kisik jest selektivna difuzija kroz tanke membrane od organskih polimera. Permeabilnost tih membrana dvaput je veća za kisik nego za dušik, pa na osnovu toga postoji teorijski mogućnost da se ta dva plina razdvoje.

Primjena elementarnog dušika. Potrošači malih količina dušika kupuju ga u čeličnim bocama uobičajenim za transport komprimiranih plinova ako ga troše povremeno, a u bocama u tekućem stanju ako ga troše kontinuirano. Srednje količine nabavljaju se u tekućem stanju u cisternama ili iz nekog obližnjeg postrojenja za razlaganje zraka izravno cijevnim vodovima. Veliki potrošači dušika najčešće imaju vlastita postrojenja za njegovu proizvodnju.

Kudikamo najveće količine dušika — istina, ne sasvim čistog — troše se u sintezi amonijaka (v. dalje). Za proizvodnju kalcijum-cijanamida (»dušičnog vapna«) upotrebljava se dušik sa najmanje 99,5% N_2 .

Razmjerno čist dušik proizvodi se u velikim količinama po relativno niskoj cijeni. Stoga se u industriji dušik mnogo upotrebljava kao inertan plin za zaštitu od pristupa kisika i/ili vlage i kao inertan nosilac ili razrjeđivač reaktivnih plinova. Tako se upotrebljava u kemijskoj industriji kao zaštitni plin u operacijama sa zapaljivim plinovima i tekućinama ili pri izradi proizvoda osjetljivih prema oksidaciji. Značajni procesi takve vrste su naročito mnoge polimerizacije, npr. proizvodnja polipropilena, poliamida, uretana, polistirena, akrilnih smola itd. Kao razrjeđivač kojim se regulira brzina reakcije dušik se u kemijskoj industriji upotrebljava npr. u procesima sinteze s pomoću acetilena i pri spaljivanju ugljika kisikom u regeneraciji katalizatora u industriji nafte. U industriji nafte dušik se upotrebljava i u drugim procesima, npr. pri dobivanju voskova iz nafte i pri njihovoj rafinaciji, u spremištima naftnih proizvoda i kao zaštitni plin koji sprečava stvaranje eksplozivnih plinskih smjesa i zaštićuje proizvode od osmoljavanja uslijed djelovanja kisika. U prehrambenoj industriji dušik se široko primjenjuje za sprečavanje oksidativnog kvarenja. Dušik također sprečava rast plijesni i zagađivanje insektima. Zato

je vrlo dug spisak prehrambenih proizvoda koji se štite dušikom kako za vrijeme proizvodnje tako i kasnije, sve do potrošnje. Zaštita lisnatog povrća i sličnih proizvoda smjesom dušika i ugljik-dioksida sprečava promjenu boje, rast plijesni i djelovanje bakterija. Ako se meso prije pakovanja u plastične folije izloži struji suhog dušika koji sadrži male količine ugljičnih oksida, ono kroz dugo vrijeme zadrži prirodnu boju.

U metalurgiji dušik služi kao zaštitni plin u termičkoj obradi nekih čelika, a u proizvodnji dioda i tranzistora kao nosilac elemenata koji se uvode u kristale germanijuma u vrlo malim količinama.

Tekući dušik upotrebljava se npr. pri konzerviranju namirnica smrzavanjem, kao rashladno sredstvo općenito i pri mljevenju organskih produkata u smrznutom stanju.

AMONIJAK

Poznato je pet spojeva dušika i vodika: amonijak NH_3 , hidrazin N_2H_4 , dušikovodična kiselina HN_3 , amonijum-azid NH_4N_3 i hidrazinijum-azid $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$. Amonijak je među njima daleko najvažniji.

Amonijak, NH_3 , bezbojan je plin oštra karakteristična vonja koji je tako intenzivan da se prisutnost amonijaka u zraku može utvrditi njuhom već pri koncentraciji 0,04 g/m³. Amonijak nagriza oči i sluznice i djeluje otrovno na ljudski organizam; bez opasnosti mogu se podnositi koncentracije do 0,18 g/m³, koncentracije od 1,5 do 2,5 g/m³ izazivaju oboljenja opasna za život ako im je organizam izložen više od 30 min.

U prirodi amonijak se nalazi gotovo isključivo u obliku soli, i to pretežno amonijum-hidrogenkarbonata, -nitrita, -nitrata, -sulfida, -klorida i -sulfata. Nastaje pri raspadu organske materije i pri vulkanskoj djelatnosti. U atmosferi gusto naseljenih i industrijskih predjela često se nalaze male količine amonijaka u obliku amonijumskih soli, također u vodi rijeka, jezera i mora, kamo dospijeva izlučivanjem iz tla.

Naziv «amonijak» vuče porijeklo od imena egipatskog boga Amona Ra. Njemu je bila posvećena oaza u kojoj su Egipćani proizvodili amonijum-klorid destilacijom devinih izmetina, pa su stoga Grci tu sol zvali *ἀμμωνιακόν* ammoniakon, a Rimljani *sal ammoniacum*. Plinoviti amonijak otkrio je Priestley 1754; njegov je sastav dokazao W. Henry 1809.

Budući da predstavlja sirovinu za brojne kemijske produkte, naročito gnojiva i eksplozive, amonijak se danas proizvodi u golemim količinama (u kemijskoj industriji jedino je sumpornoj kiselini proizvodnja veća) i to najvećim dijelom sintetski, vezanjem atmosferskog dušika. Manje količine amonijaka dobivaju se kao nusproizvod suhe destilacije ugljena.

Molekula amonijaka ima oblik trostrane piramide na čijem se vrhu nalazi atom dušika, a atomi vodika se nalaze na vrhovima istostraničnog trokuta koji tvori osnovicu piramide. Atom dušika neprestano oscilira između položaja na vrhu piramide iznad ravnine osnovice i na vrhu ispod te ravnine. Frekvencija te oscilacije tačno je poznata i služi kao osnova amonijačnom atomskom satu (časovniku). Zbog svoga oblika molekula NH_3 ima znatan dipolni moment od 1,5 D (debaj). Prema elektronskoj formuli

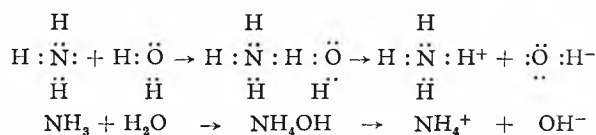


u molekuli amonijaka nalazi se slobodan elektronski par, što objašnjava njen bazni karakter, tj. njezinu spremnost da podijeli elektrone s molekulama kojima nedostaju elektroni. Molekule su amonijaka, poput molekule vode i fluorovodika, među sobom asocirane vodikovim vezama, zbog čega NH_3 (kao H_2O i HF) ima znatno više tačke ključanja i taljenja, znatno veće latentne topline isparavanja i taljenja i veću relativnu dielektričnost nego što bi se očekivalo prema istim svojstvima hidrida drugih elemenata u istoj grupi periodnog sistema. NH_3 ima t. t. $-77,74^\circ\text{C}$ (u trojnoj tački pod parcijalnim pritiskom 45,2 mmHg), t. k. $-33,35^\circ\text{C}$, latentnu toplinu taljenja (na t. t.) 1837 cal/mol, toplinu isparavanja (na t. k.) 5581 cal/g, relativnu dielektričnost (dielektričnu konstantu) na -60°C 26,7. Srednji molarni toplinski kapacitet plinovitog amonijaka u području između $t = 300$ i $t = 2000^\circ\text{C}$ iznosi

$$C_p = 5,92 + 0,008\,963\,t - 0,000\,001\,764\,t^2 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}.$$

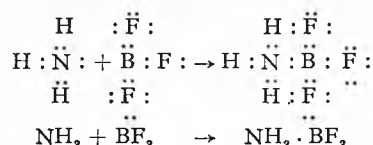
Amonijak se pritiskom i/ili hlađenjem može razmjerno lako kondenzirati u bezbojnu tekućinu malog viskoziteta (0,1350 cP na 25°C — voda 1 cP) i velikog indeksa loma svjetlosti. Kritična je temperatura $133,0^\circ\text{C}$ a kritični pritisak 112,3 atm. Tekući amonijak predstavlja zanimljivo otapalo, za ionske tvari bolje od alkohola a gore od vode, za kovalentne tvari bolje od vode. Zbog toga što ima veći protonski afinitet nego voda, u njemu se mogu otapati i vrlo jake baze (kao NH_2^- i $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$), koje bi se u vodi potpuno protolizirale, i vrlo jaka reduktivna sredstva (npr. solvativani elektroni) koji vodu momentano reduciraju na elementarni vodik. U tako jako alkalnoj i reduktivnoj sredini kakvu predstavljaju navedene amonijačne otopine može se ostvariti niz zanimljivih sinteza.

Kemijske reakcije amonijaka umnogom su analogne reakcijama vode; tako adiciji vode, hidrataciji, odgovara amonacija, a supstituciji vodika ostatkom baze, hidrolizi, odgovara amonoliza. Molekule amonijaka adiraju se na druge molekule bilo mehanizmom stvaranja kovalentne veze preko slobodnog elektronskog para na ionsko-dipolnom dušiku bilo elektrostatičkom interakcijom. Najpoznatiji primjer amonacije je reakcija amonijaka s vodom, koja se može prikazati ovom shemom:



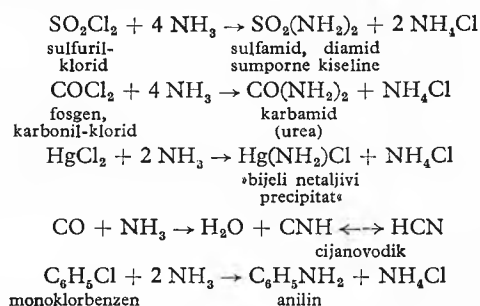
Jaka tendencija amonijaka da se spoji s vodom uzrok je vrlo velikoj topljivosti plinovitog amonijaka u vodi: na 20°C i pod 1 atm otapa se u jednom volumenskom dijelu vode 700 volumenskih dijelova amonijaka (topljivost 33,1% po težini). Grupa NH_4 u adicionom spoju amonijaka i vode zove se amonijum, a sam adicioni spoj je, prema tome, amonijum-hidroksid. Taj je spoj u vodenoj otopini djelomično elektrolitski disociran, on je u toj otopini slaba baza. Amonijak spremno reagira s jakim kiselinama dajući soli amonijuma, npr.: $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$. Čvrste amonijumne soli slabih kiselina lako se raspadaju na amonijak i slobodnu kiselinu.

Amonijak se adira i na niz molekula koje mogu djelovati kao akceptori elektrona (Lewisovim kiselinama), npr.:



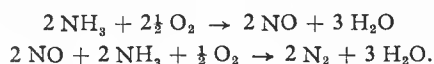
S metalnim ionima i (u pojedinačnim slučajevima) s metalnim atomima amonijak daje adicijom kompleksne ione odn. spojeve, koji se nazivaju amminima, npr. kobalt(III)-heksammin-ion $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (ružičast), bakar(II)-tetrammin-ion $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (modar), krom(III)-heksammin-ion $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ (žut), nikel(II)-, -heksammin-ion $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (modar).

Pri reakcijama amonolize zamjenjuju se jedan, dva ili sva tri atoma vodika u amonijaku drugim atomima ili atomskim grupama, odn., drugim riječima, u drugim se molekulama jedan ili više atoma ili atomskih grupa zamjenjuje amido-grupom $-\text{NH}_2$ imido-grupom $=\text{NH}$ ili nitridnom grupom $\equiv\text{N}$, npr.



(V. Amidi, Amini.)

Dalja grupa reakcija amonijaka je njegova oksidacija. Amonijak potpunim sagorijevanjem daje dušik i vodu. Ta reakcija zbiva se u stupnjevima preko dušik-monoksida:



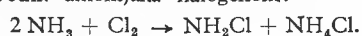
Pri katalitičkom sagorijevanju amonijaka sa zrakom može se na pogodnoj temperaturi dušik-monoksid zahvatiti; pri gorenju amonijaka u kisiku brzo nastaje elementarni dušik prema sumarnoj reakciji:



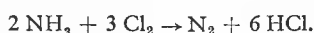
Amonijak se može oksidirati na dušik i drugim oksidativnim sredstvima, kao što su vodik-peroksid, kalijum-permanganat, vrući metalni oksidi, kromna kiselina. Naročito su burne reakcije oksidacije amonijaka oksidima dušika (one mogu biti i eksplozivne), npr.:



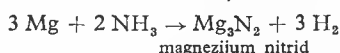
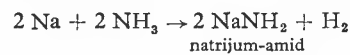
Reakcijom halogena s amonijakom na nižim temperaturama supstituira se vodik amonijaka halogenom:



Na višim temperaturama reakcija ide do stvaranja dušika:



Vodik se može iz amonijaka izdvojiti i metalima, npr.



Neke od tih reakcija mogu biti vrlo burne, tako npr. magnezijum izgara u plinovitom amonijaku.

PROIZVODNJA AMONIJAKA

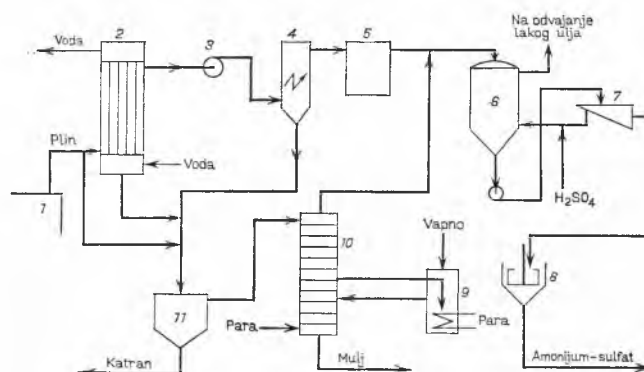
Amonijak kao nusproizvod suhe destilacije kamenog ugljena

Kameni ugljen sadrži, zavisno od starosti i porijekla, 0,2 do 2,5% dušika, koji potječe uglavnom od bjelancovina u biljkama iz kojih je ugljen nastao. Pri visokotemperaturnoj destilaciji kamenog ugljena manje od jedne petine dušika iz ugljena prelazi u plin u obliku amonijaka, a još mnogo manje količine u obliku cijanovodične kiseline i piridinskih baza. Destilacijski plin koksara i plinara bio je nekad glavni izvor za industrijsko dobivanje amonijaka i amonijumnih spojeva. Danas, kad se u mnogo većim količinama proizvodi sintetski amonijak velike čistoće, rentabilnost proizvodnje amonijaka iz destilacijskog plina često je problematična. Međutim, kako se amonijak iz plina svakako mora ukloniti (jer bi izazivao koroziju cijevnih vodova), a njegovo uništavanje kao otpadak uzrokovalo bi također troškove, danas se u koksarama po pravilu iskorištava amonijak iz plina na jedan od načina navedenih u nastavku.

Amonijak se iz destilacijskog plina dobiva bilo u obliku amonijum-sulfata (ili amonijum-fosfata) bilo u obliku koncentrirane amonijačne vode. Za dobivanje amonijum-sulfata upotrebljavaju se tri vrste procesa: direktni postupci, poludirektni postupci i postupci s istovremenim iskorištavanjem sumpora iz plina. Koncentrirana amonijačna voda dobiva se tzv. indirektnim postupkom.

Direktni postupak sastoji se u tome da se destilacijski plin, nakon uklanjanja katrana, na temperaturi iznad rosišta uvodi izravno u sumpornu kiselinu. Mada je, promatrano sa gledišta ekonomije topline, ovaj postupak najpovoljniji, on se u koksarama iz tehničkih razloga gotovo nikad ne primjenjuje. **Poludirektni postupak** se najčešće primjenjuje; u njemu se iz razrijeđene amonijačne vode, dobivene kondenzacijom iz destilacijskog plina, istjera amonijak i u većoj koncentraciji vraća u struju plina koji ide na apsorpciju u sumpornu kiselinu. Shematski je taj postupak prikazan u sl. 2. Iz destilacijskog plina, nasisanog iz koksne peći 1 ekshaustorom 3, kondenzira se katran i amonijačna voda s pomoću hlađenja zrakom u odvodnoj cijevi i vodom u hladilu 2; elektrofiltrom 4 iz njega se uklone zaostale kapljice katrana i vode.

U taložniku 5 odvaja se razrijeđena amonijačna voda od katrana; odande se ona vodi u kolonu za istjerivanje amonijaka 6. To je kolona za stripovanje (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 332) sastavljena od tavana sa zvonima (v. isti članak str. 328); u njenom gornjem dijelu se raspada veći dio amonijumnih soli otopljenih u amonijačnoj vodi (karbonat, karbamat, sulfid, hidrogensulfid, sulfid, cijanid, nastali reakcijama amonijaka s drugim spojevima sadržanim u plinu) i oslobođeni se amonijak direktnom parom iz vode istjerava; u donjem dijelu dodaje se vapneno mlijeko da se njime rastvore amonijumni spojevi (»fiksni«) koji se samim grijanjem ne raspadaju (sulfat, tiosulfat, tiokarbonat, klorid, cijanoferrat(II), rodanid, nastali u otopini sekundarnim reakcijama amonijum-sulfida i amonijum-cijanida pod djelovanjem kisika iz plina). Istjerani amonijak vraća se u plinski vod ispred saturatora 7, u kojemu se destilacijski plin apsorpira u vrućoj sumporno-kiseljoj otopini amonijum-sulfata. Dobiveni kristali odvajaju se centrifugama ili kontinuiranim filtrima, a matični se lug vraća u saturator pošto mu je dodata količina sumporne kiseline ekvivalentna proizvedenom sulfatu i gubicima.



Sl. 2. Poludirektni postupak dobivanja amonijaka iz plina od suhe destilacije kamenog ugljena. 1 Koksna peć, 2 hladilo, 3 ekshaustor, 4 elektro-filtar, 5 predgrijač, 6 saturator, 7 dekantator, 8 centrifuga, 9 kolona za oslobađanje amonijaka iz fiksnih spojeva, 10 kolona za istjerivanje amonijaka, 11 taložnik katrana

Klasični saturator je apsorpcijski aparat s plinovitom unutarnjom fazom: cilindrični kotao (danas po pravilu od nerđajućeg čelika) u koji se, uz miješanje, uvodi plin raspršen na mjehuriće; danas se upotrebljavaju i aparati s tekućom unutarnjom fazom: prazan toranj u koji se uličava kiselu sulfatnu otopinu. U saturatorima prve vrste odmah ispadaju kristali amonijum-sulfata koji se kontinuirano vade iz ljevakastog dna kotla, iz saturatora druge vrste zasićena se otopina vodi u kristalizatore (v. *Kristalizacija*). U postupku po Fauseru raspršuje se sumporna kiselina u velikim komorama u amonijačnu atmosferu; na dno komore padaju kristali suhog sulfata; otpada dakle filtracija i sušenje.

Dobiveni amonijum-sulfat upotrebljava se kao umjetno gnojivo. Da bi se dobilo dragocijenije, miješano gnojivo, ponegdje (naročito u USA) proizvodi se, umjesto sulfata, diamonijum-fosfat ili monoamonijum-fosfat apsorpcijom amonijaka u fosfornoj kiselini, umjesto u sumpornoj. Postupak je uglavnom jednak upravo opisanom, samo se zbog sporijeg otapanja amonijaka u fosfornoj kiselini mora upotrijebiti niz saturatora u seriji.

Bilo je blizu pameti upotrijebiti, za proizvodnju amonijum-sulfata u kokerijama, umjesto kupljene sumporne kiseline, kiselinu proizvedenu iz sumpora u plinu, odn. primijeniti postupak pranja pri kojemu se sumpor u plinu (prisutan uglavnom kao H_2S) veže s amonijakom u obliku sulfata. U toku posljednjih sedamdesetak godina izrađen je niz postupaka za takvo čišćenje plina uz istovremeno iskorištavanje sumpora u njemu, i u priličnom broju koksara danas se nalaze amonizirana postrojenja koja rade tim postupcima (v. *Ugljen, kemijska prerada*), ali u novoprojektiranim koksarama oni se po pravilu ne predviđaju jer su se zbog komplicirane aparature pokazali neekonomičnim. Najpovoljnije je možda još sumporovodnik u plinovima koji izlaze iz saturatora spaljivati i uz pomoć vanadijskog katalizatora oksidirati na sumpornu kiselinu (v. *Sumpor*); na taj način može se dobiti otprilike jedna trećina potrebne količine kiseline.

Kad se razrijeđena amonijačna voda ne može na licu mjesta preraditi na amonijum-sulfat, ona se radi smanjenja transportnih troškova u plinari ili koksari koncentrira. Kako se dobivena »koncentrirana amonijačna voda« na drugom mjestu može upotrijebiti za proizvodnju amonijum-sulfata (iskuhavanjem amonijaka i uvođenjem plina u sumpornu kiselinu) govori se u tom slučaju o *indirektnom postupku*.

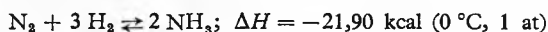
Ako se pare istjerane iz kolone za desorpciju amonijaka iz predgrijane razrijeđene amonijačne vode uvedu u deflegmator u kojem se kondenzira dio vodene pare (kondenzat se vraća u kolonu) i iz ostatka u hladnoj koloni kondenzira voda i ispere amonijak, dobiva se tzv. sirova koncentrirana amonijačna voda. Pogodnim usklađivanjem rada desorpcijske kolone i deflegmatora može se tako dobiti otopina amonijaka koja sadrži 18% NH_3 i znatnije količine ugljične kiseline i sumpor-vodika. Iz takve otopine se ni na -10°C ne izlučuju čvrste soli. Ako je koncentracija amonijaka veća od 18%, može na niskoj temperaturi izlučivanje soli uzrokovati neugodne smetnje. Za proizvodnju amonijačne vode koncentracije do 25% i više, treba prije desorpcije amonijaka ukloniti iz razrijeđene amonijačne vode jedan dio prisutnih CO_2 i H_2S . Ta operacija (»otkiseljavanje« amonijačne vode) izvodi se u koloni za stripovanje u koju se na dnu uvodi vodena para, a rad se kolone vodi tako da na njenom vrhu, gdje ulazi razrijeđena amonijačna voda, temperatura ne prelazi 42°C . Na taj se način postiže da s vrha kolone izlaze istjerani plinovi (oko 2/3 prisutnog CO_2 i 1/3 prisutnog H_2S) a amonijak da se praktički bez gubitaka zadrži u vodi.

Sintetski amonijak

Amonijak dobiven sintezom iz elemenata predstavlja danas praktički sav industrijski proizvedeni amonijak: ~ 93% svega dušika proizvedenog za sve svrhe u god. 1960/61 bio je u obliku sintetskog amonijaka.

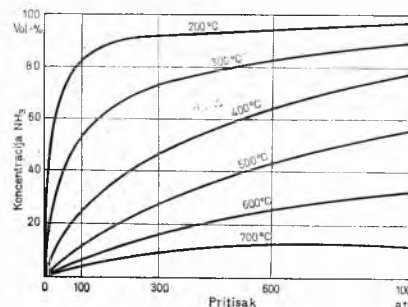
Porastom stanovništva Zemlje i njegovom koncentracijom u gradovima poremećen je prirodni ciklus dušika: kulturne biljke oduzimaju tlu više dušika nego što mu se prirodnim putem vraća. U XIX st. u industrijskim zemljama uvedeno je gnojenje umjetnim dušičnim gnojivima: najprije (prerađenim) guanom (to su otvrdle izmetine morskih ptica koje se nakupljaju u velikim količinama na otocima sušne zone u Južnoj Americi), kasnije čilskom salitrom (v. *Gnojiva, umjetna*). Krajem XIX st. postalo je jasno da se na taj način neće moći održati ravnoteža dušika u kulturnom tlu i osigurati ishrana stanovništva koje je sve bržim tempom raslo; nastala su intenzivna nastojanja da se nađu postupci kojima će se atmosferski dušik prevoditi u vezano stanje, u kojemu može da služi kao hrana kulturnim biljkama. U prvim godinama XX st. počela je industrijska proizvodnja kalcijum-cijanida vezanjem atmosferskog dušika za kalcijum-karbid (v. *Amidi*, TE 1, str. 266) i proizvodnja kalcijum-nitrata (norveške salitre) iz dušičnih oksida dobivenih »spaljivanjem zraka« u električnom luku. Ali tek industrijska sinteza amonijaka, koju su ostvarili između 1905 i 1913 F. Haber i C. Bosch sa brojnim suradnicima, riješila je problem ekonomičnog vezanja atmosferskog dušika. U razvoju kemijske tehnike i moderne kemijske ekonomike tehničko ostvarenje sinteze amonijaka iz njegovih elemenata značilo je stvaranje nove epohe: njome je prvi put uspjelo provesti kemijsku reakciju u najvećem mjerilu pod pritiskom od nekoliko stotina atmosfera i na temperaturi blizu početka crvenog žara. Odonda su katalitički postupci pod visokim pritiskom postali bitnim dijelom moderne kemijske tehnike. Amonijak, proizveden u milijunima tona godišnje, postao je jedan od najvažnijih proizvoda i među proizvoda kemijske industrije.

Reakcija sinteze amonijaka



reverzibilna je, jako egzotermna reakcija pri kojoj nastaje znatna kontrakcija volumena. Po Le Chatelierovom pravilu, prema tome, ravnoteža se reakcije pomiče udesno, tj. prema stvaranju amonijaka, sniženjem temperature i povišenjem pritiska. Sl. 3 prikazuje koliki je, prema termodinamičkim računima, sadržaj amonijaka u ravnoteži na različitim temperaturama i pod različitim pritiscima, ako su vodik i dušik u smjesi prisutni u (najpovoljnijem) stehiometrijskom omjeru 3 : 1. Vidi se da bi na običnoj temperaturi i pod običnim pritiskom u termodinamičkoj ravnoteži velik procenat vodika i dušika bio spojen u amonijak. Nereaktivnost dušika prema vodik u običnoj temperaturi nije, dakle, uzrokovana nedostatkom afiniteta dušika prema vodik, nego beskonačno malom brzinom te reakcije, odn. velikom energijom aktivacije koja je potrebna da se prevlada otpor reakciji. Brzina se reakcije po Arrheniusovoj jednadžbi (v. *Kemijska kinetika*) može povećati povišenjem temperature, ali se povišenjem temperature ravnoteža reakcije pomiče ulijevo, tj. prema raspadu amonijaka; kako je porast brzine reakcije pri povišenju temperature u ovom slučaju vrlo spor, osjetljivo ubrzanje reakcije bi se — u odsutnosti

ubrzivača (katalizatora) — teorijski postiglo tek na temperaturama na kojima je amonijak sasvim disociran u dušik i vodik. Mogućnost — i teorijska — ekonomične provedbe sinteze amonijaka zavisila je dakle od toga da se nađe katalizator koji će reakciju na što nižoj temperaturi ubrzati u dovoljnoj mjeri. A. Mittasch je riješio katalizatorski problem sinteze amonijaka pronalaskom katalizatora koji se sastoji od aktiviranog željeza, tj. željeza koje sadrži oksidne primjese (u prvom redu okside aluminijuma, kalcijuma i kalcijuma) a dobiveno je redukcijom željeznih oksida pomiješanih s navedenim aktivatorima i na pogodan način termički obrađenih prije redukcije (v. *Kataliza*). Ti katalizatori davali su razumne brzine reakcije na temperaturi oko 500°C . Kako se vidi na sl. 3, pod običnim pritiskom na toj temperaturi procenat amonijaka u ravnotežnoj je smjesi malen, ali se može jako povećati primjenom povišenog pritiska. Na višim temperaturama



Sl. 3. Ravnotežni sadržaj amonijaka u stehiometrijskoj reakcijskoj smjesi vodika i dušika, u zavisnosti od temperature i pritiska

brzina je katalizirane reakcije veća (što bi omogućilo upotrebu manje aparature za isti protok plina), ali je ravnoteža pomaknuta ulijevo; znatnim povećanjem pritiska može se djelovanje povišenja temperature kompenzirati, ako ono nije preveliko; s tim više što povećanje pritiska reakciju i ubrzava. Iz rečenog se vidi da, uz dani katalizator, postoji sukob zahtjeva za što višom temperaturom radi ubrzanja reakcije i zahtjeva za što nižom temperaturom radi poboljšanja položaja ravnoteže, pri čemu povećanje pritiska može u određenoj mjeri kompenzirati negativni učinak povišenja temperature. Izbor temperature (uz dati katalizator) ide za najpovoljnijim kompromisom i određen je ekonomskim faktorima, kao što je povećanje troškova za kompresore, cijevne vodove i posude s povećanjem pritiska, zavisnost troškova od sadržaja amonijaka u plinu koji je prešao preko katalizatora, itd.

Znatno poboljšanje dao bi pronalazak jeftinih katalizatora koji reakciju dovoljno ubrzavaju na nižim temperaturama. Rad na tome dao je izvjesne rezultate; tako postupak Uhde-Mont Cenis, zahvaljujući upotrebi aktiviranog željeza dobivenog iz cijanida, može da radi na temperaturi od svega 400°C (ostali postupci: $500\cdots 650$) i pod pritiskom od svega 100 atmosfera (ostali postupci: $200\cdots 1000$).

Na temperaturama i pod pritiscima primijenjenim u različitim modifikacijama procesa sinteze amonijaka ($400\cdots 650^\circ\text{C}$ i $100\cdots 1000 \text{ atm}$) ravnotežne su koncentracije amonijaka (v. sl. 3) $15\cdots 50\%$. Budući da vrijeme reakcije u praksi nije dovoljno dugo da bi se postigla ravnoteža, koncentracija amonijaka u plinskoj smjesi na izlazu iz katalitičkog reaktora u stvari je manja. Iskorištenje vodika i dušika pri jednom prelazu katalizatora (*konverzija*), prema tome, vrlo je slabo. Zbog toga se konvertirani plinovi, pošto je iz njih uklonjen amonijak, recirkuliraju (*recycling*), tj. vraćaju u katalitički reaktor, zajedno s količinom svježe sintezne smjese koja odgovara nastalom amonijaku i gubicima. U svim modernim postupcima sinteze amonijaka plinovi tako neprestance struje pod pritiskom u krugu kroz reaktor, kroz uređaj za uklanjanje amonijaka i natrag u reaktor (v. npr. sl. 6); u taj se krug stalno ubacuje sintezni plin i iz njega se izvlači amonijak. Na taj način postiže se da je, i pored niske konverzije, iskorištenje (tj. omjer između količine dušika koji se ubacuje u kružni tok plinova i količine dušika koja se izvlači u obliku amonijaka) visoko. Kad bi količine ubačenog svježeg dušika i izvučenog amonijaka bile ekvivalentne, tj. kad ne bi bilo gubitaka dušika koje treba nadoknaditi ubačenim plinom, iskorištenje bi u sintezi amonijaka bilo 100%. Gubici dušika nastaju u najvećoj mjeri uslijed toga

što sintezni plin koji ulazi u proces nije čist, nego sadrži inertne plinove, po pravilu argon i metan; kako su ti plinovi slabo topljivi u amonijaku pa se stoga s njime ne uklanjaju iz kružnog toka, oni bi se nakupljali u sve većoj količini i negativno djelovali na konverziju kad se ne bi jedan dio plina koji cirkulira ispuštao u atmosferu i nadoknađivao svježim sinteznim plinom. Gubici uslijed nesavršene zabrtvljenosti visokopritisne aparature i uslijed otapanja dušika u amonijaku zanemarljivo su mali.

U početku razvoja sinteze amonijaka pojavilo se više modifikacija tog procesa, koje su se katkad znatno razlikovale po konstrukciji aparature i režimu rada. U toku vremena postupci su jedni od drugih preuzimali ono što se pokazalo vrijednim i napuštali neke karakteristike, tako da su se načelne razlike među pojedinim postupcima uvelike smanjile. Danas je u tehnološkom pogledu za razlikovanje pojedinih postupaka možda značajniji od modifikacija provedbe same sinteze način na koji se dobiva sintezni plin, tj. smjesa dušika i vodika u stehiometrijskom molarnom omjeru 1 : 3.

Priprema sinteznog plina. Dušik za sinteznu smjesu uvijek se dobiva iz zraka, i to bilo odvajanjem od kisika s pomoću rektifikacije, bilo uklanjanjem kisika reakcijom s vodikom, bilo posredno iz generatorskog plina. Vodik se dobiva iz vode, i to bilo elektrolizom ili reakcijama sa plinovitim, tekućim ili čvrstim gorivima (zemnim plinom, ugljenom ili mineralnim uljem). U nekim slučajevima, npr. pri dobivanju vodika preko vodenog plina, gorivo se upotrebljava samo kao izvor energije potrebne za izdvajanje vodika iz vode; u drugim slučajevima, kao pri procesu sa zemnim plinom, dobiveni vodik potječe dijelom iz zemnog plina a dijelom iz vodene pare kojom se metan u plinu oksidira; u nekim slučajevima, opet, sav vodik potječe iz goriva (npr. pri djelomičnom spaljivanju zemnog plina i pri izdvajanju vodika iz kokerijskog plina dubokim hlađenjem). Sintezni se plin dobiva ili tako da se pomiješaju sastojci odvojeno dobiveni ili tako da se pogodnim miješanjem sirovina i primjenom odgovarajućih postupaka sastojci proizvode istovremeno i pomiješani.

Izbor postupka za pripremu sinteznog plina zavisi od raspoloživih sirovina i izvora energije, a izbor sirovina i postupaka njihove prerade važni su faktori pri određivanju lokacije tvornice amonijaka. U tom pogledu zbile su se velike promjene u posljednjih tridesetak godina. Dok se do 1939 oko 90% svega vodika za sintezu amonijaka proizvodilo iz koksa preko vodenog plina, dvadesetak godina kasnije u USA se skoro 75% vodika za te svrhe proizvodilo iz zemnog plina, a u Italiji je negdje između 1950 i 1957 udio zemnog plina u proizvodnji vodika narastao od 5 na 50%. Plinovi iz velikih rafinerija upotrebljavaju se kao sirovina za proizvodnju vodika npr. u Bliskom istoku, koksni plin u Francuskoj, Belgiji i Njemačkoj, gdje se velike količine uglja koksaju za potrebe željezara; u Norveškoj i Švicarskoj, gdje je raspoloživa jeftina električna energija, vodik se proizvodi elektrolizom vode, itd.

Za 1 t amonijaka potrebno je, uz iskorištenje plina od 95...96%, oko 3300 m³ (pod standardnim okolnostima) sinteznog plina; u tvornici (prema današnjim mjerilima manjoj) koja proizvodi dnevno 500 t amonijaka, treba dakle dnevno proizvesti, očistiti, transportirati i komprimirati oko 1,7 miliona standardnih kubnih metara sinteznog plina. Iz toga se može razabrati kolika su postrojenja za to potrebna. Cijena sinteznog plina (uglavnom vodika) iznosi oko 60% cijene koštanja amonijaka.

Sintezni plin smije sadržati samo vrlo male količine stranih plinova, uglavnom argona i metana, a mora se praktički potpuno osloboditi plinova koji »truju« katalizator (»kontaktnih otrova«, v. *Kataliza*), u ovom slučaju poglavito sumpora i ugljik-monoksida.

O proizvodnji vodika elektrolizom i redukcijom vode s pomoću željeza v. *Vodik*. O proizvodnji dušika rektifikacijom tekućeg zraka, v. *Kisik*.

Proizvodnja sinteznog plina iz generatorskog i vodenog plina. Generatorski i vodeni plin (v. *Ugljen, kemijska prerada*) miješaju se u omjeru približno 2 : 1, dobivena se smjesa, koja sadrži približno 39% H₂, 21% N₂, 31½% CO, 7% CO₂, po ½% CH₄ i O₂, ½% H₂S i Ar, podvrgava se čišćenju od sumpor-vodika i onda katalitičkoj konverziji s vodenom parom:



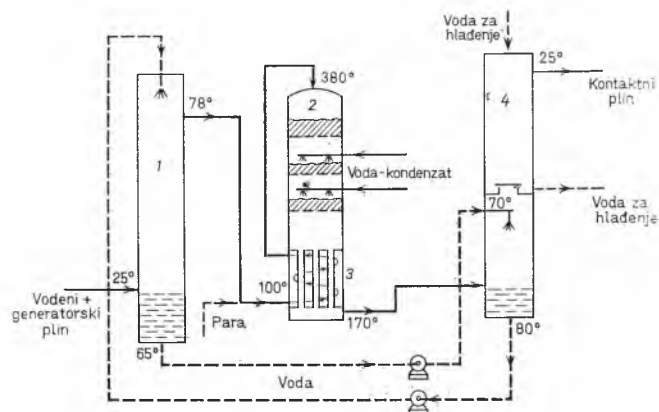
kojom se iz ugljik-monoksida dobiva ekvivalentna količina vodika. Iz konvertiranog plina uklanja se ugljik-dioksid i zaostali ugljik-monoksid kako je navedeno u nastavku.

Reakcija konverzije (tzv. reakcija vodenog plina) reverzibilna je egzotermna reakcija bez promjene volumena; za potpuniju konverziju povoljno je, dakle, sniženje temperature, a pritisak nema utjecaja na ravnotežu. Danas se redovito konverzija izvodi pod običnim pritiskom, u novije vrijeme u tornjevima prema shemi na sl. 4. Smjesa plinova se u tornju 1 zasiti vodenom parom uštrcavanjem tople vode, onda se u nju uvodi svježa para

prije ulaska u izmjenjivač topline, smješten u donjem dijelu tornja 2, gdje se zagrijava toplinom konvertiranog plina. Tako zagrijana ulazi na vrhu tornja 2 u »kontaktnu peć«, u kojoj prolazi kroz više slojeva katalizatora (obično je to aktivirani oksid željeza). Temperatura se tamo povisuje toplinom reakcije; na gornjim slojevima se pusti da temperatura naraste na 500 °C, pri kojoj je temperaturi brzina reakcije velika, ali je ravnoteža nepovoljna; na donjim slojevima, kroz koje plinovi poslije toga prolaze, temperatura se uštrcavanjem kondenzne vode snizuje na 400...420 °C, na kojoj se temperaturi uspostavlja povoljnija ravnoteža. (To je postupak koji se pri provedbi katalitičkih reakcija često primjenjuje.) U izmjenjivaču topline, gdje plinovi predaju toplinu smjesi plinova koja ide na konverziju, temperatura se plinova snizi toliko da se iz nje kondenzira voda tek u donjem dijelu tornja 3, gdje se uštrcava topla voda. Poslije toga se konvertirani plin u gornjem dijelu tornja 3 ohladi na običnu temperaturu. Na slici se vidi kako se cirkulacijom vode štedi vodena para, čija količina bitno utječe na ekonomiku procesa. Vodena se para upotrebljava u znatnom višku povrh stehiometrijske količine, to većem što se potpunije želi izvesti konverzija. Po pravilu upotrebljavaju 3...4-struki višak pare i zadovoljavaju se konverzijom od 95...97%. Ostatak ugljik-monoksida mora se ukloniti ispiranjem, kako je opisano malo dalje.

Konvertirani plin sadrži, osim dušika i vodika u omjeru približno 1 : 3 i ostatka ugljik-monoksida, još ugljik dioksid (npr., ako se rasplinjavao koks, 28...30%) i veće ili manje količine sumpora (prema tome da li je prije konverzije plin čišćen ili nije) uglavnom kao H₂S. Za uklanjanje tako velikih količina ugljik-dioksida suhi postupak ne dolazi u obzir, u upotrebi su uglavnom postupci apsorpcije, i to: hladnom vodom pod povišenim pritiskom, toplom otopinom kalijum-karbonata pod povišenim pritiskom ili hladnom otopinom etanolamina pod običnim ili (obično) povišenim pritiskom.

U okviru klasične Haber-Boschove sinteze amonijaka konvertirani se plin u prva tri stupnja visokopritisnih kompresora komprimira na 25 at, u punjenim apsorpcijskim kolonama pere vodom pod istim pritiskom i onda u daljim stupnjevima kompresora komprimira na visoki pritisak pod kojim ide na ispiranje ugljik-monoksida i u kontaktnu peć za sintezu amonijaka. Iz plina se tako ispire 99% prisutnog CO₂ i sav sumporovodik, također male količine dušika, vodika i ugljik-monoksida. Voda s apsorbiranim plinovima ekspandira se u Peltonovim turbinama za zagon (pored elektromotornog) centrifugalnih pumpi za komprimiranje vode. Tako se rekuperira oko polovice energije potrebne za ispiranje ugljik-dioksida. Pri ekspanziji oslobađa se CO₂, koji se nakon čišćenja od sumporovodika može upotrebljavati za proizvodnju karbamida, amonijum-bikarbonata i/ili suhog leda.



Sl. 4. Konverzija ugljik-monoksida pod običnim pritiskom u sistemu tornjeva. 1 Zasićivač, 2 kontaktna peć, 3 izmjenjivač topline, 4 hladilo

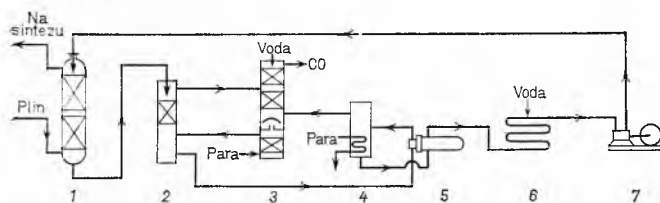
Apsorpcija u toploj otopini kalijum-karbonata izvodi se u dva stepena, pod ~15 i ~50...60 at. Iz nastale otopine kalijum-hidrogenkarbonata istjeruje se CO₂ grijanjem i regenerira se karbonatna otopina. Prednost tog postupka u odnosu na apsorpciju vodom je veća topljivost i brže otapanje ugljik-dioksida;

potrebne su manje količine apsorventa, što smanjuje dimenzije aparature i troškove pumpanja. Još brže i potpunije uklanjanje se CO_2 , i to pod običnim pritiskom, tzv. postupkom Girbital, tj. otopinom mono-, di- i ponekad tri-*etanolamina* (aminoalkohola, v. *Amini*, TE 1, str. 268). Jednokratnim prolazom kroz apsorpcijsku kolonu plin se praktički potpuno oslobađa ugljik-dioksida. Apsorbent se regenerira stripovanjem vodenom parom i grijanjem. Taj postupak nije ekonomičan kad je sadržaj ugljik-dioksida velik. Drugi procesi predloženi i primijenjeni za uklanjanje ugljik-dioksida jesu »Fluor solvent process« koji upotrebljava kao apsorvent propilen-karbonat, proces Giammarco-vetrocoke koji upotrebljava topli karbonat s različitim aktivatorima, kao npr. arsen-trioksid, i proces Catacarb koji topli karbonat aktivira organskim dodatkom.

Plin očišćen od CO_2 (i sumpora) sprema se pod pritiskom u spremišta, iz kojih se uzima za dalju kompresiju i čišćenje od CO.

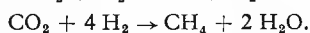
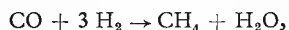
Za uklanjanje ugljik-monoksida upotrebljavaju se danas tri postupka: a) apsorpcija u amonijačnoj otopini soli bakra(I), b) metanacija i c) ispiranje tekućim dušikom.

a) Apсорpcija u amonijačnoj otopini bakrene soli (sl. 5) najstariji je postupak. Plin očišćen od CO_2 , komprimiran na pritisak sinteze (u klasičnom Haber-Bosch-procesu 250 at) ili iz prethodnijeg stepena kompresije (100–120 at, npr. u američkoj modifikaciji tog procesa), prolazi kroz punjeni toranj 1 za apsorpciju ususret amonijačnoj otopini bakra(I)-soli slabe kiseline (karbonata, acetata i/ili formijata; sol jake kiseline nagrizala bi čeličnu aparaturu). Time se iz plina ukloni CO do sadržaja 0,01% i istovremeno CO_2 do 0,1% po volumenu. Otopina s apsorbiranim CO vodi se u toranj 2 gdje se ekspandira na atmosferski pritisak, pri čemu se iz nje desorbira velik dio ugljik-monoksida i istovremeno u njoj apsorbira amonijak koji je vodom ispran iz oslobođenog monoksida u tornju 3 i onda iz vode istjeran stripovanjem parom. Tako već djelomično regenerirana amonijačna otopina ide kroz izmjenjivač topline 4, gdje se predgrijava dokraja regeneriranom otopinom, u regenerator 5 u kojemu se grijanjem indirektnom parom na $\sim 90^\circ\text{C}$ iz nje istjera ostatak monoksida (koji se također vodi u kolonu za pranje 3). Na kraju se otopina ohladi u hladilu 6 i pumpom 7 pumpa pod visokim pritiskom na vrh kolone 1. Dobiveni ugljik-monoksid može se voditi u postrojenje za konverziju na vodik, ili spaljivati kao gorivo, ili — nakon daljeg čišćenja — upotrijebiti za proizvodnju metilformijata, formamida, fozgena, metalnih karbonila i drugih proizvoda. U toku procesa regeneracije amonijačne otopine treba dopustiti pristup tolike količine kisika da se jedan dio jednovalentnog bakra(I) oksidira na dvovalentni bakar(II), kako bi se spriječila redukcija na metalni bakar.



Sl. 5. Regeneracija amonijačne otopine bakarne soli upotrijebljene za apsorpciju ugljik-monoksida i sinteznog plina. 1 Kolona za apsorpciju ugljik-monoksida, 2 kolona za ekspanziju otopine i apsorpciju amonijaka, 3 kolona za ispiranje amonijaka i desorpciju monoksida, 4 posuda za istjerivanje monoksida, 5 izmjenjivač topline, 6 hladilo, 7 pumpa

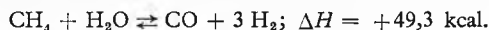
b) Metanacija je reakcija koja se izvodi prevođenjem plina preko pogodnog katalizatora na temperaturi $180\text{--}450^\circ\text{C}$ i pod pritiskom do 840 atm, prema ovim jednačbama:



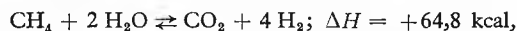
Metan (ispod 1%) ostaje u sinteznom plinu, voda se kondenzira hlađenjem sinteznog plina. Prednost je te metode jednostavnost aparature. Moderne tvornice koje upotrebljavaju taj postupak imaju obično dva stupnja uklanjanja ugljik-dioksida i poslije njih uređaj za uklanjanje monoksida metanacijom.

c) Tvornice koje raspolažu tekućim dušikom kao nusproizvodom od dobivanja kisika rektifikacijom tekućeg zraka (npr. ako dobivaju sinteznu smjesu djelomičnim spaljivanjem goriva kisikom) mogu taj dušik ekonomično upotrijebiti i za to da njime apsorbiraju ugljik-monoksid iz sinteznog plina. U skruberu za čišćenje plina isparuje se dušika koliko je potrebno da u sinteznom plinu bude pravilan omjer količine dušika prema količini vodika. Prednost je tog postupka što se njime, osim ugljik-monoksida, ispiru iz plina također metan i argon, te sintezni plin ulazi u kružni tok sinteze praktički bez inertnih plinova.

Proizvodnja sintezne plinske smjese iz prirodnog ili rafinerijskog plina procesom pretvaranja ugljikovodika vodenom parom u ugljik-monoksid i vodik (*reforming*) odvija se prema reakciji



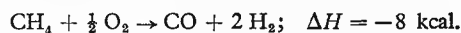
Viši ugljikovodici se na visokoj temperaturi raspadaju dajući metan; na svaki način reagiraju s vodenom parom slično metanu samo brže i potpunije, te ih u ravnotežnoj smjesi praktički nema. Manji dio metana reagira i prema jednačbi



tj. jedan dio monoksida oksidira se vodom na dioksid.

Objek navedene reakcije odvijaju se slijeva nadesno uz vezanje topline i povećanje volumena; za što potpuniju konverziju povoljni su, prema tome, visoka temperatura i niski pritisak. Katalizator za tu reakciju je nikal fino raspršen na pogodnom nosiocu. Obično se reforming provodi u dva stepena, prvi u peći s katalizatorom u cijevima izvana grijanim sagorijevanjem jednog dijela plina, drugi u peći sa dva mirujuća sloja unutar kojih se istovremeno i odvija reforming i spaljuje dalji dio plina sa zrakom koji mu se ovdje primješava u količini potrebnoj da bi u sinteznom plinu omjer količina dušika i vodika bio 1 : 3. Toplina u reagiralom plinu i dimnim plinovima prve peći iskorištava se za proizvodnju potrebne vodene pare i za predgrijevanje zraka na $400\text{--}500^\circ\text{C}$. Plin dobiven na taj način iz zemnog plina sadrži, uz 22% N_2 i 54% H_2 , 15% CO i 8% CO_2 ; on ide na konverziju ugljik-monoksida u vodik s pomoću vodene pare, prema naprijed navedenom postupku. Temperatura u kontaktnim pećima iznosi $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Redovito se, i pored nepovoljnog utjecaja na ravnotežu, radi pod pritiskom (do 25 atm), naročito ako se plin već dobiva pod pritiskom, jer se time smanjuje volumen aparature, a naročito zbog toga što se snižuju troškovi kompresije sinteznog plina, jer se plinskoj smjesi, uslijed povećanja broja molova, reakcijom reforminga povećava pritisak.

Dobivanje sinteznog plina nepotpunim spaljivanjem goriva kisikom je postupak izrađen prvobitno za iskorištavanje zemnog plina koji se zbog velikog sadržaja sumpora ne može preraditi katalitički; u novije vrijeme primijenjen je također na druge plinove, na tekuća, pa i na čvrsta goriva. Pri nepotpunom spaljivanju metana reakcija je:



Analogna je reakcija pri spaljivanju tekućih goriva (smjese viših ugljikovodika); pri upotrebi čvrstih goriva dodaje se kisiku vodena para. Plin dobiven, npr., nepotpunim spaljivanjem loživog ulja ima ovaj približni sastav po volumenu: 48% H_2 , 48% CO, 3% CO_2 , 0,2% N_2 , 0,3% CH_4 , 0,5% S. Taj plin, nakon čišćenja od malih količina čađe i od sumpora, podvrgava se katalitičkoj konverziji ugljik-monoksida u vodik. Kisik za nepotpuno spaljivanje dobiva se rektifikacijom tekućeg zraka; pri tom se dobiva i dušik za sinteznu smjesu.

Proizvodnja sintezne smjese plinova iz zemnog plina, a gdje ovaj nije raspoloživ, iz naftnih proizvoda (uz čišćenje od ugljik-monoksida metanacijom ili tekućim dušikom) danas u tolikoj mjeri prevladava da se amonijak ubraja u petrokemikalije.

Dobivanje sinteznog plina iz kokerijskog plina dubokim hlađenjem. Kokerijski plin sadrži u prosjeku 50% H_2 , uz $\sim 25\%$ CH_4 , nadalje CO, N_2 , CO_2 , etan, etilen i druge niže ugljikovodike. Radi dobivanja vodika taj se plin hladi do tako niske temperature da se kondenziraju svi njegovi sastojci osim vodika. Dobiva se time suh plin koji praktički ne sadrži ni sumpora ni ugljik-monoksida. U postupku Linde—Bronn—Concordia, kokerijski plin komprimiran na $10\text{--}20$ atm oslobodi se benzena pranjem teškim uljem ili izmrzavanjem, a ugljik-dioksida i ev. sumporovo-

dika pranjem vodom pod pritiskom i lužinom. Tako očišćeni plin ohladi se u protustruji sa sve hladnijim parama već kondenziranih sastojaka niže tačke ključanja i amonijaknim rashladnim procesom na nekih -45°C i frakcionirano se kondenzira. Pri tome se isparavanjem svake frakcije protustrujno hladi do kondenzacije plin prethodne frakcije (Lindeov princip likvefakcije plinova). Posljednji se kondenzira dušik; plin koji zaostaje poslije te kondenzacije sadrži uz vodik i dušik još znatne količine ugljik-monoksida; on se iz plina ispire tekućim dušikom (dobivenim rektifikacijom zraka), kojim se i dopuni smjesa do potrebnog omjera dušik/dušik.

U postupku po Claudeu prethladeni se plin ekspandira u posebnom motoru, te se on uslijed vršenja rada ohladi ispod -200°C , čime se kondenzira i gotovo sav CO. Ostatak se uklanja pranjem tekućim dušikom ili hidrogeniranjem na metan.

Gdje je raspoloživ izuzetno jeftin (elektrolitski) vodik, sinteza se smjesa može dobiti i spaljivanjem jednog dijela vodika uzduhom u pogodnom omjeru.

Komprimiranje sinteznog plina. Različite modifikacije katalitičke sinteze amonijaka primjenjuju pritiske od 100 do 1000 atm. Visoki pritisci imaju prednost da aparatura za isti obim proizvodnje postaje manja i da je uklanjanje amonijaka iz reakcijske smjese lakše; pri tom troškovi komprimiranja ne rastu u razmjeru s visinom pritiska, nego mnogo sporije. Rad za izotermno smanjenje volumena idealnog plina raste s logaritmom omjera konačnog i početnog pritiska (v. *Kompresori*); izotermna kompresija od 100 na 1000 atm zahtijeva dakle, teorijski, jednako mnogo rada kao kompresija od 10 na 100 atm. (Zbog razvijanja velike topline, kompresija se u praksi ne može izvesti izotermno, ali se komprimiranjem u više stupanja, s hlađenjem plina među stupnjevima, nastoji približiti se izotermnim prilikama; sintezni plin nije idealan, stoga komprimiranje na više pritiske zahtijeva nešto više rada nego što bi trebalo da jest idealan.) Nedostaci su postupaka s visokim pritiscima što se u manjim prostorima razvijaju veće količine topline, te nastaju teškoće s održavanjem temperature na potrebnoj razini, povećani su zahtjevi na konstrukciju i materijal aparature, a katalizatori su kraćeg vijeka.

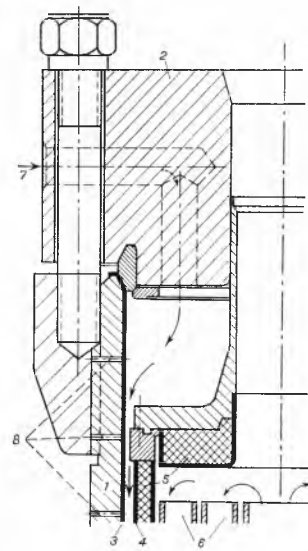
Za kompresiju sinteznog plina upotrebljavali su se donedavna samo veliki tapni kompresori, zagonjeni plinskim motorima ili elektromotorima. Elektromotori zahtijevaju razmjerno velike troškove u nabavci i održavanju, a plinski motori daju vrlo skupu mehaničku energiju. Stoga se u novije vrijeme prešlo na plinske i parne turbine i u vezi s time — zbog tehničkih i ekonomskih problema što ih postavlja spajanje brzohodnih turbina sa sporohodnim tapnim kompresorima — na centrifugalne kompresore.

Bez dodatnih konstruktivnih problema danas se mogu graditi samo centrifugalni kompresori kojima volumen posljednjeg stepena nije manji od određenog minimuma. Uvođenje centrifugalnih kompresora imalo je stoga daleko-sežni utjecaj na konstrukciju postrojenja. Minimalni ekonomični kapacitet tvornice amonijaka porastao je u posljednjih desetak godina od $100\cdots 400$ t/d na $500\cdots 1500$ t/d; ispoljava se tendencija k nižim sinteznim pritiscima (~ 140 atm); grade se «jednopržna» postrojenja u kojima se jednim kompresorom i jednom linijom reaktora proizvodi do 600 t/d amonijaka. Pri uvođenju centrifugalnih kompresora i prelazu od elektromotora na parne turbine integrirana je bilanca topline i mehaničke energije cijelog postrojenja za sintezu, te su i time postignute velike uštede. Sve to, u zajednici s napredcima u proizvodnji sinteznog plina (zemni plin i nafta kao sirovinna baza, povišenje pritiska u proizvodnji vodika) smanjilo je znatno cijenu koštanja i pogodilo velikom i stalnom porastu volumena proizvodnje amonijaka.

Reaktor u kojem se izvodi samo spajanje dušika s vodikom pod pritiskom naziva se kontaktnom peći, također konverterom. On ima oblik cijevi debelog zida; u njemu je smješten i katalizator i izmjenjivač topline u kojemu se toplina reakcije iskorištava za predgrijavanje plinske smjese koja ide na reakciju (v. *Reaktori*). Teškoće koje je trebalo prebroditi u konstrukciji reaktora za provođenje reakcije heterogene katalize na visokoj temperaturi pod visokim pritiskom u vezi su, s jedne strane, s materijalom za gradnju aparata koji treba da zadrži čvrstoću izložen pod teškim uvjetima reaktivnom plinu i, s druge strane, s potrebom da se uklanja velika toplina reakcije, da bi se spriječilo povišenje temperature koje je nepovoljno za kemijsku ravnotežu i smanjuje djelotvornost katalizatora.

Pokazalo se da ugljični čelik, izvrgnut djelovanju vodika pod visokim pritiskom i na visokoj temperaturi, gubi čvrstoću i puca uslijed toga što se u njemu ugljik hidrogenira vodikom koji u nj pod pritiskom difundira, dajući plin metan koji zbog svoje veće molekule ne može iz čelika da izađe difuzijom; osim toga

željezo s vodikom stvara leguru koja je krta. Bosch je spriječio difuziju vodika u čelični zid peći time što je peć postavio iznutra košuljicom od mekog čelika (neosjetljivog prema vodik) i snabdio čelični zid velikim brojem provrta da vodik koji bi kroz košuljicu difundirao može izaći a da ne ulazi difuzijom u sam čelik.



Sl. 6. Shematski prikaz konstrukcije kontaktne peći za sintezu amonijaka pod visokim pritiskom. 1 Zid otporan prema pritisku, 2 prirubnica poklopca, 3 podstava otporna prema vodik, 4 čelična cijev, 5 izolacija, 6 cijevi za kontaktnu masu, 7 ulaz sinteznog plina, 8 provrta za vodik

železo s vodikom stvara leguru koja je krta. Bosch je spriječio difuziju vodika u čelični zid peći time što je peć postavio iznutra košuljicom od mekog čelika (neosjetljivog prema vodik) i snabdio čelični zid velikim brojem provrta da vodik koji bi kroz košuljicu difundirao može izaći a da ne ulazi difuzijom u sam čelik. Danas se osim toga katalizator u reaktorsku cijev umeće u toplinski izoliranoj košari tako da između nje i zida peći ostaje prostor prstenasta presjeka kroz koji prolazi hladni sintezni plin prije ulaska u izmjenjivač topline i/ili katalizator. Na taj način održava se zid razmjerno hladnim i smanjuje se utjecaj vodika na nj (sl. 6). Za gradnju kontaktnih peći upotrijebljeni su i otporni specijalni čelici.

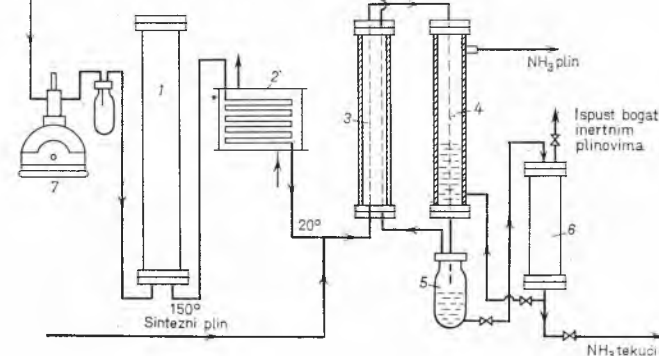
Štetno povišenje temperature sprečava se pogodnim oblikovanjem katalizatorskog prostora i izmjenjivača topline, zatim svrsishodnim uvođenjem struje plina kroz njih. Ako je katalizator smješten u slojevima na rupičastim pregradama u cijevi, između slojeva se uvodi hladni sintezni plin, te se reakcijska smjesa plinova ohladi prije nego ulazi u sljedeći sloj katalizatora. G. Fauser u svojoj novoj peći toplinu među slojevima odvodi indirektno hlađenjem vodom koja pod visokim pritiskom cirkulira u cijevima od krom-nikalnog čelika.

U nekim pećima košara s katalizatorom sadrži svežnjeve cijevi kojima su osi paralelne s osi peći; unutar cijevi ili u međuprostoru oko njih smješten je katalizator, a oko cijevi (odn. kroz njih) struji hladni cirkulacioni plin oduzimajući toplinu reakcije iz samog katalizatorskog sloja gdje nastaje. Na taj se način postiže povoljan tok temperature uzduž katalizatorskog sloja: u prvom dijelu, gdje se zbiva glavnina reakcije, temperatura je viša i reakcija brža, na zadnjem dijelu je temperatura niža te se tamo plinska smjesa približava povoljnijem ravnotežnom sastavu.

Izdvajanje amonijaka iz reakcijske smjese plinova.

U zavisnosti od pritiska pod kojim je nastala, reakcijska smjesa sadrži na izlasku iz kontaktne peći $8\cdots 25\%$ NH_3 po volumenu.

On se iz te smjese izdvaja obično u tekućem stanju hlađenjem.



Sl. 7. Izdvajanje amonijaka iz reakcijske smjese kondenzacijom u tekućem stanju. 1 kontaktna peć s ugrađenim izmjenjivačem topline, 2 hlađenje vodom, 3 regenerator hladnoće (izoliran), 4 izolirana posuda za duboko hlađenje, 5 odvajanje tekućeg amonijaka, 6 posuda za ekspanziju, 7 kompresor za cirkulaciju

Ako je ukupni pritisak visok i sadržaj amonijaka u plinu velik, znatan se dio amonijaka izdvaja iz plina već kad se on ohladi vo-

dom, ostatak se kondenzira time što se u plin, prethlađen u regeneratoru hladnoće 3 (sl. 7), u hladilu 4 uštrcava tekući amonijak, koji se isparava i time hladi plin. Na taj se način jedan dio amonijaka dobije u tekućem stanju (u kojem se lako sprema i transportira), a drugi u obliku plina (koji se može odmah dalje preradivati, na pr. na gnojiva i dušičnu kiselinu). Ako amonijak treba sav da bude u tekućem stanju, plin se mora uz pomoć rashladnog uređaja kondenzirati. Iz amonijakom siromašnog reakcijskog plina, kad su troškovi kondenzacije amonijaka veliki, amonijak se može ukloniti i otapanjem u vodi pod pritiskom u punjenom apsorpcijskom tornju. Dobiva se čista amonijska voda sa 28...30% NH_3 . Taj postupak ima nedostatak da se cirkulacioni plin zasićuje vodenom parom, koja djeluje štetno na katalizator; ako je amonijak potreban u plinovitom stanju, on se iz vode mora istjerati parom, što uzrokuje dodatne troškove. Tekući amonijak sprema se pod pritiskom u spremištima koja radi veće čvrstoće imaju (pri većim sadržajima) oblik kugle.

Najvažniji postupci sinteze amonijaka. Modificiranjem Haber-Boschova postupka, bilo zbog upotrebe drugih sirovina bilo radi njegovog poboljšanja ili radi zaoblazjenja njegove patentne zaštite, nastali su pojedini postupci sinteze amonijaka koji se većinom nazivaju prema njihovim autorima, a razlikuju se među sobom po porijeklu sinteznog plina, po primijenjenom katalizatoru, po radnom pritisku i po konstrukciji kontaktne peći i načina kako radi. Kako je već spomenuto, mnoge od tih razlika, koje su bile tipične dok je po svakom postupku radilo malo tvornica, postale su manje oštre kad je sagrađeno mnogo (često manjih) tvornica u kojima su konstrukteri kombinirali karakteristike različitih postupaka.

Haber-Boschov postupak. O pojedinim fazama tog najstarijeg postupka uglavnom je bilo govora prije. U toku razvoja tog postupka pogonski pritisak, koji je dugo bio 200 atm, povišen je na 350 atm. Sintezni plin se u zapadnoj Njemačkoj (Ludwigshafen-Opau) dobiva iz kamenouglenog koksa i smeđuugljenih briketi, u srednjoj Njemačkoj (Leuna) iz smeđeg ugljena i nisko-temperaturnog smeđuuglenog koksa. U drugim zemljama se Haber-Boschova peć (sl. 8 a) upotrebljava i sa sinteznim plinom dobivenim na drugi način. Konverzija je 10...15% NH_3 . Od Haber-Boschova postupka malo se razlikuje postupak Nitrogen Engineering Corp. (NEC), koji je mnogo primijenjen u Americi.

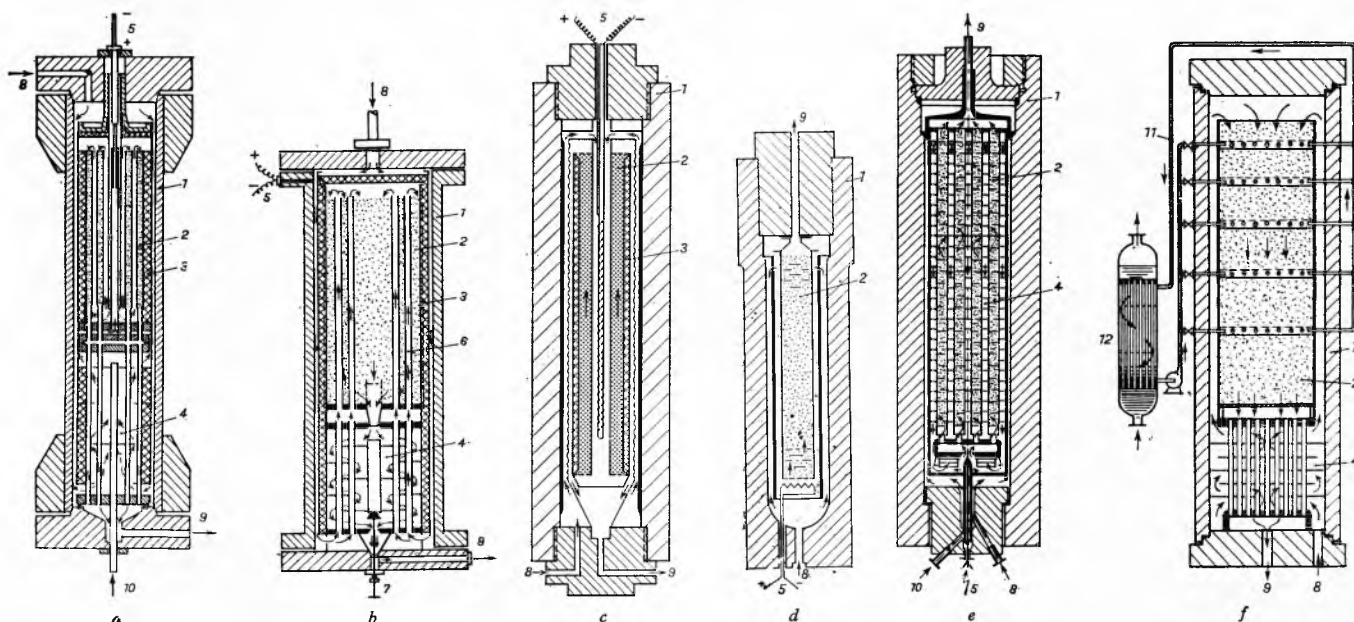
Fauserov postupak radi također pod 200...300 atm; u prvobitnom obliku razvit je za sintezu amonijaka na bazi elektrolitskog vodika, a dušik se dobivao iz izlaznih plinova od oksidacije amonijaka zrakom. Konverzija sa starom Fauserovom peći (sl. 8 b) navodno je do 16% NH_3 , s novom peći (sl. 8 f) do ~20%.

Postupak Casale radi s višim pritiscima, 500...900 atm. Amonijak se iz kružnog toka uklanjanja u tekućem stanju samo s pomoću hlađenja vodom. Uslijed toga ostaje u plinu koji se recirkulira više amonijaka (3...5%); time se smanjuje toplina reakcije, koja je na tom povišenom pritisku vrlo velika. (Smanjuje se malo i konverzija, ali je zbog visokog pritiska ipak 20...25% NH_3 .) U Casaleovoj peći (sl. 8 c) nema posebnog izmjenjivača topline, nego sloj katalizatora zauzima cijelu visinu pećnog prostora, a reakcijska se toplina odvodi hlađenjem katalizatorskog sloja i reagiranih plinova sinteznim plinom. Cirkulacija plina pod pritiskom obavljala se (bar u prvobitnoj izvedbi) injektorima, što je omogućavalo tačniju regulaciju brzine strujanja plina kroz peć.

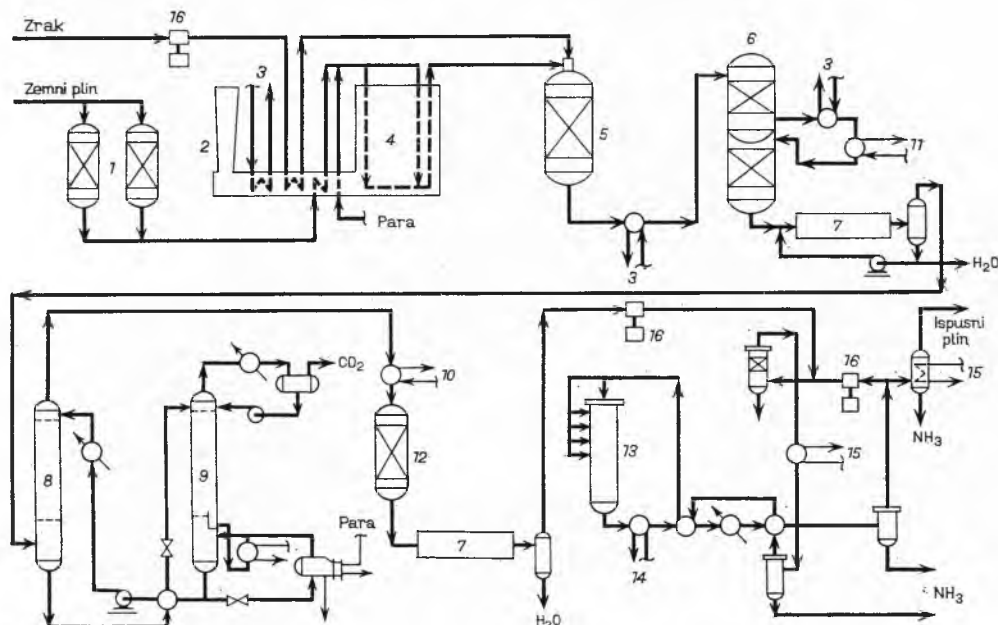
Claudeov postupak odstupa više nego drugi od Haber-Boschova; on primjenjuje pritisak od 1000 atm (što daje konverziju od 40%), uklanja amonijak u tekućem stanju dovoljno potpuno samim vodnim hlađenjem, u prvobitnoj izvedbi nema recirkulacije plina pod pritiskom, nego se izlazni plin pušta u atmosferu ili, radi iskorištenja njegove topline, vraća u niskopritisni dio procesa. Uslijed visokog pritiska toplina razvita po jedinici volumena velika je, te nije potrebno predgrijavanje sinteznog plina, ali je kontrola temperature otežana i vijek trajanja katalizatora je kratak (3 mjeseca). Zbog toga su peći male i katalizator je u njima smješten u patroni koja se lako i brzo mijenja (sl. 8 d). Više takvih peći spojeno je paralelno i u seriji. Ukupno iskorištenje je ~80%. Prednost je postupka jednostavnost i male dimenzije aparature, nedostatak je slabije iskorištenje, kratak vijek katalizatora i viši troškovi obnove i održavanja visokopritisne aparature. Postupak je prvobitno radio na bazi vodika dobivenog hlađenjem koksnog plina, ali se u novije vrijeme primjenjuje i sa sinteznom smjesom na bazi zemnog plina. U novijim izvedbama, pri radu sa sinteznim plinom koji ne sadrži inertnih primjesa, primjenjuje se također hlađenje katalizatora sinteznim plinom i recirkulacija plina, čime se iskorištenje povećava.

Postupak Uhde-Mont Cenis može raditi uslijed upotrebe specijalnog katalizatora na niskoj temperaturi (400 °C), te postiže konverziju od 25% već pod pritiskom od 100 atm. Prvobitno je razvit za rad na bazi koksnog plina; sintezni se plin čisti od CO metanacijom na nikalnom katalizatoru.

Postupak Kellog. Američka inženjerska firma The M. W. Kellog Co, koja je posljednjih nekoliko godina projektirala i sagradila četrdesetak tvornica sintetskog amonijaka s ukupnim kapacitetom od preko 10 miliona tona godišnje, ostvarila je tim povodom najveće napretke u racionalizaciji te proizvodnje, uz primjenu aparature koja je dosad imala najviše uspjeha. O nekim od tih napredaka bilo je već prije govora (uvođenje centrifugalnih kom-

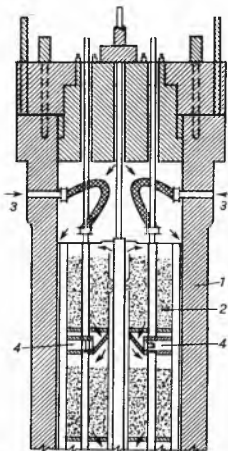


Sl. 8. Kontaktne peći za sintezu amonijaka. a Haber-Bosch, b Fauser stara, c Casale, d Claude stara, e Claude nova, f Fauser nova. 1 Visokopritisni plašt, 2 katalizator, 3 izolacija, 4 izmjenjivač topline, 5 električno grijanje za stavljanje u pogon, 6 cijevi za hlađenje katalizatora sinteznim plinom, 7 ventil za regulaciju predgrijavanja sinteznog plina, 8 ulaz sinteznog plina, 9 izlaz reakcijske smjese plinova, 10 ulaz hladnog plina, 11 cirkulacija rashladne vode pod pritiskom, 12 parni kotao



Sl. 9. Postupak Kelloga za proizvodnju amonijaka. 1 Desulfuracija, 2 proizvodnja topline, 3 proizvodnja pare, 4 prvi stupanj reformiranja, 5 drugi stupanj reformiranja, 6 konverzija ugljik-monoksida, 7 hlađenje i rekuperacija topline, 8 apsorpcija ugljik-dioksida, 9 desorpcija ugljik-dioksida, 10 predgrijavanje plina za metanaciju povratnom toplinom iz izmjenjivača 11, 12 metanacija, 13 kontaktna peć za sintezu amonijaka, 14 proizvodnja pare ili predgrijavanje pojne vode, 15 hlađenje amonijačnim rashladnim strojem, 16 kompresori za zrak, sintezni plin i recirkulaciju

presora, integracija energetske bilance, povišenje pritiska u proizvodnji sinteznog plina i sniženje sinteznog pritiska). Sl. 9 prikazuje modernu tehnološku shemu proizvodnje amonijaka. Sirovina je u prikazanom slučaju zemni plin (s malim izmjenama upotrebljavaju se destilati nafte); sintezni plin proizvodi se reformingom ugljikovodika, konverzijom monoksida vodenom parom i apsorpcijom dioksida etanolaminima, sve pod pritiskom, a čisti se od ostataka monoksida metanacijom; u tvornicama kapaciteta iznad 600 t/d svi su kompresori centrifugalni i zagone se protutlačnim parnim turbinama. Time, i daleko-sežnom rekuperacijom topline u cijelom procesu, postignut je visok ukupni stepen iskorištenja kemijske energije goriva (spaljenog u peći 2) kako za proizvodnju mehaničke energije tako i za grijanje u pogonu. Kontaktna već za samu sintezu tipa je s debelim i širokim slojevima katalizatora i s hlađenjem plina među slojevima pomoću mlazova hladnog sinteznog plina. Sl. 10 pokazuje gornji dio takve peći; u donjem dijelu nalazi se izmjenjivač topline kao u pećima na sl. 8 a, b.



Sl. 10. Kontaktna peć po Kellogu. 1 Visokopritisni sloj, 2 katalizator, 3 ulaz hladnog plina, 4 mlaznica za hladni plin

Upotreba amonijaka

Godine 1965 od svjetske proizvodnje amonijaka oko 85% potrošilo se na proizvodnju umjetnih gnojiva (oko 15% u obliku amonijum-sulfata, 30% u obliku amonijum-nitrata i nitrata-sulfata, 10% u obliku karbamida, 15% u obliku čvrstih i tekućih miješanih gnojiva, 15% u drugim oblicima, uključivši upotrebu samog amonijaka i amonijačne vode kao gnojivo (v. *Gnojiva, umjetna*). Ostatak od 15% (oko 4 Mt u 1965) razdijeljen je na bezbroj upotreba u svim granama ljudske djelatnosti. Sve je primjene ovdje nemoguće navesti, stoga je nabrojavanje u nastavku nužno nepotpuno. Iz amonijaka se pravi dušična kiselina (v. dalje), koja opet služi za proizvodnju nitrata i drugih spojeva, uključivši eksplozive, boje, insekticide i detergente. Dušični oksidi potrebni u proizvodnji sumporne kiseline po procesu olovnih komora proizvode se spaljivanjem amonijaka. Velika količina amonijaka troši se pri dobivanju

sode po Solvayevom postupku. Cijanidi, amidi, amini, nitrili, organski intermedijari i mnoštvo drugih kemikalija proizvodi se iz amonijaka ili s pomoću njega. U industriji vrenja amonijak se upotrebljava kao izvor dušika potrebnog za rast kvašćevih gljivica i drugih mikroorganizama. Katalitičkim rastvaranjem amonijaka dobiva se smjesa vodika i dušika sa više ili manje amonijaka, koja se upotrebljava kao reduktivna atmosfera pri termičkoj obradi čelika i legura nikla, bakra i dr., također u metalokermici za redukciju metalnih oksida i sinterovanje reduciranog metala. Djelomično rastvoreni amonijak upotrebljava se za nitriranje legiranih čelika. Amonijak se upotrebljava također u procesu skidanja kositra s otpadnog bijelog lima i u procesima dobivanja nekih metala, kao bakra, nikla, molibdena i volframa, iz njihovih ruda. U industriji nafte bezvodni amonijak je najbolje

sredstvo za neutralizaciju kiseline u prerađevinama (radi zaštite uređaja od korozije) jer brzo difundira u njih, neutralizira kiselinu bez stvaranja vode i emulzija, a višak amonijaka i produkti neutralizacije lako se uklanjaju. Amonijačne otopine mogu se upotrijebiti pri dobivanju butadiena i drugih nezasićenih ugljikovodika iz naftnih plinova.

Amonijak je važna kemikalija u proizvodnji lijekova: sulfaspojeva, vitamina, antimalarika, metionina i drugih aminokiselina. Amonijak i njegovi derivati često se upotrebljavaju u proizvodnji zubnih pasta i kozmetičkih preparata.

Proizvodnja celuloze i kemijske drvenjače po amonijum-sulfitnom postupku čini se da zauzima sve više maha zbog znatnih prednosti, a pošto su prebrodne teškoće koje su se suprotstavljale uvođenju u praksu (v. *Celuloza*, TE 2, str. 576, i *Papir*).

U proizvodnji tekstilnih vlakana amonijak se najviše upotrebljava za pravljenje Schweitzerove otopine kao otapala za pamuk i za proizvodnju heksametilendiamina i kaprolaktama, koji su međuprodukti različitih vrsta Nylona. Upotrebljava se također u bojadisarstvu i drugoj doradi tekstila.

Amonijak se od svih rashladnih sredstava upotrebljava u najvećim količinama zbog nekih fizičkih svojstava koja ga čine naročito pogodnim za tu svrhu: velika latentna toplota isparavanja, mala gustoća para, kemijska postojanost i antikoroziivnost.

U industriji plastičnih masa amonijak služi kao sirovina za proizvodnju karbamida i melamina, komponenata urea-formaldehidnih i melamin-formaldehidnih smola, također kao katalizator u polimerizaciji.

Pri modernom kloriranju pitke vode, ovoj se osim klora dodaje i bezvodni amonijak. Pri tome nastaju mono- i dikloramin, koji imaju trajnije djelovanje nego sam klor i mogu biti prisutni u većim koncentracijama a da ne daju vodi miris i okus po kloru.

Amonijak se dodaje lateksu prirodnog i umjetnog kaučuka radi njegove stabilizacije. Neki se proizvodi od gume vulkaniziraju u atmosferi amonijaka. I ubrzivači vulkanizacije koji se obično upotrebljavaju prave se od amonijaka.

Dušik-tetraoksid i hidrazin upotrebljavani kao raketna goriva, proizvode se iz amonijaka (v. dalje). Amonijak se upotrebljava pri umnožavanju crteža, npr. po Ozalid-postupku. U industriji kože služi za konzerviranje štavni otopina, kao sredstvo za skidanje dlaka i u drugim procesima. Sastojak je nekih sredstava za suho čišćenje i specijalnih sapuna. U obliku amonijačne vode (»salmijak«) mnogo je upotrijebljeno sredstvo za čišćenje u kućanstvu i industriji.

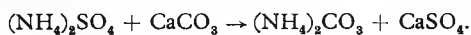
Amonijum

Kao što je već naprijed spomenuto, adicijom protona na amonijak nastaje vrlo stabilan kompleksan ion NH_4^+ , amonijum-ion, analogan hidronijum-ionu H_3O^+ . (Amonijum-ion se ponekad piše $[\text{H}(\text{NH}_3)]^+$, a hidronijum-ion $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$, ali se hidronijum-ion najčešće radi kratkoće piše H^+ i naziva vodikov ion). Amonijum-ion ima slična svojstva kao ioni alkalnih metala; s anionima kiselina daje amonijum-soli, koje su slične solima alkalnih metala po svojstvima kao što je topljivost, ali se od njih razlikuju po tome što se grijanjem ili kalcinacijom u cjelini isparavaju, ukoliko ne predstavljaju komplekse s metalnim radikalima. Slobodni radikal amonijum izoliran je samo u obliku amalgama; on ima metalna svojstva: poput alkalnih metala daje amalgamu konsistenciju maslaca, a iz otopina metalnih iona, kao iona bakra, kadmijuma, cinka, izlučuje elementarni metal. Mogu se pripraviti otopine amonijuma u tekućem amonijaku, koje su modre poput otopina natrijuma i kalijuma, a i inače su im slične. Vodena otopina amonijaka ponaša se kao slaba baza NH_4OH (za razliku od hidroksida alkalnih metala, koji su vrlo jake baze), amonijumne soli jakih kiselina su stoga u vodenim otopinama hidrolizirane pa te otopine reagiraju slabo kiselo, a kad im se dodaju jake lužine, razvijaju amonijak. Mnoge amonijumne soli, ako im se doda bezvodnog amonijaka na vrlo niskoj temperaturi, tvore soli koje sadrže više molekula amonijaka. Ti se »amonijakati« formulišu kao da sadrže »kristalni amonijak«, analogno »kristalnoj vodi« hidrata, npr. $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$; u stvari je ovdje (kao i kod mnogih hidrata) posrijedi stvaranje kompleksa, npr. prema jednažbi

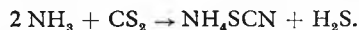


Pri grijanju te soli otpuštaju amonijak; sve su nepostojane iznad 0°C .

Većina amonijumnih soli dobiva se tako da se odgovarajuća kiselina neutralizira amonijakom. Ponekad se jedna amonijumna sol dobiva iz druge (koja je jeftino raspoloživa) dvostrukom zamjenom, npr.



Neke se amonijumne soli dobivaju specijalnim postupcima, npr. amonijum-tiocijanatom (rodanid), sol koja se upotrebljava u bojadisarstvu, proizvodi se djelovanjem amonijaka na ugljik-disulfid:



U ovoj enciklopediji mnoge amonijumne soli (ukoliko su tehnički značajne) obrađene su u člancima u kojima se govori o dotičnim kiselinama (v. npr. *Bor* za amonijum-borate, *Brom* za amonijum-bromid). U nastavku su obrađene tehnički najvažnije amonijumne soli: karbonati, klorid, sulfat, nitrat, fosfati.

Amonijum-karbonati. U sistemu $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ poznati su sa sigurnošću ovi spojevi: hidrogenkarbonat (bikarbonat) NH_4HCO_3 , karbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, seskvikarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i karbamat $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$. Od njih je bikarbonat najbolje definiran i najpostojaniji je spoj: pri stajanju na zraku svi drugi pretvaraju se u njega (uz velike gubitke težine). On je i tehnički najvažniji spoj iz sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Amonijum-bikarbonat (hidrogenkarbonat) je bezbojna sol, $d \sim 1,586$, na običnoj temperaturi postojan, grijan do ispod $t. t.$ raspada se na NH_3 , CO_2 i H_2O . Spremljen u zatvorenoj posudi ne smije se zagrijati iznad $\sim 33^\circ\text{C}$ jer se inače može raskvasiti uslijed kondenzacije vode. Od svih $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ -spojeva najmanje je topljiv u vodi i jedini se od njih u vodi topi kongruentno (bez promjene sastava). Topljivost na $0, 20$ i 40°C iznosi 11,9, 21,6, 36,6 grama u 100 grama vode.

Čisti amonijum-bikarbonat proizvodi se tako da se otopina sintetskog amonijaka zasiti čistim ugljik-dioksidom, kontinuirano najbolje u apsorpcijskoj koloni, ev. uz hlađenje, zbog egzoternosti reakcije. Iz zasićene otopine ispadaju kristali koji se lako filtriraju, ispiru i suše na $\sim 50^\circ\text{C}$. Upotrebljava se najviše kao prašak za pečenje.

Tzv. **amonijum-karbonat**, u stvari smjesa $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ -spojeva sa više NH_3 nego što odgovara hidrogenkarbonatu, teško se odvaja od vode kristalizacijom, pa se stoga proizvodi tako da se u komorama kondenziraju plinovite smjese koje sadrže NH_3 , CO_2 i H_2O u

podgodnom omjeru. Dobiveni produkt ima jak miris po amonijaku; upotrebljava se u medicini, također kao prašak za pečenje.

Amonijum-klorid (salmijak), NH_4Cl , bijela je sol koja kristalizira u kubnom sistemu, $d_4^{20} 1,526$. Na veličinu i habitus kristala upadljivo utječu male količine dodataka u otopini iz koje ispadaju kristali; to se u tehnici iskorištava za dobivanje produkata različite grubosti zrna. Amonijum-klorid se ponešto isparava već na temperaturi vodne kupelji, na 338°C sublimira dajući paru koja je potpuno disocirana na amonijak i klorovodik. $T. t.$ (pod $34,5 \text{ atm}$) 520°C . Koncentracija zasićene otopine soli u vodi iznosi 27,2% na 20°C a 46,6% na $t. k.$, 116°C . Tek pri relativnoj vlažnosti zraka iznad 70% napon je para vode nad zasićenom otopinom manji nego u zraku, te se sol na zraku raskvasuje; u suhom zraku se, prema tome, ne mijenja pri skladištenju. Vodene otopine i pare salmijaka jako nagrizažu željezo, bakar, bronz i mjed, a pomalo i olovo.

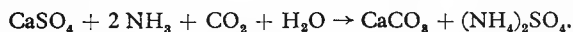
Amonijum-klorid je pod imenom *ἀμμωνιακόν* (ammoniakon) i sal ammoniacum bio poznat već u starom vijeku. Iz latinskog naziva nastalo je njegovo trivijalno ime »salmijak«, koje se u kemiji odavno upotrebljava. Prema njemu se u njemačkom vodena otopina amonijaka naziva »Salmiakgeist« (duh salmijaka, kao što alkohol zove »Weingeist«, duh vina); to je naš pučki govor skratio u »salmijak« i tako naziva tu otopinu, a ne amonijum-klorid.

Amonijum-klorid nastaje kao nusproizvod u proizvodnji sode po amonijačnom postupku i odatle dolaze na tržište najveće količine. Proizvodi se mjestimice također iz amonijum-sulfata (zapravo $\text{SO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) ili amonijum-sulfata i natrijum-klorida dvostrukom zamjenom u vodenoj otopini. Natrijum-sulfat odn. -sulfat, koji ispada kao manje topljiva sol, ofiltrira se, a matični se lug koncentrira i podvrgava kristalizaciji. Amonijum-klorid se može čistiti sublimacijom, ali je ekonomičnije upotrebljavati čiste sirovine i odmah proizvoditi proizvod željene čistoće.

Veći dio proizvedenog amonijum-klorida upotrebljava se u proizvodnji suhih baterija (v. *Baterija*); znatna je i njegova upotreba kao taljivo i sredstvo za čišćenje pri lemljenju, kositrenju i cinčanju; u manjoj mjeri upotrebljava se i kao gnojivo (često u smjesi sa kalcijum-karbonatom). Za lemljenje omiljeo je salmijak u tvrdim komadima vlaknaste strukture, koji se dobivaju sublimacijom; za cinčanje traže se često kristali dužine do nekoliko centimetara, tzv. »pasji zubi«, dobiveni kristalizacijom uz sporo hlađenje otopine koja sadrži male količine različitih dodataka; za upotrebu kao gnojivo proizvodi se (s pomoću dodatka npr. 0,1% MnCl_2) u obliku malih kuglica (zaobljenih ikozitetraedara) koje se ne sljepljuju već tvore sipku masu. U malim količinama upotrebljava se amonijum-klorid i u medicini kao diuretik, diaforetik i ekspektorant.

Amonijum-sulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, tvori bezbojne rompski-bipiramidalne kristale, $d_4^{20} 1,769$, kojima veličina i habitus znatno zavise od prisutnosti malih količina različitih tvari u otopini iz koje kristaliziraju. Napon para čiste bezvodne soli do 80°C praktički je jednak nuli. Pri grijanju otpušta amonijak, te se tako već ispod temperature taljenja pretvara u amonijum-hidrogensulfat (bisulfat), koji ima $t. t.$ $146,9^\circ\text{C}$. U 100 g vode otapa se 70,6 g soli na 0°C a 103,8 g na 100°C . Netopljiv je u alkoholu i acetonu.

Glavni način proizvodnje amonijum-sulfata bio je kroz dugo vrijeme reakcijom amonijaka iz amonijačne vode ili plina kokerija i plinara sa sumpornom kiselinom (v. naprijed Amonijak); u novije se vrijeme proizvodi sve više, na isti način, iz sintetskog amonijaka. Kako je sintetski amonijak raspoloživ po niskoj cijeni, a amonijum-sulfat ima dobro tržište, mnoge industrije koje imaju na raspolaganju sumpor, sumpornu kiselinu ili sumpor-dioksid kao nusproizvod, često imaju računa da iz njih proizvode amonijum-sulfat. Za zemlje koje ne raspolažu sumporom može biti važan postupak proizvodnje amonijum-sulfata iz sadre ili anhidrita prema bruto-reakciji:

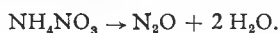


Amonijum-sulfat je klasično amonijačno umjetno gnojivo, koje se odavno upotrebljava ili samo ili kao sastojak miješanih gnojiva. U toj upotrebi danas ga je najvećim dijelom zamijenio amonijum-nitrat. Amonijum-sulfat upotrebljava se također za to da se gorivi materijali učine teže zapaljivim, nadalje u kožarstvu, u proizvodnji plastičnih masa i kao hranljivi dodatak komini pri proizvodnji kvasca.

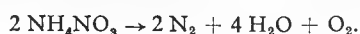
Amonijum-nitrat, NH_4NO_3 , tvori bijele kristale, $d^{20}_4 1,725$, izvanredno lako topljive u vodi (u 100 g vode otapa se na 0 °C 118 g soli, na 30 °C 232 g, na 60 °C 410 g, na 100 °C 843 g) i uslijed toga vrlo higroskopske, što uzrokuje teškoće u njegovoj upotrebi kao eksploziv i donedavna je ograničavalo njegovu primjenu kao gnojivo. Lako je topljiv i u tekućem amonijaku. Plinoviti bezvodni amonijak apsorbira dajući tzv. *Diversovu tekućinu*; vjerojatno je posrijedi stvaranje adicijskih spojeva. NH_4NO_3 topljiv je u metilalkoholu, mnogo manje u etilalkoholu, vrlo malo u acetonu, netopljiv je u eteru. T. t. čistog NH_4NO_3 je 169,6 °C; otopina sa 10% H_2O smrzava se na 95 °C, 96% tna otopina na 180 °C. Pri otapanju amonijum-nitrata u vodi apsorbira se toplina; on se stoga može upotrijebiti kao sastojina smjesa soli (rashladnih smjesa) koje daju hladnoću otapanjem u vodi (npr. $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NaCl}$).

Čvrsti NH_4NO_3 postoji u pet modifikacija, označenih grčkim slovima od α do ϵ . Modifikacija α , tetragonalna, postojana je ispod -18 °C; na običnoj temperaturi postojana je rompska modifikacija β ; na 32,1 °C prelazi u drugu rompsku modifikaciju γ , koja, opet, na 84,2 °C prelazi uz znatnu kontrakciju volumena u tetragonalnu modifikaciju δ . Modifikacija ϵ postojana je iznad 125 °C. NH_4NO_3 u sitnim kristalima ima sklonost da na skladištu očvrstne u tvrdnu masu kojom se teško rukuje; smatra se da prelaz iz jedne modifikacije u drugu ima utjecaja na to ponašanje.

Amonijum-nitrat je na običnoj temperaturi vrlo postojan, zagrijan na 200–260 °C raspada se na vodu i dinitrogen-oksidi (dušik-oksidi, dušik-suboksidi):



Ovom se reakcijom proizvodi N_2O industrijski. Grijan na visoku temperaturu u ograničenom prostoru, ili inicijacijom jakim prenosnim punjenjem u prisutnosti oksidabilnih tvari, amonijum-nitrat se detonantno raspada na dušik, vodu i kisik:

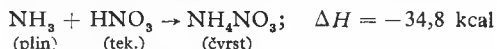


To je osnova za primjenu amonijum-nitrata kao eksploziva (v. *Eksplozivi*). Pri raspadu amonijum-nitrata mogu nastupiti i obje navedene reakcije u različitim omjerima, a mogu nastati u promjenljivim količinama i viši oksidi dušika. Pri raspadu amonijum-nitrata na dušik nastaje i kisik, te NH_4NO_3 u eksplozivnim smjesama djeluje i kao oksidant. I inače, na običnoj temperaturi, NH_4NO_3 djeluje oksidativno na mnoge tvari; njegovu vodenu otopinu reduciraju metali te ona djeluje korozivno na mnoge metalne materijale, napose na bakar i njegove legure. Otporni su prema otopinama amonijum-nitrata neki specijalni čelici.

Proizvodnja amonijum-nitrata. Otkad se čist amonijak i (iz njega) dušična kiselina proizvode industrijski u velikom mjerilu, amonijum-nitrat se proizvodi praktički isključivo najjednostavnijim načinom: iz tih svojih komponenata.

Do kraja drugog svjetskog rata amonijum-nitrat bio je važan poglavito zbog njegove upotrebe kao eksploziv. Njegova enormna primjena u tom svojstvu za vrijeme rata stvorila je velike kapacitete proizvodnje i urodila velikim iskustvom u proizvodnji te soli i rukovanju njome. Stoga su intenzivna istraživanja po završetku rata uskoro dovela do postupaka proizvodnje amonijum-nitrata u obliku pogodnom za upotrebu kao gnojivo, s rezultatom da je amonijum-nitrat danas glavni izvor dušika za svrhe gnojenja tla.

Reakcija neutralizacije amonijaka s dušičnom kiselinom:



vrlo je egzotermna. Kad se toplina ne bi odvodila, temperatura bi toliko porasla da bi se amonijum-nitrat raspadao; toplina reakcije iskorištava se za isparavanje vode koja se unosi s reaktantima. Dušična se kiselina, naime, upotrebljava obično onakva kakva se dobiva oksidacijom amonijaka, tj. sa 50–60% HNO_3 , a amonijak bilo kao plin bilo kao tekućina ili vodena otopina. Za neutralizaciju postoji niz postupaka koji na različite načine iskorištavaju toplinu reakcije. Po jednom postupku (I. G.) amonijak i dušična kiselina unose se u stehiometrijskom omjeru u masu otopine neutralnog nitrata koja cirkulira kroz vakuum-isparivač i neutralizator; dio otopine ekvivalentan unijetim reaktantima izdvaja se iz kružnog toka i vodi na dalju koncentraciju. U postupku BAMAG koncentrirana neutralna otopina u koju se unose reaktanti stalno ključa i iz vode unijete reaktantima toplinom reakcije proizvodi

paru koja se upotrebljava za dalju koncentraciju otopine proizvedenog nitrata. U postupku Fauser neutralizacija se izvodi pod pritiskom; pri ekspaniranju količine otopine ekvivalentne unijetim reaktantima ispari se voda i otopina se koncentrira. Pri postupku Stengel predgrija plinoviti amonijak i predgrijava dušična kiselina uvode se u reaktor u kojemu se toplinom neutralizacije odmah ispari voda, te dolje iz reaktora kontinuirano izlazi talina amonijum-nitrata sa 0,1–0,2% vode.

Ako se (kao u posljednje spomenutom postupku) ne dobije odmah pri neutralizaciji dovoljno koncentrirana otopina amonijum-nitrata, dobivena se razrijeđenija otopina (najčešće > 80%) koncentrira u višestepenim isparivačima na koncentraciju potrebnu da bi se kristalizacijom dobio produkt željenih svojstava. Danas se amonijum-nitrat u tvrdim kuglastim kristalima dobiva najčešće time što se otopina koncentrirana na ~ 95% NH_4NO_3 (= talina amonijum-nitrata sa 5% vode) ubrizgava u vrh tornja pa u njemu pada u obliku sitnih kapljica ususret struji hladnog zraka, uslijed čega kapljice očvrstnu. Modernim postupcima tako dobivene granule ne treba sušiti. One se često posebnim postupkom prevlače tankim slojem inertnog materijala (npr. diatomejskom zemljom) da se ne bi pri skladištenju slijepile i da bi amonijum-nitrat imao potrebnu sipkost pri upotrebi.

Danas se kudikamo najveći dio proizvedenog amonijum-nitrata (valjda ~ 90%) upotrebljava kao gnojivo. On predstavlja gotovo idealno dušično gnojivo jer ima velik sadržaj dušika, i to kako nitrarnog, koji biljka brzo asimilira, tako i amonijumskog, koji djeluje sporije i dulje. Zbog opasnosti pri rukovanju, u nekim je zemljama bila donedavna upotreba gnojiva sa više od 60% amonijum-nitrata zabranjena. Danas je dozvoljeni sadržaj redovito viši: u našoj zemlji iznosi 77%. Od drugih upotreba amonijum-nitrata najveće količine troši proizvodnja eksploziva.

Amonijum-fosfati. *Monoamonijum-(dihidrogen)fosfat*, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, bijela sol $d^{20}_4 1,80$, t. t. 190 °C, vrlo postojana, topljiva u vodi (u 100 g na 0 °C 20 g, na 100 °C 63 g), malo higroskopska, i *diamonijum-(hidrogen)fosfat*, bijela sol $d^{20}_4 1,62$, u vodi topljiva (u 100 g na 0 °C 36 g, na 80 °C 54 g), nepostojana na višoj temperaturi, malo higroskopska, proizvode se neutralizacijom fosforne kiseline amonijakom, a upotrebljavaju se najviše kao gnojiva, u manjoj mjeri kao hranjiva u proizvodnji kvasca, za fosfatiranje metala i za protupožarne impregnacije. *Triamonijum-fosfat*, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, već je na običnoj temperaturi nepostojan i teško se dobiva čist.

OSTALI SPOJEVI DUŠIKA S VODIKOM

To su hidrazin N_2H_4 i dušikovodična kiselina HN_3 , također spojevi dušikovodične kiseline s amonijakom i s hidrazinom: amonijum-azid NH_4N_3 (bruto N_4H_4) i hidrazinijum-azid $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$ (bruto N_5H_5). Posljednja dva spoja nemaju teorijske ni praktične važnosti, pa se ovdje navode samo radi potpunosti.

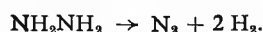
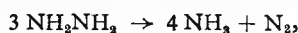
Hidrazin i njegovi derivati

Svojstva hidrazina. Hidrazin, NH_2NH_2 , bezbojna je, prozirna i higroskopska tekućina, koja se na zraku jako dimi; osjetljiva je prema djelovanju kisika u zraku i ima karakterističan miris koji podsjeća na miris amonijaka. Smjese para hidrazina sa zrakom eksplozivne su unutar vrlo široke granica. Mnoge tvari snižuju temperaturu paljenja hidrazina i do sobne temperature, te je on u dodiru s tim stvarima (tekstil, drvo, azbest, pepeo) samozapaljiv. Jako nadražuje sluznice i otrovan je.

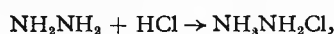
Organske derivate hidrazina opisao je E. Fischer 1875, a tek 12 godina kasnije uspio je Th. Curtis sa saradnicima da izolira iz organskih spojeva sam hidrazin u obliku sulfata. Bezvodni hidrazin priredio je i opisao C. A. Lobry de Bruyn 1894. Hidrazin je ostao laboratorijski kuriozitet do potkraj drugog svjetskog rata, kad su ga Nijemci upotrijebili kao raketno gorivo. Za tu se svrhu i danas najviše upotrebljava, ali je našao primjenu i za mnoge druge svrhe. Vrlo je perspektivna — ako mu se uspije sniziti cijena — njegova upotreba kao gorivo za gorivne baterije.

Hidrazin ima $d^{25}_4 1,0040$, t. k. 113,5 °C, t. t. 2,0 °C. Kritična mu je temperatura 380 °C, kritični tlak 145 atm. Jako je polaran te se otapa samo u vrlo polarnim otapalima, kao što su voda, alkoholi, amonijak, amini. Vodena otopina manje je opasna za rukovanje nego bezvodni hidrazin; vrlo je postojana te se u zatvorenoj posudi može sačuvati bez raspada. Vodena otopina hidrazina koncentracije koja odgovara sastavu $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ naziva se hidrazin-hidrat, mada joj fizička svojstva ukazuju na

postojanje takvog spoja samo na niskoj temperaturi. Hidrazin je termodinamički nepostojan; u odsutnosti zraka može se bez raspada grijati do umjerenih temperatura; na visokoj temperaturi, osobito u prisutnosti metala, raspada se na amonijak i dušik i/ili na dušik i vodik prema jednadžbama

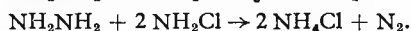
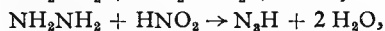
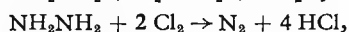
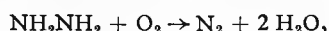


Zbog elektronegativnog karaktera amino-grupe, hidrazin je slabija baza nego amonijak, a zbog toga što se sastoji od dvije amino-grupe (odn. što ima dva slobodna elektronska para, jedan na svakom atomu dušika) on tvori dva niza soli, npr. hidrazinijum-monoklorid i hidrazinijum-diklorid:



Najveći broj hidrazinijum-soli raspada se kad se zagriju; neke od njih, npr. $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_3$ i $\text{N}_2\text{H}_5\text{ClO}_4$ pri tom eksplodiraju. Hidrazinijum-sulfat $\text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{HSO}_4$ u hladnoj je vodi teško topljiv a u vrućoj lako; u tom se obliku hidrazin stoga najlakše izdvaja iz vodene otopine i čisti prekrizacijom.

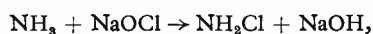
Hidrazin je jako redukcijsko sredstvo; pri redoks-reakcijama on se oksidira redovito na elementarni dušik, ponekad također na amonijak ili dušikovodičnu kiselinu, npr.



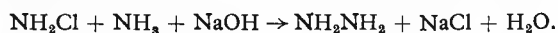
Raspad hidrazina na elemente, uz oslobađanje znatne energije, kataliziraju mnogi metali (npr. Cu, Pt, Ni, Fe) i metalni oksidi. Zato se hidrazin stabilizira dodatkom katalitičkih otrova kao što su sulfidi, tiocijanati, cijanidi i poliamini.

Proizvodnja hidrazina. Za proizvodnju hidrazina danas se upotrebljavaju dva postupka: Raschigov i karbamidni, koji se osnivaju na oksidaciji amonijaka odn. karbamida (mokračevine) natrijum-hipokloritom. U budućnosti mogao bi postati važan treći postupak, koji se danas još nalazi u pokusnoj fazi: tzv. Bergbau- i Bayerov proces, u kojemu se hidrazin nastao oksidacijom amonijaka izolira iz reakcijske smjese vezanjem uz neki keton u obliku intermedijarnog spoja.

Raschigov postupak odvija se u dvjema fazama. Najprije reakcijom između amonijaka i natrijum-hipoklorita nastaje kloramin NH_2Cl :

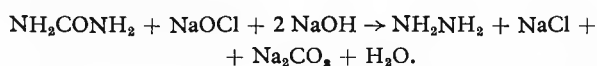


a onda reakcijom između kloramina i amonijaka u višku nastaje hidrazin:



Prva od te dvije reakcije vrlo je brza, druga je spora i zahtijeva grijanje. Međutim, kloramin — naročito u prisutnosti metalnih iona — može reagirati i s nastalim hidrazinom i oksidirati ga na dušik i amonijum-klorid. Ta se reakcija sprečava upotrebom velikog viška amonijaka, brzim grijanjem na višu temperaturu (jer se reakcija stvaranja hidrazina povišenjem temperature ubrzava, dok je raspad hidrazina o temperaturi uglavnom nezavisna) i dodatkom minimalnih količina tvari koje vežu i dezaktiviraju metalne ione (npr. želatine, tutkala, skroba, kazeina). Za ekonomiku procesa važna je rekuperacija amonijaka dodatog u suvišku. Natrijum-klorid i hidroksid uklanjaju se kristalizacijskim isparivanjem, a dobivena otopina hidrazina se koncentrira višestrukom rektifikacijom i azeotropskom destilacijom, npr. s anilinom. Iskorištenje pri pripremi kloramina može biti 95% u odnosu na klor upotrijebljen za dobivanje hipoklorita, iskorištenje u proizvodnji hidrazina 70% u odnosu na kloramin, tako da iskorištenje proizvodnje hidrazina u odnosu na klor može biti približno 65%.

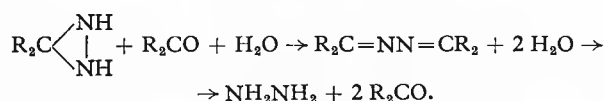
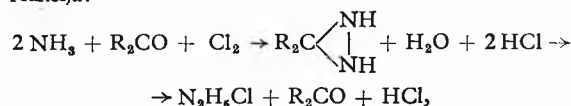
Karbamidni postupak odvija se prema jednadžbi



Hladna otopina karbamida dodaje se hladnoj alkalnoj otopini natrijum-hipoklorita (dobivenoj uvođenjem kloru u natrijumsku lužinu). Bitni su za povoljno iskorištenje i ovdje Raschigovi inhibitori (tutkalo itd.). Toplinom reakcije smjesa se brzo zagrije do 100 °C, na kojoj je temperaturi reakcija vrlo brza. Reakcijska smjesa, koja sadrži ~35 g/l hidrazina, može se dalje obrađivati kao u Raschigovu procesu, ili se neutralizira sumpornom kiselinom i iz nje taloži hidrazinijum-sulfat $\text{N}_2\text{H}_5 \cdot \text{HSO}_4$, iz koga se hidrazin oslobađa dodatkom lužine.

Raschigov postupak jeftiniji je u pogonu od karbamidnog jer su mu polazne sirovine jeftinije, ali je skuplji u investicijama jer zahtijeva skuplju aparaturu. Iz toga slijedi da je za postrojenja manjeg kapaciteta pogodniji karbamidni postupak, a za postrojenja većeg kapaciteta Raschigov.

Procesi Bergbau i Bayer predviđaju industrijsko provođenje ovih reakcija:



Reakcijom amonijaka s klorom u prisutnosti nekog ketona, npr. butanona (metiletilketona) dobiva se jedan diazaciklopropan (npr. 3-metil-3-etildiazaciklopropan) koji se može ili hidrolizirati kiselinom u hidrazinijum-sol ili daljim ketonom prevesti u ketazin, koji hidrolizom pod pritiskom daje hidrazin-hidrat. Hidrolizom se keton regenerira.

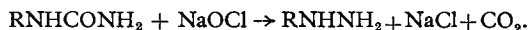
Osim navedenih postupaka predloženi su za proizvodnju hidrazina i drugi, u novije vrijeme npr. primjena tinjajućeg izbijanja ili kemonuklearne reakcije, ali nijedan od tih postupaka do danas nije proveden u praksi.

Upotreba hidrazina. Zbog svoje velike reaktivnosti hidrazin će bez sumnje postati kemikalija upotrebljiva za bezbroj primjena kad postane cijenom pristupačniji. Kako je već naprijed rečeno, danas se najveće količine hidrazina (i alkil-hidrazina) upotrebljavaju kao raketno gorivo. Hidrazini imaju od svih tekućih goriva koja se mogu skladištiti najveće specifične impulse (postizive potiske po jedinici mase i po jedinici volumena); oni se spontano zapale u dodiru s oksidantom; toplina sagorijevanja im je doduše razmjerno mala (hidrazin 1940 kcal/kg s kisikom, 2430 kcal/kg s fluorom), ali oni zahtijevaju malo oksidanta, te je razvita toplina po jedinici smjese goriva i oksidanta velika. Nedostatak je hidrazina visoka tačka taljenja; metilhidrazini tog nedostatka nemaju (npr. monometilhidrazin t.t. —52,4 °C).

U manjim količinama upotrebljava se hidrazin za proizvodnju derivata koji služe kao sredstva za ekspanziranje u proizvodnji plastičnih i elastičnih pjenastih materijala, nadalje za uklanjanje tragova kisika iz vode u parnim kotlovima i kloru iz kemijski čiste solne kiseline, za proizvodnju tetracena (v. str. 531), za proizvodnju niza lijekova, kao inhibitor rasta biljaka (za sprečavanje rasta korova, klijanja krompira i luka u skladištu, brzog rasta trave u vrtovima i zelenom pojasu cesta, preranog cvjetanja voćaka, rasta zaperaka duhana itd.) i nekim drugim primjenama koje zasad troše minimalne količine. Kako je spomenuto u uvodu, potencijalno je možda najvažnija primjena hidrazina kao goriva za gorivne ćelije. Zbog velike reaktivnosti hidrazina anodna reakcija oksidacije hidrazina na dušik i na nižim temperaturama vrlo je brza, uslijed toga su gustoće struje velike a anodna polarizacija minimalna (v. *Gorivne baterije*).

Organski derivati hidrazina. Organski hidrazini izvode se od hidrazina analogno kao amini iz amonijaka, tj. time što se atomi vodika u hidrazinu supstituiraju alkilnim ili arilnim grupama. Tehničku važnost danas imaju prvenstveno *N*-mono- i disupstituirani hidrazini, pri čemu su alkinne i arilne grupe u dialkil- i diarilhidrazinima po pravilu jednake, a mogu se nalaziti ili obje na istom atomu dušika (asimetrični ili *N,N*-dialkil- odn. diarilhidrazini) ili svaka na drugom atomu dušika (simetrični ili *N,N'*-dialkil- ili diarilhidrazini).

Alkilhidrazini su jako bazične tekućine koje se na zraku dime i djeluju kao jaka redukcijska sredstva. Mogu se prirediti na mnogo načina, od kojih je samo manji broj pogodan za industrijsku proizvodnju. Ako se u Raschigovu postupku proizvodnje hidrazina umjesto amonijaka upotrijebe amini, dobivaju se *N*-alkilhidrazini. Odlična iskorištenja daje reakcija kloramina (dobivenog iz amonijaka i klora) u plinskoj fazi s bezvodnim primarnim ili sekundarnim aminima. Monoalkilhidrazini dobivaju se alkilacijom hidrazina alkilsulfatima, drugi se priređuju posrednim metodama, npr. time što se prije alkilacije jedan od atoma dušika blokira reakcijom s nekim aldehidom, a nastali hidrazon poslije alkilacije hidrolizira. Asimetrični dimetilhidrazin može se dobiti i redukcijom dimetilnitrozamina: $R_2N \cdot NO \rightarrow R_2N \cdot NH_2$ (u tehnički cinkom i octenom kiselinom) ili reakcijom *N*-alkilkarbamida hipokloritom:

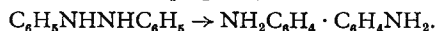


Monoalkilhidrazini upotrebljavaju se za proizvodnju supstituiranih pirazolskih derivata, dimetilhidrazini služe kao raketna goriva koja pred hidrazinom imaju prednost da im je tačka taljenja niža (npr. asimetrični dimetilhidrazin t.t. $-51,7^\circ C$).

Tehnički su mnogo važniji od alkilhidrazina *arilhidrazini* i heterociklički supstituirani hidrazini. Monosupstituirani takvi hidrazini dobivaju se redukcijom diazonijum-soli: $ArN_2Cl \rightarrow ArN_2H_2$ ili reakcijom između aromatskih i heterocikličkih spojeva s pokretljivim halogen-atomom i hidrazina. Simetrični diarilhidrazini mogu se dobiti selektivnom redukcijom nitrospojeva preko azospojeva: $2 RNO_2 \rightarrow RN:NR \rightarrow RNHNHR$.

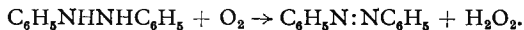
Najvažniji monoarilhidrazin je *fenilhidrazin*, $NH_2NHC_6H_5$, bezbojno ulje slabo aromatskog mirisa, $d_4^{20} 1,0978$, t. k. $141 \cdots 142^\circ C$ (750 mmHg), t. t. $19,6^\circ C$ (bezvodni), $24,1^\circ C$ (hidrat). Slaba je jednokiselna baza koja se na zraku mijenja uz promjenu boje. Jako je redukativno sredstvo pa je stoga nepostojan; može se stabilizirati dodatkom $1 \cdots 3\%$ heksametilentetramina. Proizvodi se u znatnim količinama redukcijom benzendiazonijum-soli natrijum-sulfitom i služi — poput drugih monoaril-hidrazina (npr. 4-tolilhidrazina, 3-nitrofenilhidrazina, 2,4-dinitrofenilhidrazina) kao intermedijar za proizvodnju derivata pirazola, koji su važni kao komponente bojila i lijekova, i derivata indola, indazola i pirazolantrona.

Najvažniji diarilhidrazin je *hidrazobenzol*, $C_6H_5NHNHC_6H_5$, bezbojni pločasti ili rompski-piramidni kristali s mirisom kamfara, t. t. $127 \cdots 128^\circ C$, slabo topljivi u vodi, lako u eteru. Hidrazobenzol je slaba baza. Proizvodi se redukcijom nitrobenzena cinkom i lužinom; služi najviše za proizvodnju benzidina, u koji se pretvara tzv. benzidinskom pregradnjom:



Benzidin, paradiaminodifenil, 4,4'-diaminobifenil, bijeli ili slabo ružičasti prah, $d 1,251$, t. t. $127^\circ C$, topljiv u vrućoj vodi, alkoholu i eteru, važan je međuprodukt u proizvodnji direktnih bojila za pamuk.

Pri oksidaciji hidrazobenzena otopljenog u organskom otapalu nastaje sa gotovo 100%tnim iskorištenjem azobenzen i vodik-peroksida:



To može biti osnova za perspektivan postupak proizvodnje vodik-peroksida.

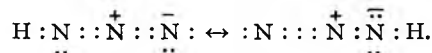
Hidrazidi su derivati hidrazina analogni amidima, tj. spojevi koji se odvođe od hidrazina supstitucijom vodika ostatkom kiseline. To su kristalne tvari koje već u hladnoj vodenoj otopini reduciraju srebro-nitrat u srebro. Djelovanjem dušikaste kiseline prelaze u (kiselinske) azide: $RCONHNH_2 \rightarrow RCON=N-N$ Tehničku su važnost dobili hidrazidi aromatskih mono- i disulfokiselina kao bezbojna, bezmirisna, neotrova i postojeća sredstva za ekspaniranje pri proizvodnji pjenastih polimera i elastomera; pogodnim izborom ostatka sulfokiseline mogu se dobiti tvari koje se raspadaju na različitim temperaturama unutar širokog intervala. Primjeri za takve tvari jesu: benzensulfhidrazid $C_6H_5SO_2NHNH_2$, benzen-1,3-disulfhidrazid $C_6H_4(SO_2NHNH_2)_2$. Hidrazid izonikotinske kiseline (isoniazid, INH) lijek je protiv tuberkuloze. Hidrazid karbaminske kiseline (monoamida ugljične kiseline) nekorektno zvan semikarbazid, $NH_2CONHNH_2$, daje s aldehidima i ketonima semikarbazone.

Hidrazoni su spojevi opće formule $RR' = NNHR''$. Dobivaju se reakcijom monosupstituiranih hidrazina s karboksi-spojevima. Aldehidi daju aldehidhidrazone ($R' = H$), ketoni ketonhidrazone (obično $R' = R$). Hidrazoni dobiveni reakcijom karboksipojeva s fenilhidrazinom (*fenilhidrazoni*) i semikarbazidom (*semikarbazoni*) često su čvrste kristalne tvari određene tačke taljenja, te su vrlo korisni za identifikaciju aldehida i ketona.

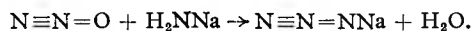
Dušikovodična kiselina i njezini derivati

Dušikovodična kiselina, N_3H , azoimid, bezbojna je, lako gipljiva tekućina teškopodnošljiva vonja, t. t. $-80^\circ C$, t. k. $35,7^\circ C$. Čista je kiselina vanredno eksplozivna; njezine otopine u vodi i mnogim organskim otapalima su postojane. N_3H je slaba kiselina, jakosti otprilike kao octena. Soli dušikovodične kiseline zovu se *azidi*. Svi su azidi (kao i dušikovodična kiselina) jaki otrovi i svi, osim alkalijskih, vrlo su eksplozivni. Azidna grupa ima »pseudohalogenisku prirodu«, tj. azidi su umnogome slični halogenidima (npr. srebro-azid je sličan srebro-kloridu), azid-anion lako zamjenjuje halidni anion u kompleksima prelaznih metala (dajući po pravilu intenzivno obojene spojeve), itd.

U pogledu strukture molekule N_3H (i azida) dugo nije bilo saglasnosti, obično se prikazivala formulom $HN=N \equiv N$. Rendgenskom analizom utvrđeno je da su sva tri dušikova atoma u molekuli zaista poredana u pravcu, a duljine veza $N-N$ ukazuju na to da sve te veze imaju karakter dvostrukih i trostrukih veza, što je posljedica znatne delokalizacije elektrona. Vjerojatno je posrijedi rezonancija

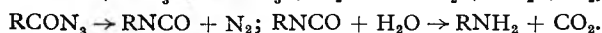


Dušikovodična kiselina i azidi mogu se prirediti time što se pusti da spoj koji ima u molekuli dva međusobno vezana dušika reagira s drugim dušičnim spojem. O takvoj reakciji hidrazina s dušikastom kiselinom bilo je gore govora; natrijum-azid proizvodi se iz dinitrogen-oksida N_2O i natrijum-amida prema reakciji

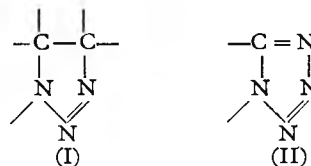


Dušikovodična kiselina najbolje se priprema kao razrijeđena otopina u vodi ili organskom otapalu tako da se jaka nehlapljiva kiselina (sumporna) dodaje natrijum-azidu i istovremeno destilira nastala N_3H . Ekstrakcijom vodene otopine eterom i sušenjem ekstrakta kalcijum-kloridom dobiva se bezvodna eterska otopina. Najvažniji metalni azid, azid olova $Pb(N_3)_2$ (inicijalni eksploziv) proizvodi se reakcijom dvostruke zamjene između natrijum-azida i olovo-nitrata.

Organski derivati dušikovodične kiseline. Azidna grupa $-N_3$ lako se veže s ugljikovim atomom; metilazidi, fenilazidi i sl. spojevi prilično su postojane supstancije. Acilazidi, azidi karboksilnih kiselina, pregradivanjem prelaze u primarne amine (Schmidtova reakcija) ili u estere izocijanske kiseline, koji hidrolizom opet daju amine (Curtiusovo pregradivanje).



To su u preparativnoj organskoj kemiji standardne metode za priredbu primarnih amina. Organski azidi adicijom na olefine daju triazole (I), a adicijom na supstituirane cijanide, tetrazole (II):



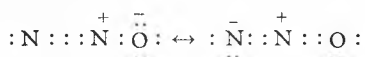
(v. Heterociklički spojevi).

OKSIDI DUŠIKA

Poznato je šest oksida dušika: dušik-suboksid (dinitrogen-oksidi) N_2O , dušik-monoksid (dinitrogen-dioksid ili nitrogen-monoksid) $N_2O_2 \rightleftharpoons 2 NO$, dušik-trioksid (dinitrogen-trioksid) N_2O_3 , dušik-dioksid (nitrogen-dioksid) NO_2 , dušik tetraoksid (dinitrogen-tetraoksid) N_2O_4 i dušik-pentaoksid (dinitrogen-pentaoksid) N_2O_5 . Postojanje oksida N_2O_6 još je uvijek dvojbeno.

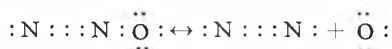
Dušik-suboksid, N_2O , bezbojan je plin slatkastog mirisa. Djeluje opojno i podražuje na grčevit smijeh, zbog čega se naziva i «rajski plin». Ne podržava disanje, ali podržava izgaranje lako upaljivih tvari. Tako fosfor, ugljen i sumpor zapaljeni na zraku gore u njemu dalje, a njegove smjese s vodikom, ugljikovodicima i čak, unutar stanovitih granica, s amonijakom eksplozivne su.

Struktura molekule dušik-suboksida predočava se, analogno strukturi molekule dušikovodične kiseline, rezonancijom između dva mezomerna oblika

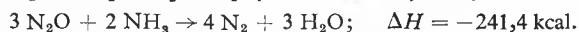
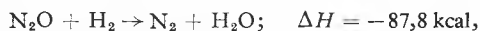


Pod normalnim uvjetima dušik-suboksid je plin teži od zraka, t. k. $-89,5^\circ\text{C}$, t. t. $-90,9^\circ\text{C}$. Kritični tlak mu je 71,65 atm, a kritična temperatura $36,5^\circ\text{C}$, pa se daje lako ukapljiti. Kapljeviti dušik-suboksid je bezbojan, proziran, lako gibljiv, a čvrsti se sastoji od bezbojnih iglica ili od ledu slične mase. Dušik-suboksid tvori s vodom hidrat $\text{N}_2\text{O} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, koji je postojan na 0°C pod atmosferskim pritiskom.

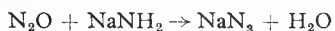
Najznačajnije kemijsko svojstvo dušik-suboksida je njegovo oksidativno djelovanje. Ono se pripisuje reverzibilnoj reakciji otcepljivanja jednog atoma kisika od molekule dušika, mogućeg prema lijevoj elektronskoj formuli navedene mezomerne rezonancije:



Tako se spomenute eksplozivne reakcije dušik-suboksida s vodikom i amonijakom odvijaju prema ovim reakcijskim jednačinama:



Jedna od najvažnijih kemijskih reakcija dušik-suboksida je reakcija s natrijum-azidom:



jer predstavlja osnovicu za industrijsku proizvodnju natrijum-azida.

Dušik-suboksid nastaje redukcijom dušičnih spojeva višeg oksidacijskog stupnja, oksidacijom spojeva dušika s vodikom i dehidratacijom amonijum- ili hidroksilamonijum-nitrata. Zanimljiva je i mogućnost dobivanja dušik-suboksida katalitičkom oksidacijom amonijaka kisikom iz zraka u suvišku na temperaturama od 200 do 500°C (na višim temperaturama nastaje NO).

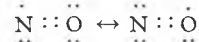
Za proizvodnju dušik-suboksida najprikladniji je postupak koji se osniva na toplinskom razlaganju amonijum-nitrata na temperaturi $170\cdots 260^\circ\text{C}$. Pri tome se zapravo radi o dehidrataciji koja se odvija prema reakcijama



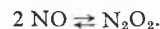
Reakciji smetaju organska onečišćenja i kloridi; ona se odvija glade u prisutnosti malih količina nekih soli kao katalizatora, npr. trinatrijum-fosfata, barijum-pirofosfata ili srebro-nitrata. Industrijski se izvodi tako da se amonijum-nitrat unosi kao otopina sa $10\cdots 20\%$ vode u indiferentnu talinu kalijum- i natrijum-nitrata. Reakcija se provodi u kotlovima od lijevanog željeza. Plinovi koji se pri tome razvijaju sadrže uz dušik-suboksid još i vodu paru, pare amonijum-nitrata, amonijak, zrak, nitrozne i klorne spojeve i ugljik-dioksid. Čisti se obično tako da se najprije kondenzira ukapljivo, onda se plinovi ispiru tako dobivenim kondenzatom koji se prethodno ohladi, a zatim uzastopno razrijeđenom natrijskom lužinom, otopinom kalijum-permanganata i razrijeđenom sumpornom kiselinom. Iza toga se plin komprimira, ponovo kondenzira vlagu, suši i ukapluje. Čistoća ukapljenog proizvoda obično iznosi preko $99,5\%$ N_2O .

Dušik-suboksid upotrebljava se kao anestetik, najviše u zubarstvu. Za tu svrhu izrađuju se proizvodi najveće čistoće. Za vrijeme drugog svjetskog rata mnogo se upotrebljavao kao nosilac kisika za avionske motore. Upotrebljava se za proizvodnju natrijum-azida. Ima izgleda da se primijeni i kao rashladno sredstvo i za druge svrhe u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.

Dušik-(mon)oksid, $2 \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$, bezbojan je plin malo teži od zraka, t. k. $-151,2^\circ\text{C}$, t. t. $-163,7^\circ\text{C}$. Kritični mu je tlak 64 atm, a kritična temperatura -93°C . Kako je ukupni broj elektrona u vanjskim ljuskama atoma njegove molekule neparan, smatra se paramagnetskim radikalom. Njegov karakter radikala potvrđuje sklonost molekule NO da se dimerizira u N_2O_2 ; ta je sklonost mjerljiva na niskim temperaturama i u komprimiranom plinu, a u tekućem dušik-monoksidu je snažna. Što je ona malo izražena pod običnim okolnostima objašnjava se stabilizacijom uslijed mezomerije:

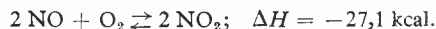


Čvrsti dušik-monoksid je dijamagnetičan i vjerojatno se sastoji samo od molekula N_2O_2 . Zbog navedenih svojstava dušik-monoksid se predočava ravnotežom



Od ostalih fizikalnih svojstava dušik-monoksida važna je njegova topljivost u sumpornoj kiselini, jer je značajna u proizvodnji koncentrirane dušične kiseline ekstrakcijskom rektifikacijom. Ta topljivost opada s porastom koncentracije H_2SO_4 do koncentracije 68% (na 0°C otapa se u jednom volumenu kiseline te koncentracije $0,03$ volumena NO), a onda ponovo raste. Dimeća sumporna kiselina jako apsorbira dušik-monoksid.

Najvažnije kemijsko svojstvo dušik-monoksida je njegova jaka sklonost spajanju s kisikom u smeđi dušik-dioksid po reakcijskoj jednačini:



Ova reakcija je, dakle, jako egzotermna. Zato se njena ravnoteža pomiče ulijevo kad temperatura raste. Iznad 650°C dušik-oksid više ne reagira s kisikom.

S jakim oksidativnim sredstvima kao što su kromna, permanganaska i hipoklorasta kiselina može se dušik-oksid oksidirati u dušičnu kiselinu. S druge strane, jaka reduktivna sredstva reduciraju ga u dušik-suboksid, dušik, pa čak i u amonijak. Ugljen, fosfor i magnezijum, zapaljeni na zraku, živo gore dalje u atmosferi dušik-oksida, a aktivni ugljen zapali se u njemu već na običnoj temperaturi. Smjesa jednakih zapreminskih dijelova dušik-oksida i vodika eksplozivna je. Na redukciji dušik-oksida vodikom zasniva se jedan postupak za proizvodnju hidroksilamina. Međutim, dušik-oksid ne podržava gorenje slabije reduktivnih tvari, na primjer sumpora.

Dušik-oksid reagira s halogenima, pri čemu nastaju nitrozil-halogenidi, npr.



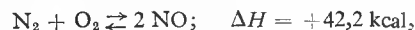
nitrozil-klorid

i sklon je adiranju na soli metala, kao što su soli dvovalentnog Fe , Co i Ni . Pri tom nastaju često obojeni, nestabilni, adicijski spojevi reakcijama kao što je na primjer



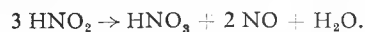
nitrozilželjezo-sulfat

Dušik-oksid je jako endoterman spoj, pa se može dobiti sintezom iz dušika i kisika, po reakciji



samo na vrlo visokim temperaturama.

Dušik-monoksid se u laboratoriju može lako proizvesti polaganim dodavanjem otopine nekog nitrita u koncentriranu sumpornu kiselinu. Pri tom oslobođena dušikasta kiselina odmah reagira po jednačini:



Ovaj proces igra stanovitu ulogu i u tehnici kod tzv. inverzije otopine nitrita i nitrata dobivenih apsorpcijom nitroznih plinova.

Dušik-monoksid ima važnu ulogu u proizvodnji dušične kiseline i dušik-tetraoksida oksidacijom amonijaka. Osim toga se u tehnici upotrebljava u ograničenom obimu za bijeljenje rajonskih vlakana i kao inhibitor raspada nekih plinovitih produkata, npr. metiletera i propilena.

Dušik-trioksid, N_2O_3 , poznat još i pod nazivom dušik-seskviksid i anhidrid dušikaste kiseline, spoj je potpuno postojan

samo u tekućem stanju na temperaturama ispod -10°C . Tada je tamno modre boje. Vjeruje se da uz to postoji i u vodenim otopinama dušikaste kiseline, s obzirom na pretpostavku da u njima vlada ravnoteža

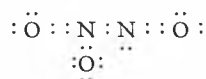


Te se pretpostavke zasnivaju na okolnosti da su razrijeđene otopine dušikaste kiseline bezbojne, a otopine sa sadržajem N_2O_3 od 5% naviše sve su izrazitije plave boje koja se pripisuje dušik-trioksidu.

Iznad -10°C dušik-trioksid raspada se na monoksid i dioksid, prema jednadžbi:



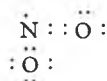
Struktura molekule dušik-trioksida asimetrična je, kako to već proizlazi iz činjenice da on nastaje izravnim povezivanjem atoma dušika u molekulama monoksida i dioksida:



Tačka taljenja dušik-trioksida je -102°C . Čvrsti dušik-trioksid tvori blijedomodre kristale. Tačka ključanja mu se ne može sa sigurnošću utvrditi jer prije toga nastupa raspad uz nagomilavanje N_2O_4 u tekućini, što se očituje mijenjanjem njene tamnomodre boje u plavkasto-zelenu do crvenu. Zelenom obojenju tekućeg dušik-trioksida može biti razlog još i sadržaj vode.

Dušik-trioksid nastaje svugdje gdje se razvijaju dušik-oksidi i -dioksid u stehiometrijskom odnosu, npr. pri otapanju bakra ili arsen-trioksida u dušičnoj kiselini, ili pri reguliranom miješanju struja dušik-monoksida i kisika (npr. u proizvodnji nitrita otapanjem dušik-trioksida u lužini).

Dušik-dioksid i dušik-tetraoksid. Dušik dioksid, NO_2 , pod običnim je pritiskom iznad 21°C plin smeđecrvene boje i svojstvenog mirisa. Kao u molekuli dušik-monoksida, i u molekuli dušik-dioksida broj je vanjskih elektrona neparan:



pa i on ima karakter radikala i sklon je asocijaciji u dimer dušik-tetraoksid, N_2O_4 , prema jednadžbi:



Reakcija zdesna nalijevo, disocijacija dušik-tetraoksida, endotermna je dakle reakcija s povećanjem volumena; pogoduje joj, prema tome, povišenje temperature i sniženje pritiska. Na temperaturi od 27°C i pod običnim pritiskom od dušik-tetraoksida u ravnotežnom je stanju disocirano 20%, a na 140°C disocijacija je gotovo potpuna. Budući da je dušik-monoksid smeđecrvene boje, a dušik-tetraoksid bezbojan, asocijacija odn. disocijacija jednog u drugi praćena je vidljivom promjenom intenziteta obojenja. Ravnoteža se uspostavlja vrlo brzo; zbog toga je na običnoj temperaturi nemoguće dobiti odvojeno dioksid i tetraoksid, već se uvijek dobiva ravnotežna smjesa tih dvaju spojeva. Ta smjesa kondenzira se na $21,15^{\circ}\text{C}$ u blijedožutu tekućinu, a smrznava se na $-11,2^{\circ}\text{C}$ u bezbojne kristale. Trgovački dušik-tetraoksid je smeđa tekućina.

Iznad 200°C plinoviti NO_2 počinje se raspadati na NO i O_2 ; taj je raspad gotovo potpun iznad 600°C .

Pitanje strukture molekule dušik-tetraoksida još je uvijek sporno. Nije raščišćeno da li ona ima simetrični oblik $\text{O}_2\text{N}\cdot\text{NO}_2$ ili asimetrični $\text{ONO}\cdot\text{NO}_2$.

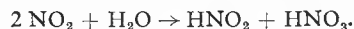
Dušik-dioksid je jako oksidativno sredstvo, jer lako otpušta kisik, pa još bolje podržava izgaranje lako zapaljivih tvari nego dušik-suboksid i -monoksid. Njegove smjese s vodikom i amonijakom vrlo su eksplozivne. Eksplozija smjese s vodikom može se izazvati paljenjem ili nekim metalnim katalizatorom. Smjese s amonijakom eksplozivne su još i na -80°C . Jednako su opasne njegove smjese s olefinima jer s njima stvara dinitro-spojeve i nitro-nitrite koji su također vrlo eksplozivni.

Po sastavu se dušik-tetraoksid može svrstati između anhidrida dušikaste kiseline (dušik-trioksida) N_2O_3 i anhidrida dušične

kiseline (dušik-pentaoksida) N_2O_5 . Zato se katkada o njemu govori kao o »miješanom anhidridu« tih kiseline. On i djeluje kao takav u nekim reakcijama, npr. u reakcijama s alkalijским hidroksidima, pri čemu nastaju nitriti i nitriti:



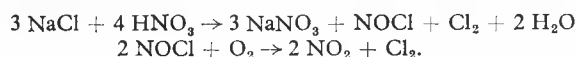
Djelovanje dušik-dioksida i -tetraoksida kao miješanog anhidrida očituje se i u njihovim reakcijama s vodom, jer iako je konačni proizvod samo dušična kiselina, na početku nastaju dušična i dušikasta kiselina u ekvimolarnim količinama:



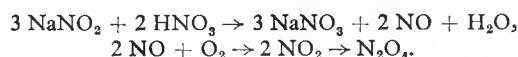
Dušikasta kiselina nestaje iz reakcijske smjese jer se lako raspada u dušičnu kiselinu, dušik-monoksid i vodu. Dušik-monoksid koji se pri tome razvija ne pojavljuje se u konačnim produktima reakcije jer s kisikom iz zraka odmah daje opet dušik-dioksid. Sumarna reakcija dušik-dioksida s vodom i kisikom prikazana je jednadžbom:



Dušik-dioksid i -tetraoksid važni su međuprodukti u industrijskoj proizvodnji dušične kiseline bilo oksidacijom amonijaka bilo direktnom oksidacijom atmosferskog dušika. Oba ta postupka mogu, prema tome, služiti u istoj mjeri i za proizvodnju samog dušik-tetraoksida (v. dalje Proizvodnja dušične kiseline). Osim toga za proizvodnju dušik-tetraoksida dolazi u obzir još oksidacija nitrozil-klorida (dobivenog reakcijom kuhinjske soli s dušičnom kiselinom) plinovitim kisikom i rastvaranje nitrita dušičnom kiselinom. Proizvodnja iz kuhinjske soli i dušične kiseline prikazana je jednadžbama:



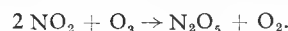
Taj je postupak zanimljiv i zbog toga što predstavlja način proizvodnje klora bez istovremene proizvodnje natrijum-hidroksida. Pri rastvaranju nitrita dušičnom kiselinom nitrit se oksidira na nitrat uz oslobađanje dušik-monoksida, koji se osuši, oksidira kisikom u dušik-dioksid i na kraju dimerizira u dušik-tetraoksid:



Dušik-tetraoksid služi kao oksidant u raketnim gorivima, npr. u smjesi s mješavinom jednakih dijelova hidrazina i nesimetričnog dimetilhidrazina. Pare N_2O_4 ili otopina u ugljik-tetrakloridu upotrebljavaju se za proizvodnju oksiceluloze (v. *Celulozni derivati*, TE 2, str. 585). U izvjesnoj mjeri upotrebljava se za pripravu nitroalkana i nitroalkohola (v. *Nitracija*). Upotrijebljen je za bijeljenje brašna. Predložen je i za neke druge primjene, među ostalim za oplemenjivanje manganskih ruda i kao katalizator za neke oksidacijske reakcije, npr. pripravi fenola iz benzena i oksidaciju metana zrakom u formaldehid.

Dušik-pentaoksid, N_2O_5 , anhidrid dušične kiseline, stvara bezbojne kristale koji sublimiraju na $32,4^{\circ}\text{C}$. Vrlo je nestojčan spoj; na običnoj temperaturi raspada se po pravilu sporo, ali često eksplodira bez objašnjivih razloga. Na višoj temperaturi raspada se brzo, naglo zagrijan eksplodira. S vodom žestoko reagira dajući dušičnu kiselinu, a aromatske spojeve snažno nitrira.

Dušik-pentaoksid može se pripremiti dehidracijom dušične kiseline sredstvima koja snažno vežu vodu (obično se upotrebljava fosfor-pentaoksid) ili oksidacijom dušik-dioksida ozonom:



Tehničke primjene danas nema.

OKSOKISELINE DUŠIKA I HIDROKSILAMIN

Poznate su tri oksokiseline dušika: dušična HNO_3 , dušikasta HNO_2 i poddušikasta $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$.

Dušična kiselina

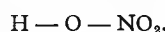
Dušična kiselina, HNO_3 , u čistom je stanju bezbojna tekućina t. t. $-41,59^{\circ}\text{C}$, t. k. 83°C , d_4^{20} 1,50269. Stajanjem se djelomično raspada na dušik-dioksid i kisik. Od otopljenog dušik-dioksida ona postaje postepeno žute pa crvene boje. Koncentrirana dušična kiselina koja sadrži dušik-dioksida zove se *dimeća dušična kiselina*.

Ona se i industrijski proizvodi u malim količinama dodavanjem malih količina nekog organskog reduktivnog sredstva koncentriranoj dušičnoj kiselini ili uvođenjem dušik-dioksida u bezbojnu koncentriranu dušičnu kiselinu. Što je dušična kiselina razrjeđenija to je ona manje sklona raspadu.

Dušična kiselina bila je poznata već Egipćanima u starom vijeku. Vjerojatno su je proizvodili destiliranjem salitre sa zelenom galicom ili alaunom. Upotrebljavali su je za otapanje srebra. Lavoisier je utvrdio da je dušična kiselina spoj dušik-oksida i kisika. Cavendish je dokazao njeno nastajanje iz atmosferskog dušika kod električnog iskrenja u vlažnom zraku. Sredinom XVII st. Glauber je dobio smeđu dimeću dušičnu kiselinu destilacijom kalijumne salitre sa sumpornom kiselinom. Taj njegov pokus bio je osnovica za tehničku proizvodnju dušične kiseline iz čilske salitre u drugoj polovici prošlog stoljeća.

U prirodi dušična kiselina i njezine soli, nitrati, učestvuju u ciklusu dušika kako je izloženo u uvodu ovog članka.

Struktura i kemijska svojstva dušične kiseline. U molekuli dušične kiseline, u nedisociranom stanju, vodik je vezan za kisik:

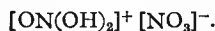


U plinskom stanju ta je molekula ravna. Njena struktura u tekućoj bezvodnoj dušičnoj kiselini složena je: s obzirom na to da je i u tom stanju njena električna vodljivost znatna, zaključuje se da molekule disociraju prema jednadžbama

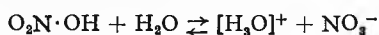


Prisutnost nitronijum-iona, NO_3^+ , utvrđena je i u drugim spojevima.

Struktura čvrste, bezvodne dušične kiseline vjerojatno odgovara formuli



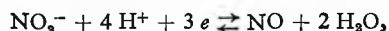
Ove molekule i ioni nestaju to više što se dušična kiselina više razrjeđuje. Pri tome nastupa sve jača disocijacija kakva odgovara jakoj kiselini, po jednadžbi:



Kemijske se reakcije dušične kiseline mogu podijeliti u tri grupe: reakcije u kojima ona djeluje kao kiselina, reakcije u kojima djeluje kao oksidant i reakcije u kojima djeluje kao sredstvo za nitraciju organskih spojeva.

Dušična je kiselina jaka monobazna kiselina. Ona lako reagira s alkalijama, oksidima i bazičnim spojevima tvoreći soli, *nitrata*.

Djelovanje dušične kiseline kao oksidant zasniva se na reakciji



koja se odvija u prisutnosti sviju tvari kojima je redukcijско-oksidijski potencijal negativniji od +0,96 V. Zato ona otapa bakar, srebro, živu i nikal, ali ne otapa zlato ni platinu. Zbog tog svojstva upotrebljava se za odjeljivanje srebra od zlata. Posebno jako oksidativno djeluje smjesa koncentrirane dušične i koncentrirane klorovodične kiseline u molarnom omjeru $\text{HNO}_3 : \text{HCl}$ 1 : 3, jer sadrži nitroziloklorid i slobodni klor:



Ta smjesa otapa i zlato, pa se naziva zlatotopkom. Zanimljivo je da koncentrirana dušična kiselina ne djeluje na neke neplemenite metale, kao što su aluminijum, krom i željezo. Ta pojava, poznata pod nazivom »pasivnost«, tumači se nastajanjem na površini metala vrlo tanke neprekinute kožice oksida koja je štiti od daljnjeg djelovanja kiseline.

Djelovanje dušične kiseline kao oksidanta pojačano je prisutnošću oksida dušika. Tako čista dušična kiselina ne otapa bakar, a u prisutnosti dušičnih oksida reakcija se odvija ispočetka sporo, a onda vrlo burno.

Dimeća dušična kiselina oksidira sumpor i fosfor već u hladnom; pri tome nastaje sumporna, odnosno fosforna kiselina. Naravno, u smjesi sa sumpornom, dušična kiselina oksidira i ugljik u ugljični dioksid na temperaturama od 50 °C i više.

Produkti redukcije dušične kiseline različiti su u zavisnosti od koncentracije kiseline i jakosti reducirajućeg sredstva s kojim je reagirala. Obično nastaje smjesa oksida dušika; razrijeđena se kiselina reducira pretežno na monoksid, koncentrirana na smjesu bogatiju dioksidom. Vrlo razrijeđena kiselina s vrlo jakim reducentom (npr. metalnim cinkom) daje smjesu amonijaka i hidroksilamina.

Treća grupa reakcija dušične kiseline obuhvaća nitraciju organskih spojeva (C-nitraciju) i esterifikaciju, tj. reakcije s alkoholima uz postanak estera (O-nitraciju). Prema novim shvaćanjima tu su posrijedi reakcije nitronijum-iona NO_3^+ prisutnog u bezvodnoj kiselini. Te se reakcije stoga po pravilu izvode »miješanom kiselinom«, smjesom dušične kiseline s koncentriranom sumpornom kiselinom, koja veže i time uklanja vodu što reakcijom nastaje. (V. *Nitracija*.)

Dušična kiselina miješa se s vodom u svakom omjeru i obično se upotrebljava kao vodena otopina. Iz te otopine hlađenjem kristaliziraju dva hidrata: monohidrat $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ s t. t. -37,62 °C i trihidrat $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s t. t. -18,47 °C. Dušična kiselina tvori s vodom azeotropnu smjesu koncentracije 68,8% HNO_3 i t. k. 122 °C.

Pare dušične kiseline, a još više nitrozni plinovi (NO i NO_2) jaki su i podmukli otrov. Udisani i u tako malim koncentracijama da žrtva pri tom ne osjeća nikakvih teškoća, oni mogu 5 do 48 sati iza toga izazvati simptome teškog plućnog edema, a u lakšim slučajevima, nakon oporavka od edema, poslije nekog vremena zna nastupiti upala pluća. Tekuća dušična kiselina vanredno je korozivna i izaziva teška oštećenja na koži i sluzokoži.

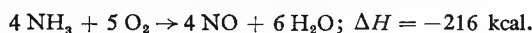
Proizvodnja dušične kiseline oksidacijom amonijaka.

Dušična kiselina je danas po opsegu proizvodnje druga najvažnija industrijska kiselina; praktički sva industrijski proizvedena dušična kiselina dobiva se oksidacijom amonijaka.

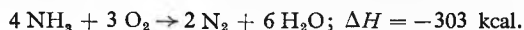
Do prvog svjetskog rata dušična se kiselina proizvodila praktički isključivo Glauberovim postupkom iz čilske salitre destilacijom sa sumpornom kiselinom. U početku ovog stoljeća u malobrojnim zemljama gdje je raspoloživa jeftina električna energija uvedeno je u praksu nekoliko postupaka direktnog dobivanja dušične kiseline iz zraka oksidacijom dušika na temperaturi električnog luka; ti postupci, koji su radili s vrlo malim iskorištenjem energije, izgubili su opravdanje postojanja kad je postalo moguće i ekonomično dobivanje dušične kiseline iz zraka indirektnim putem preko amonijaka njegovom oksidacijom. Katalitičku oksidaciju amonijaka, koju su prvi opazili Henry (1825) i Döbereiner (1832), predložio je već 1839 Francuz Kuhlmann za industrijsko dobivanje dušične kiseline, a W. Ostwald i E. Brauer tu su reakciju svestrano studirali i izradili su postupak po kojemu je 1908 proradila pokusna tvornica. Međutim, tek kad je amonijak sintezom iz elemenata postao pristupačan u velikim količinama i po niskoj cijeni, njegova je oksidacija na dušičnu kiselinu postala ekonomičan industrijski postupak koji je uskoro istisnuo sve druge postupke proizvodnje dušične kiseline.

Proces proizvodnje dušične kiseline oksidacijom amonijaka može se podijeliti na tri stadija: a) katalitičku oksidaciju amonijaka na dušik-monoksid, b) oksidaciju dušik-monoksida na dušik-dioksid i dimerizaciju ovog u dušik-tetraoksid i c) oksidaciju u vodi otopljenog tetraoksida na dušičnu kiselinu.

Katalitička oksidacija amonijaka odvija se prema jednadžbi:



Iako je oksidacija amonijaka termodinamički i kinetički temeljito proučena, o mehanizmu reakcije ni do danas ne postoji jedinstveno mišljenje. U termodinamičkoj je ravnoteži amonijak potpuno oksidiran na dušik i vodu prema jednadžbi:

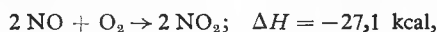


Ta reakcija ide preko niza međuprodukata koji se vrlo velikom brzinom stvaraju i opet raspadaju. Među tim prolaznim produktima nalazi se i dušik-monoksid NO ; pod određenim okolnostima (koncentracije amonijaka u reakcijskoj smjesi, brzine prolaza preko katalizatora, temperature i pritiska) brzina je raspadanja dušik-monoksida manja od brzine njegova stvaranja, pa se on može očuvati od raspadanja i zahvatiti ako se reakcijska smjesa dovoljno brzo ukloni s katalizatora i naglo ohladi.

Kao katalizator za oksidaciju amonijaka upotrebljava se platina, i to — da bi kontakt s njime bio kratak — u obliku guste i fine mreže postavljene okomito na smjer strujanja plina. Katalizator se grije samo pri stavljanju u pogon, inače se temperatura održava topline reakcije. Što je brzina strujanja plina preko katalizatora veća to je iskorištenje amonijaka bolje, jer više dušik-monoksida izbjegne redukciji na dušik. S povećanjem brzine strujanja postaje, međutim, veći i udio amonijaka koji sasvim izbjegne reakciji; stoga se brza struja pušta za redom preko više mreža, pri spaljivanju pod običnim pritiskom obično 3, pri spaljivanju pod povišenim pritiskom i do 46. Za svaku brzinu strujanja postoji određena temperatura katalizatora koja daje optimalno iskorištenje. Tako pod običnim pritiskom, uz brzinu strujanja 0,17 cm/s, optimalna temperatura 620 °C daje iskorištenje 35%; uz brzine koje se upotrebljavaju u tehnici, npr.

37 cm/s, optimalna je temperatura 820–880 °C, a postižu se iskorištenja od blizu 98%. Pri spaljivanju pod pritiskom optimalne temperature su više (920–950 °C) a optimalna iskorištenja manja nego pri spaljivanju pod običnim pritiskom. Na višoj temperaturi rastu gubici platine; oni se mogu znatno smanjiti ako se platini doda rodijuma (obično se doda 5–10%); time se i povisuje iskorištenje. Temperatura katalizatora funkcija je razvite topline, tj. masenog protoka amonijaka. Zato određenoj brzini strujanja i temperaturi odgovara određeni sadržaj amonijaka u plinskoj smjesi koja ide na spaljivanje; on iznosi pri spaljivanju pod običnim pritiskom 11–12%. Pri spaljivanju pod povišenim pritiskom optimalne su temperature više pa je stoga veći maseni protok amonijaka nego pri spaljivanju pod običnim pritiskom; da temperatura ne bi previše porasla, koncentracija amonijaka u početnoj reakcijskoj smjesi mora biti manja; iznosi obično 9,5–10,5% NH_3 . (Koncentraciju amonijaka treba u tom slučaju sniziti i zbog toga što je donja granica eksplozivnosti smjese amonijaka i zraka pod pritiskom niža).

Oksidacija dušik-monoksida na dušik-dioksid,

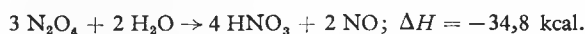


razmjerno je spora reakcija. Ona se ubrzava pri sniženju temperature (to neobično ponašanje valja da je u vezi s dimerizacijom dušik-monoksida), a još znatno više pri povišenju pritiska. (Budući da su i vrijeme boravka u reakcijskom prostoru i parcijalni pritisak proporcionalni ukupnom pritisku, prostor potreban za određeni stepen oksidacije monoksida teorijski je obrnuto proporcionalan kubu ukupnog pritiska!) Postoji određena koncentracija dušik-monoksida u reakcijskoj smjesi uz koju je početna brzina reakcije maksimalna; za smjesu monoksida i zraka na 30 °C ona iznosi 16–20%. Budući da je dušik-dioksid slabo topljiv u vodi, a dušik-tetraoksid dobro, potrebno je radi što brže apsorpcije nitroznih plinova u vodi ostvariti uvjete povoljne za pomicanje ravnoteže



slijeva nadesno, tj. nisku temperaturu i povišeni pritisak. Uz dimerizaciju dušik-dioksida nastaje u manjoj mjeri i njegova reakcija s dušik monoksidom uz nastanak dušik-trioksida N_2O_3 , koji je u vodi također dobro topljiv.

Dušik-tetraoksid apsorbiran u vodi reagira s njome prema sumarnoj jednadžbi:



Oslobođeni monoksid vraća se na oksidaciju u dioksid. U praksi se dušik-triatraoksid ne apsorbira u vodi nego u dušičnoj kiselini različite koncentracije, pa je mjerodavna ravnoteža $\text{NO}-\text{N}_2\text{O}_4-\text{HNO}_3$ u zavisnosti od koncentracije dušične kiseline. Diskusija te ravnoteže pokazuje da sniženje temperature pogoduje apsorpciji nitroznih plinova, a povišenje pritiska pomiče ravnotežu prema višim koncentracijama dušične kiseline. Od navedenih reakcija oksidacije i otapanja nitroznih plinova najsporija je oksidacija monoksida u dioksid, te se uglavnom na osnovu nje dimenzioniraju apsorpcijski uređaji.

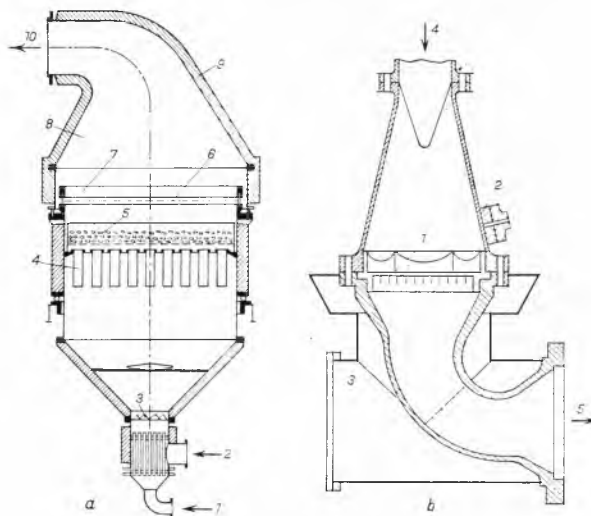
Postupci proizvodnje dušične kiseline oksidacijom amonijaka. Kao sirovina za proizvodnju dušične kiseline upotrebljava se po pravilu tekući amonijak (prije i čista amonijačna voda). Amonijak se isparava pomoću mlačne vode ili rasoline koja protječe kroz svežnjeve cijevi uloženi u tekućinu, ekspandira na pogonski pritisak (ili malo više) i miješa sa zrakom na istom pritisku. Plinovi treba da budu čisti od kontaktnih otrova (spojeva Si, P, metalnih karbonila, metalâ kao Fe i Au, rde, klora, klorida, alkalijskih spojeva) i prije dolaska na katalizator filtriraju se (obično najprije odvojeno pa onda zajedno) kroz pamučne i/ili keramičke filtre. Količina plina i koncentracija amonijaka u plinu automatski se reguliraju. Pri spaljivanju amonijaka pod povišenim pritiskom (a često i pod običnim) smjesa plinova se mora predgrijavati parom ili toplinom sagorjelih plinova; nakon toga ona ulazi u peć za spaljivanje, kroz koju prolazi pri spaljivanju pod povišenim tlakom odozgo naniže, a pri spaljivanju pod običnim tlakom odozdo naviše ili odozgo naniže. Nitrozni plinovi dobiveni spaljivanjem amonijaka po napuštanju katalizatora naglo se ohlade, redovito u parnom kotlu, koji je ponekad

ugrađen u peć za spaljivanje odmah iznad odn. ispod platinskih mreža. Onda se iz plinova daljim hlađenjem u kondenzatoru izdvoji voda nastala reakcijom; kondenzat (u stvari razrijeđena kiselina) i nekondenzirani nitrozni plinovi vode se u apsorpcijski sistem: plinovi odozdo u (prvi) toranj za apsorpciju, kondenzat odozgo u (posljednji) toranj kao apsorber.

Kako je već gore više puta spomenuto, može se oksidacija amonijaka izvesti pod običnim ili pod povišenim pritiskom.

Kad su postavljene prve tvornice dušične kiseline, jedini materijal od kojeg su se mogli graditi apsorpcijski tornjevi za korozivne tekućine i plinove bilo je kiselinstalno kamenje i keramika. Takvi tornjevi nisu mogli podnijeti povišeni pritisak, pa se je stoga cijeli proces odvijao pod pritiskom atmosfere, mada je bilo već onda poznato da bi se pod povišenim pritiskom apsorpcija obavila brže i potpunije. Kad su početkom dvadesetih godina postali raspoloživi krom-nikalni čelici otporni prema dušičnoj kiselini i nitroznim plinovima, uvedena je apsorpcija nitroznih plinova pod pritiskom, i u vezi s time dalji razvoj tehnologije dušične kiseline usmjerio se u dva različita pravca. Jedni konstruktori, prvenstveno u Americi, iskoristili su činjenicu da se veličina aparature, a time i investicioni troškovi znatno smanjuju ako se i spaljivanje amonijaka izvodi pod pritiskom, a povećanje pogonskih troškova uslijed smanjenja iskorištenja i povećanja gubitaka platine (zbog više temperature spaljivanja) moglo je podnijeti; u Evropi, pak, gdje su rokovi amortizacije postrojenja bili mnogo dulji nego u Americi, a amonijak skuplji, smatrali su po pravilu da smanjenje troškova investicije ne kompenzira povišenje pogonskih troškova i gubitak amonijaka, pa su gradili postrojenja u kojima se amonijak spaljuje pod običnim, a nitrozni plinovi apsorbiraju pod povišenim pritiskom.

Kao primjer katalitičke peći (konvertera) za spaljivanje amonijaka pod običnim pritiskom prikazana je na sl. 11 a tzv. BAMAG-peć promjera 2 m, a kao primjer peći za spaljivanje amonijaka

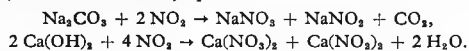


Sl. 11. Konverteri za spaljivanje amonijaka; a pod običnim pritiskom: 1 ulaz amonijaka, 2 ulaz zraka, 3 uređaj za miješanje plinova, 4 filter, 5 Raschigovi prstenci, 6 kontaktne mreže, 7 prsten za pridržavanje mreža, 8 šljem, 9 izolacija, 10 izlaz plinova; b pod povišenim pritiskom: 1 kontaktne mreže, 2 otvor za paljenje pri stavljanju u pogon, 3 vodeni plašt, 4 ulaz plinova, 5 izlaz plinova

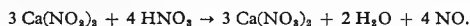
pod pritiskom, na sl. 11 b konverter jednog razmjerno malog postrojenja (9 t N/d) po američkom postupku Du Pont. U modernim postrojenjima pod običnim pritiskom platinska je mreža opterećena sa 2,4–3 t N/m² dan, temperatura joj je 820–880 °C, gubitak platine 0,2–0,3 g Pt/t N; u postrojenju pod natpritiskom 7 at opterećenje je 24 t N/m² dan, temperatura 920–950 °C, gubitak platine 0,6–1,2 g Pt/t N.

U starim postrojenjima koja su bila skroz pod običnim pritiskom, apsorpcija se obavljala u 8 tornjeva. Plinovi iz konvertera, ohlađeni u parnom kotlu na 140 °C, ulazili su najprije u jedan toranj za hlađenje, gdje se iz njih u doticaju sa hladnom razrijeđenom dušičnom kiselinom kondenzirala vodena para, a onda su prolazili redom kroz prvih šest apsorpcijskih tornjeva, napravljenih od granitnog kamenja, ususret sve slabijoj kiselini nastaloj od vode koja se puštala odozgo na šesti toranj i koja je prolazila kroz tornjeve obrnutim redom ususret plinovima. Iz prvog tornja pumpala se 42–45%tna kiselina u završni toranj gdje su se iz nje pomoću zraka istjerali otopljeni nitrozni plinovi; time se istovremeno u apsorpcijski sistem dovodio dodatni kisik potreban za potpuniju

oksidaciju. Apsorpcijski tornjevi bili su punjeni Raschigovim prstencima koji zauzimaju svega 20% prostora tornja, ostavljajući između i unutar sebe dovoljno prostora za sporu oksidaciju dušik-monoksida. Kiselina je, tjerana pumpama, cirkulirala kroz svaki pojedini toranj i kroz hladilo izvan njega, osim količine koja odgovara dodanoj vodi i koja je prelazila iz tornja u toranj. (Neke od tih karakteristika mogu se vidjeti na sl. 12). U «kiselinske» apsorpcijskim tornjevima apsorbiralo se 90...92% dušičnih oksida prisutnih u plinovima. Potpunija apsorpcija zahtijevala bi još 3 ili 4 kiselina tornja. Umjesto toga se gotovo svagdje apsorbirao ostatak plinova u dva tornja od jeftinijeg materijala (čelika) s pomoću otopine natrijum-karbonata, natrijum-hidroksida, kalcijum-hidroksida ili amonijum-karbonata. Reakcijom između dušik-dioksida i alkalne otopine nastaje otopina smjese nitrata i nitrita; npr.:



Iz te otopine može se dobiti natrijum-nitrit; ona se može i zakiseljavanjem dušičnom kiselinom prevesti u otopinu nitrata uz razvijanje dušik-monoksida, koji se vraća u apsorpciju:



Ta se reakcija naziva *inverzijom*.

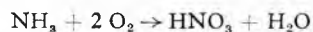
Ako se tornjevi naprave od kiselinstalnog čelika i apsorpcija obavlja pod malo povišenim pritiskom (do 0,5 at natpr.), može se za istu proizvodnju smanjiti volumen tornjeva na polovicu.

Sl. 12 prikazuje postrojenje za proizvodnju dušične kiseline (Staatsmijnen, Limburg) uz sagorijevanje amonijaka pod običnim, a apsorpciju nitroznih plinova pod srednjim pritiskom (2...3,5 at natpr.). Plinovi koji su prošli kroz parni kotao ugrađen u konverteru 6 ohlade se u hladilu 7 na 20 °C, čime se kondenzira najveći dio reakcionih nastale vode; u turbokompresoru 8 plinovi se ponovo zagriju toplinom kompresije, koju dijelom predaju iscrpljenim plinovima u izmjenjivaču topline 9 a dijelom rashladnoj vodi u hladilu 7. Zagrijani iscrpljeni plinovi ekspandiraju se u turbini na vratilu turbokompresora 8, čime se rekuperira otprilike trećina kompresijskog rada. Postrojenje za apsorpciju sastoji se od 5...7 tornjeva koji su napunjeni Raschigovim prstencima tako da između slojeva prstenaca (stupnjeva tornja) ostaje prazni toranjski prostor za oksidaciju dušik-monoksida. Prvi stupnjevi prvog tornja, ili cijeli prvi toranj, služe kao oksidacijski stupnjevi, u njima cirkulira kiselinski kondenzat (60...63% HNO_3).

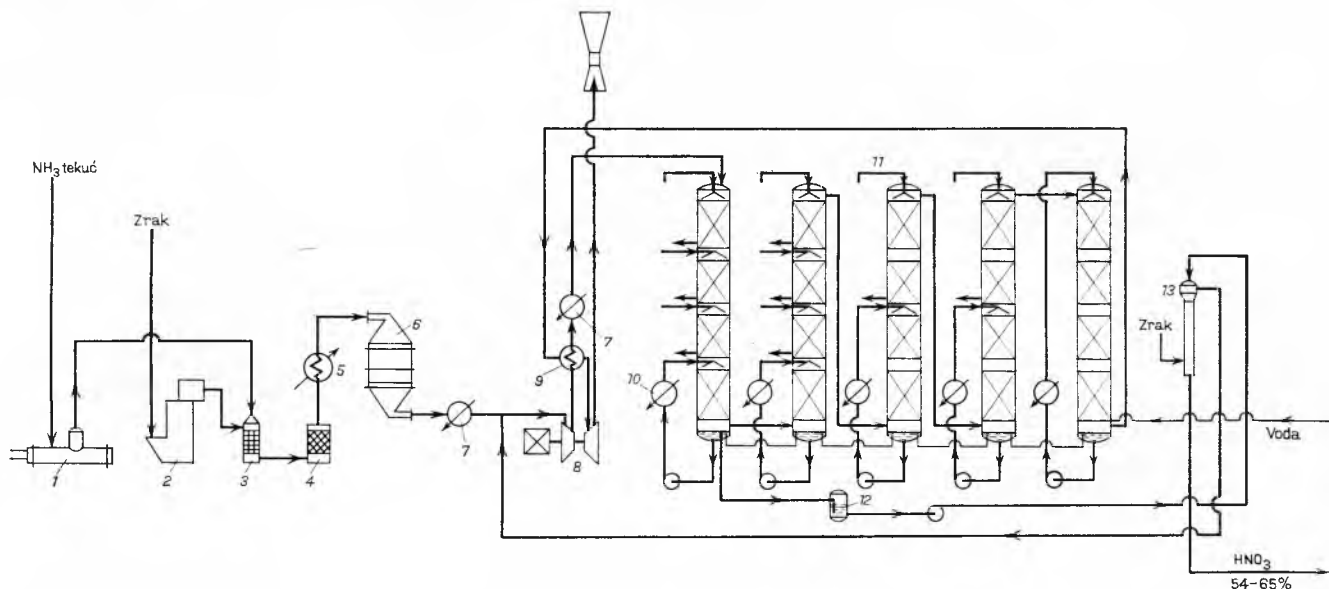
na isti (ili malo viši) pritisak; smjesa plinova po prolazu kroz konverter predaje toplinu iscrpljenom plinu i vodi u parnom kotlu, ohladi se u kondenzatoru reakcijske vode i ulazi u apsorpcijsku kolonu. To je kaskadna kolona sa zvonima na tavanima i dovoljno mjesta među tavanima za oksidaciju dušik-monoksida. Reakcijska se toplina odvodi hladilima unutar kolone. Iz apsorpcijskog tornja proizvedena kiselina ide na istjerivanje dušičnih oksida, a iscrpljeni plin, predgrijan toplinom reakcijske smjese plinova i zagrijan katalitičkim sagorijevanjem plinovitog goriva na 670 °C, ide u turbinu gdje ekspanzijom daje svu energiju potrebnu za kompresiju zraka. Nakon prolaza kroz turbinu on je još toliko vruć da mu se toplina može iskoristiti u parnom kotlu. Po ovoj ili sličnoj tehnološkoj shemi danas se grade tvornice koje mogu proizvesti u jednoj liniji dnevno količinu 70%tne dušične kiseline ekvivalentnu 1000 tona 100%tne kiseline.

Gradene su i tvornice po sličnoj shemi u kojima se upotrebljavaju srednji pritisci, npr. 3,5 at, također tvornice u kojima se spaljivanje amonijaka obavlja pod običnim pritiskom a apsorpcija je pod visokim pritiskom prema shemi na sl. 13, s time da se turbokompresor s turbinom na iscrpljene plinove nalazi iza postrojenja za oksidaciju amonijaka a ispred postrojenja za apsorpciju (kao na sl. 12). I u Evropi konstruirana su i građena postrojenja za oksidaciju amonijaka pod pritiskom, npr. postupci Merseburg i Fauser. G. Fauser je također konstruirao uređaj za apsorpciju nitroznih plinova pod pritiskom u seriji stepenasto raspoređenih horizontalnih cilindričnih kotlova; taj je uređaj primijenjen i u vezi s drugim postupcima.

Proizvodnja koncentrirane dušične kiseline. Iz sumarne jednadžbe



može se izračunati da koncentracija kiseline dobivene na bilo koji od gore opisanih načina ne može biti veća od 77,7% HNO_3



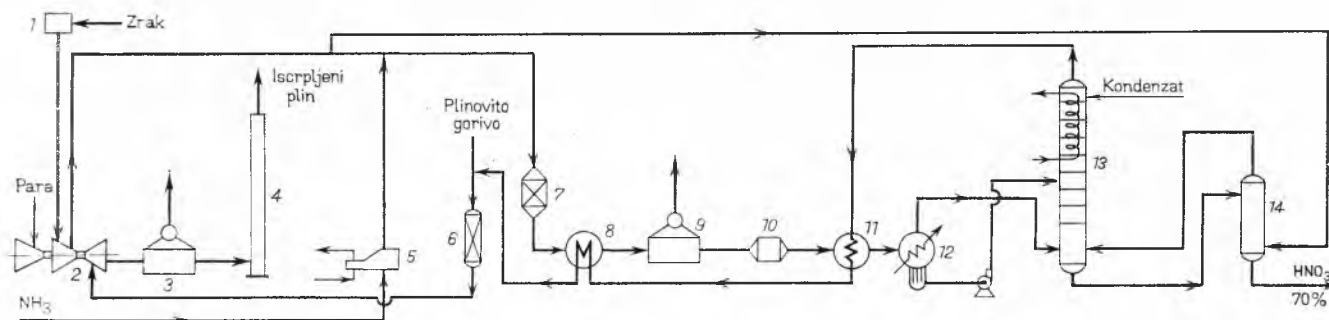
Sl. 12. Proizvodnja dušične kiseline spaljivanjem amonijaka pod običnim, a apsorpcijom nitroznih plinova pod povišenim pritiskom. 1 Isparišač amonijaka, 2 filter za zrak, 3 mješalac plinova, 4 filter za plinsku smjesu, 5 predgrijač plinske smjese, 6 konverter, 7 hladila plina, 8 turbokompresor s ekspanzijskom turbinom, 9 predgrijalo iscrpljenog plina, 10 hladilo kiseline, 11 apsorpcijske kolone, 12 spremište producirane kiseline, 13 kolona za istjerivanje nitroznih plinova

Svježa voda dodaje se u posljednjem tornju, kondenzati iz hladila 7 iza konvertera 6 (3...5% HNO_3) i hladila 7 iza izmjenjivača topline 9 (45...50% HNO_3) dodaju se struji kiseline na pogodnim mjestima. U svakom stupnju tornjeva kiselina cirkulira i hladi se u hladilu izvan tornja.

Tipičan postupak proizvodnje dušične kiseline uz spaljivanje amonijaka i apsorpciju nitroznih plinova pod višim pritiskom predstavlja postupak Du Pont, po kojemu radi većina tvornica u USA. Sl. 13 prikazuje tehnološku shemu moderne izvedbe tog procesa. Zrak, filtriran i komprimiran na 8 at natpr. u turbokompresoru koji je zagonjen parnom turbinom i ekspanzijom iscrpljenih plinova u ekspanzijskoj turbini, miješa se s amonijakom dobivenim isparavanjem tekućeg amonijaka i ekspandiranjem

ako se za apsorpciju nitroznih plinova upotrijebi sva voda koja nastaje oksidacijom amonijaka (i koja, odvojena u kondenzatorima, sadrži redovito znatne količine HNO_3) i samo ta voda. U praksi se iz razumljivih razloga navedenim postupcima ne postiže ni ta koncentracija; ona iznosi — pri apsorpciji pod visokim pritiskom — najviše 70%. Koncentracije kiseline dobivenih do sad opisanim postupcima dovoljne su za glavnu primjenu dušične kiseline, proizvodnju gnojiva, ali za neke druge primjene (npr. nitriranje) potrebna je koncentriranija kiselina. Neki su konstruktori uspjeli tu koncentraciju nešto povisiti (na 74%) time što su reakcijsku vodu kondenzirali tako naglo da se dušik-tetraoksid nije dospio stvoriti i otopiti u vodi, pa su mogli za apsorpciju i ne upotrijebiti sav kondenzat.

Koncentracija dušične kiseline ne može se povećati iznad 68,8% običnom rektifikacijom zbog toga što ona tvori s vodom azeotropnu smjesu te koncentracije. Za dobivanje vrlo koncentrirane dušične kiseline (do 99,5%) primijenjena su dva načelno različita postupka: neizravni, ekstrakcijska rektifikacija kiseline dobivene navedenim postupcima, i izravni, specijalnim postupkom dobivanja dušične kiseline pri kojemu se jedan dio dušik-tetraoksida u plinovima što izlaze iz konvertera kondenzira dubokim hlađenjem ili apsorbira u koncentriranoj dušičnoj kiselini, a onda tako izdvojeni tetraoksid u autoklavima pod pritiskom i uz oksidaciju kisikom otopi u razrijeđenoj dušičnoj kiselini.



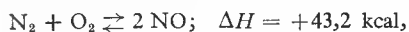
Sl. 13. Proizvodnja dušične kiseline spaljivanjem amonijaka pod pritiskom. 1 filter za zrak, 2 turbokompresor s parnom i plinskom turbinom, 3 parni kotao, 4 dimnjak, 5 isparivač amonijaka, 6 grijač iscrpljenih plinova, 7 konverter, 8 izmjenjivač toplote, 9 parni kotao, 10 hvatač platine, 11 izmjenjivač toplote, 12 kondenzator, 13 apsorpcijska kolona, 14 kolona za istjerivanje nitroznih plinova

Ekstrakcijska rektifikacija obavlja se redovito koncentriranom sumpornom kiselinom (93...96%) kao ekstrahentom za vodu. Ta se kiselina pušta na vrh kolone punjene Raschigovim prstencima, a nešto niže pušta se dušična kiselina koncentracije 60% (dobivena pretkoncentriranjem pomoću rektifikacije, ukoliko oksidacija amonijaka ne daje izravno kiselinu te koncentracije). Na dnu kolone, u kotliću, ključa razrijeđena sumporna kiselina, grijana direktnom ili indirektnom pregrijanom parom. Na vrhu kolone izlaze pare dušične kiseline; iz tekućine koja se dobiva njihovom kondenzacijom istjeraju se nitrozni plinovi i ona ohlađena izlazi iz postrojenja kao čista dušična kiselina. (V. i Rektifikacija.)

Umjesto sumporne kiseline upotrebljava se kao ekstrahent u ekstrakcijskoj rektifikaciji i koncentrirana otopina magnezijum-nitrata.

U jednom tipičnom izravnom postupku dobivanja koncentrirane dušične kiseline iz nitroznih plinova, ti se plinovi, pošto je iz njih hlađenjem kondenzirano i uklonjeno 2/3 reakcijske vode (tj. do omjera $N_2O_2:H_2O = 1:1$), u pogodnim kolonama uz hlađenje oksidiraju zrakom i koncentriranom dušičnom kiselinom i iz njih se uklanja ostatak vode u obliku 75%tne i 90%tne dušične kiseline. Ta kiselina, koja izlazi dolje iz oksidacijskih kolona, odlazi u posudu gdje će se pomiješati s dušik-tetraoksidom dobivenim iz bezvodnih oksidiranih plinova koji iz oksidacijskih kolona izlaze gore. Za tu svrhu su se plinovi najprije uz hlađenje apsorbiraju u 99%tnoj dušičnoj kiselini a onda grijanjem iz nje desorbiraju i ponovnim hlađenjem kondenziraju u tekući N_2O_4 . Mješavina tako dobivenog tetraoksida s razrijeđenom kiselinom iz oksidacionih kolona vodi se u autoklav gdje se na $-10^\circ C$ i pod pritiskom od 10 at oksidiraju kisikom. Iz autoklava izlazi 99%tna dušična kiselina sa 25% N_2O_4 , koja zajedno s otopinom N_2O_4 u 99%tnoj HNO_3 dobivenom apsorpcijom oksidiranih nitroznih plinova ide u spomenutu kolonu za desorpciju N_2O_4 . Od 99%-tne kiseline bez N_2O_4 koja izlazi dolje iz te kolone jedan dio predstavlja produkt, drugi dio vraća se u proces za oksidaciju nitroznih plinova i za apsorpciju dušik-tetraoksida. Postupci direktnog dobivanja koncentrirane dušične kiseline skupi su u investicijama, oni su stoga primijenjeni samo u Evropi; u USA se pod takvoim uvjetima amortizacije postrojenja nisu mogli uvesti.

Proizvodnja dušične kiseline oksidacijom atmosferskog dušika. Reakcija oksidacije dušika na dušik-monoksid,



endoterma je reakcija bez promjene volumena; ravnoteža joj se, prema tome, pomiče udesno povišenjem temperature, a pritisak

nema utjecaja na nju. Prema Nernstu, na $1227^\circ C$ nastaje 0,1% vol. NO, na $2027^\circ C$ 1,23%, na $2928^\circ C$ 4,39%. Brzina raspada NO u elemente velika je na $2000^\circ C$ (vrijeme raspolovljenja 0,000 08 min), na $827^\circ C$ je razmjerno mala, $t_{1/2} = 380$ min). Pritisak povećava brzinu raspada. Da bi se oksidacijom dušika dobio dušik-monoksid u kakvom-takvom iskorištenju, potrebno je, prema upravo rečenom, zagrijati reakcijsku smjesu plinova (zrak) na vrlo visoku temperaturu ($\sim 3000^\circ C$) i onda naglo je ohladiti ispod $1000^\circ C$. Postupci kojima je u prvim godinama ovog stoljeća ostvareno vezanje atmosferskog dušika upotrebljavali su za postizanje potrebnih visokih temperatura električni

luk, kojemu su davali takav oblik da su razmjerno velike količine zraka mogle biti dovedene u kratkotrajan kontakt s njime.

Birkeland i Eyde (1903) proizveli su luk izmjeničnom strujom, i magnetskim poljem istosmjernje struje »otpuhnuli« su ga sa mjesta nastajanja među elektrodama, i to u ritmu izmjenične struje sad prema gore, sad prema dolje. U rezultatu luk je zauzeo oblik okrugle ploče (električno sunce), kroz koju se sa obje strane duhao zrak. Reakcijska smjesa izlazila je iz luka sa 1,5...2,0% NO; ona se preradivala na dušičnu kiselinu i kalcijum-nitrat (norvešku ili Norge-salitr). Iskorištenje je bilo 60...70 g HNO_3 /kWh. 30% utrošene energije moglo se iskoristiti za proizvodnju pare.

Schönherr (1905) proizveo je električni luk na dnu vertikalne cijevi gdje je u nju i tangencijalno uvodio zrak predgrijan strujanjem u koaksijalnim cilindričnim kanalima oko centralne cijevi. Zrak je u toj cijevi, prošavši kroz luk, obrazovao vrtložni plamen u kojem se oksidirao dušik, a na gornjem dijelu cijevi se reakcijska smjesa naglo hladila vodenim plaštom. Takva se peč u novije vrijeme upotrebljavala za proizvodnju acetilena iz metana.

Siebert je obrazovao luk u obliku horizontalnog plosnatog vrtloga time što je upotrijebio tri elektrode koje su, pod 120° jedna prema drugoj, uvedene horizontalno u nisku cilindričnu peč, u koju se zrak kroz tri isto tako smještene sapnice tangencijalno uvodio. Reakcijska smjesa je na dnu peći izlazila kroz usku hladnu cijev (tehničku kapilaru) u kotao gdje se njezinom toplinom proizvodila para. Ta je peč od svih imala najveći učin i bila najelastičnija u pogonu, te je u Njemačkoj primjenjivana sve do 1945.

Pauling je upotrijebio za obrazovanje i rasprostiranje električnog luka elektrode oblika rogastog gromobrana i kroz tako obrazovani luk duhao je zrak odvozdo jakim mlazom.

Postupak Wisconsin. Na univerzitetu u Wisconsinu, USA, izrađen je za vrijeme drugog svjetskog rata postupak za proizvodnju dušične kiseline oksidacijom atmosferskog dušika, po kojemu je 1953 radilo pokusno postrojenje. Zrak se grije na temperaturu iznad $2000^\circ C$ u doticaju s oblucima od magnezijum-oksida koji su zagrijani sagorjevnim plinovima dobivenim spaljivanjem plinovitog goriva u regenerativnoj peći. Reakcijska smjesa plinova sa 1,5...2% NO ohladi se, također po regenerativnom principu, u drugoj peći s oblucima od MgO , a onda prolazi redom kroz tri kolone punjene silika-gelom: u prvoj se adsorpcijom ukloni voda, u drugoj se NO katalitički oksidira na NO_2 , u trećoj se adsorbira stvoreni NO_2 . Desorpcijom dušik-dioksida sa silika-gela u toj trećoj koloni, on se dobiva u koncentriranom obliku. Iskorištenje toplote je u postupku Wisconsin 10 puta bolje nego u lučnim procesima, ali je pokusni pogon pokazao da on u današnjem obliku ne može konkurirati spaljivanju amonijaka.

Ozračivanjem zraka u nuklearnom reaktoru dobiveni su nitrozni plinovi u priličnim koncentracijama. Potencijalno to bi mogao biti zanimljiv izvor dušične kiseline, možda kao nusprodukt u proizvodnji nuklearne energije. Danas taj postupak jedva da je u počecima svog razvoja.

Upotreba dušične kiseline. U trgovini se dušična kiselina najčešće pojavljuje pod nazivom »tehnički čista« u koncentracijama od 53% i 62% HNO_3 , zatim kao »koncentrirana, tehnički čista«, sa sadržajem od 98 do 99% HNO_3 . Ona sadrži vrlo male količine onečišćenja, među kojima se obično nalaze dušikasta i

sumporna kiselina, klor, željezo i aluminijum. Kemijski čista dušična kiselina pojavljuje se u trgovini sa sadržajem od 65% do 80% HNO_3 .

Za trgovačke svrhe dušična kiselina transportira se u staklenim balonima, keramičkim posudama ili u cisternama koje su za prevoz koncentriranih proizvoda građene od aluminijuma, a inače od nerđajućeg čelika.

Najviše dušične kiseline troši se za proizvodnju amonijum-nitrata (u USA 70–85% ukupne potrošnje). Veće količine se je troše za proizvodnju adipinske kiseline i ϵ -kaprolaktama, monomera za Nylon 66 i Nylon 6 (Perlon), preko cikloheksanona i cikloheksanonoksima (u USA 5–10% ukupne potrošnje) i za velik broj drugih organskih sinteza. Dušična je kiselina tehnički najvažnije oksidacijsko sredstvo; pored oksidacije cikloheksanola i cikloheksanona veliku važnost u tome pogledu ima njena upotreba za oksidaciju *p*-ksilena u tereftalnu kiselinu, acetaldehida u glioksal, etilenklorhidrina u monokloroaceten kiselinu, tetrahydrofurana u jantarnu kiselinu, piridinskih homologa u nikotinsku i izonikotinsku kiselinu (v. *Oksidacija*).

Dimeća dušična kiselina upotrijebljena je kao oksidant u raketnim gorivima (podesniji je za tu upotrebu dušik-tetraoksid). U komornom postupku proizvodnje sumporne kiseline nitrozni su se plinovi proizvodili prije isključivo iz dušične kiseline (danas i spaljivanjem amonijaka). Za druge tehnički važne oksidacijske reakcije dušične kiseline v. *Oksidacija*. Male količine upotrebljavaju se za odvajanje zlata od srebra, za bajcanje metala.

Soli dušične kiseline, nitrati, po pravilu imaju opću formulu MNO_3 , gdje je M jednovalentni ekvivalent metalnog kationa. Takvi (normalni) nitrati svi su u vodi topljivi. Neki nitrati slabo elektropozitivnih metala vodom se rastvaraju (hidroliziraju), te se iz otopine izlučuje bazični nitrat (hidroksinitrat) ili čak hidroksid. Prvi se slučaj pojavljuje npr. s bizmut-nitratom $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, koji se hidrolizira na $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, drugi s nitratom kositra $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$, koji daje $\text{Sn}(\text{OH})_4$. Pri žarenju nitrati se raspadaju, i to na različite načine. Amonijum-nitrat rasпада se na vodu i N_2O , alkalni nitrati otpuštaju kisik i prelaze u nitrite, mnogi nitrati teških metala raspadaju se na dušik-dioksid i metalni oksid (npr. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ na NO_2 , PbO i O_2) ili dušik dioksid i elementarni metal (npr. AgNO_3). Iz nekih nitrata koji sadrže kristalnu vodu pri grijanju izlazi dušična kiselina (npr. iz $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). Na višoj temperaturi nitrati djeluju na mnoge tvari kao oksidanti. Više o pojedinim nitratima v. u odgovarajućim člancima o metalima i/ili njihovim spojevima, kao *Aluminijevi spojevi* (TE 1, str. 223), *Bakarni spojevi* (TE 1, str. 668), *Barij* (TE 1, 686), *Berilij* (TE 1, 709), *Bizmutovi spojevi* (TE 2, str. 50), *Cer* (TE 2, str. 600), *Cinkovi spojevi* (TE 2, str. 665), *Cirkonijum* (TE 2, str. 672). O amonijum-nitratu v. str. 501.

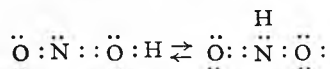
Dušikasta kiselina

Dušikasta kiselina, HNO_2 , jest spoj postojan samo u hladnim razrijeđenim vodenim otopinama. Pretpostavlja se da u tim otopinama postoji ravnoteža

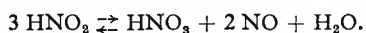


Te se otopine lako raspadaju pa se mogu održati samo pod tlakom.

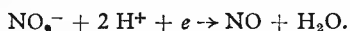
Dušikasta kiselina može postojati u dva tautomerna oblika, jer proton može podijeliti zajednički elektronski par ili s kisikom ili s dušikom:



Pri raspadu dušikaste kiseline nastaje dušična kiselina i dušik-monoksid prema sumarnoj jednačini:



Zbog tako lakog raspada u jedan spoj višeg i jedan spoj nižeg oksidacijskog stupnja, dušikasta kiselina može djelovati i oksidativno i reduktivno. Kao oksidativno sredstvo ona djeluje prema jednačini:



Tako se ponaša na primjer prema jodidima i fero-solima. Reakcija s jače reduktivnim sredstvima, kao što je na primjer natrijum-

-amalgam, ide dalje uz nastajanje dušik-suboksida, poddušikaste kiseline i hidroksilamina ili amonijaka.

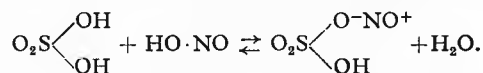
Kao reduktivno sredstvo dušikasta kiselina djeluje prema jednačini:



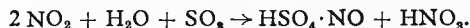
Tako se ponaša prema vodik-peroksidu, kalijum-permanganatu i kloru. Oni je odmah i potpuno oksidiraju u dušičnu kiselinu.

Dušikasta kiselina ubraja se među kiseline srednje jačine. Njene soli, *nitriti*, sve se lako otapaju u vodi, osim srebronitrita, AgNO_2 , čija je topljivost u vodi umjerena. Natrijumnitrit proizvodi se uvođenjem nitrozni plinova (smjese oksida $\text{NO} + \text{NO}_2$) u kojima je molarni omjer $\text{NO} : \text{NO}_2 = 1 : 1$ u natrijumsku lužinu ili otopinu sode. Natrijum-nitrit upotrebljava se u znatnim količinama za diazotaciju (v. Azo-spojevi i diazonijum-soli, str. 513). U reakciji diazotacije sudjeluje u stvari dušikasta kiselina koja se pri njoj solnom kiselinom oslobađa iz nitrita. To je najvažnija primjena dušikaste kiseline u tehnici.

Dušikasta kiselina stupa u reakcije s nizom drugih kiseline. Proizvodi tih reakcija su *nitrozil-spojevi*. Jedna od najvažnijih takvih reakcija je reverzibilna reakcija sa sumpornom kiselinom:



Njen proizvod, *nitrozil-sumporna kiselina*, može se dakle dobiti samo ako se uklanjanje voda iz reakcijske smjese, pa se stoga reakcija radije izvodi uvođenjem jednog od odgovarajućih anhidrida u drugu koncentriranu kiselinu, što se može prikazati jednačom



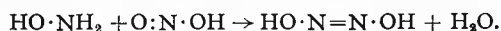
Nitrozil-sumporna kiselina je na sobnoj temperaturi čvrsta tvar koja tvori bezbojne rompske kristale. Ona je važan među-proizvod u proizvodnji sumporne kiseline postupkom olovni komora. U tehnici se upotrebljava njezina otopina u sumpornoj kiselini za diazotiranje i nitriranje organskih spojeva koji se moraju podvrgavati tim reakcijama u odsutnosti vode.

Osim nitrozil-sumporne kiseline od ovih spojeva još je važan i nitrozilklorid. O njemu vidi dalje među spojevima dušika s halogenima.

Od organskih derivata dušikaste kiseline sve više raste važnost njenih alkil-estera, kao sredstava za oplemenjivanje goriva za dizel-motore. Lako se proizvode reakcijom između dušikaste kiseline i alkohola.

Poddušikasta kiselina

Pretpostavlja se da slobodna poddušikasta kiselina, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, nastaje reakcijom između hidroksilamin-sulfata i natrijum-nitrita u kiselom mediju i velikom razrjeđenju:



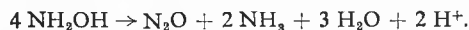
Ova kiselina može se dobiti i u slobodnom stanju time što se reducira natrijum-nitrat natrijum-amalgamom u natrijum-hiponitrit, $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, i taj proizvod dalje prerađuje preko srebrene soli. Ni poddušikasta kiselina ni njezine soli, hiponitriti, nemaju praktične važnosti.

Hidroksilamin

Hidroksilamin, NH_2OH , pod običnim je uvjetima čvrst i tvori duge, tanke, bezbojne, bezmirisne i vrlo higroskopne kristale, t. t. 32,05, t. k. 56–57 °C (22 mmHg). Vrlo je nepostojan spoj; neko se vrijeme može održati samo u krajnje čistom stanju, inače se rasпада u amonijak, vodu i dušikastu kiselinu. Njegova sklonost raspadu raste s temperaturom. Iznad 100 °C njegov je raspad eksplozivan.

Hidroksilamin nadražuje kožu i sluzokožu, a višekratna ekspozicija može izazvati anemiju, pa se pri rukovanju hidroksilaminom treba čuvati izravnog dodira.

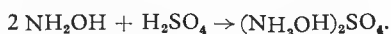
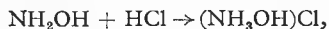
Hidroksilamin se miješa s vodom u svim omjerima. Također se lako otapa u nižim alkoholima, a u višim alkoholima, kloroformu, eteru, etilacetatu i benzenu je netopljiv. U vodenim otopinama hidroksilamin je također nepostojan; rasпада se već na običnoj temperaturi dajući amonijak i dušik ili njegove okside. Tipična je jednačba raspada:



Kako se vidi iz te jednadžbe, reakcija je zavisna od koncentracije vodikovih iona: pogoduje joj alkalna sredina a potiskuje ju kiselina.

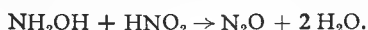
Najznačajnija su kemijska svojstva hidroksilamina njegova bazičnost i reduktivno djelovanje.

Hidroksilamin se može smatrati hidroksi-derivatom amonijaka; on ima, poput amonijaka, bazična svojstva, ali u manjoj mjeri nego on. S kiselinama daje hidroksilamonijum-soli, analogne amonijum-solima, npr.:



U vodenim otopinama te soli se više hidroliziraju i djeluju jače kiselo nego amonijum-soli. U dodiru s alkalnim metalima hidroksilamin se ponaša kao kiselina, ali slabija i od vode. Reakcijom s natrijumom može se dobiti sol NaNH_2O .

Reduktivna svojstva hidroksilamina dolaze do izražaja u dodiru s metalnim solima višeg stupnja oksidacije i s jakim oksidativnim sredstvima. Tako on reducira Cu(II) -spojeve u Cu(I) -spojeve, iz otopine soli jednovalentne žive i srebra izlučuje metale, a dušikastom kiselinom oksidira se u dušik-suboksid:



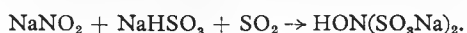
Proizvodi reakcije hidroksilamina s jakim oksidativnim sredstvima mogu biti također dušik-oksidi, dušikasta i dušična kiselina, već prema uvjetima.

U dodiru s jakim reduktivnim sredstvima, hidroksilamin se ponaša kao oksidans. Pri tome nastaje amonijak.

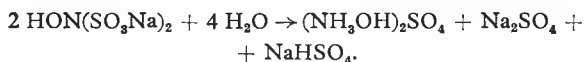
S karbonilnim spojevima hidroksilamin daje oksime: s aldehidima aldoksime, s ketonima ketoksime. Te su reakcije karakteristične i za hidroksilamin i za karbonilne spojeve, aldehide i ketone. Tako benzaldehid daje benzaldoksim $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NOH}$, a acetone acetoksim: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}$.

Proizvodnja hidroksilamina. Zbog njegove nepostojanosti slobodni se hidroksilamin malo upotrebljava i industrijski se ne proizvodi. (Postoje prijedlozi da se hidroksilamin pogodnim dodacima stabilizira toliko da se može uskladištavati kao raketno gorivo). Njegove soli s jakim kiselinama postoje su u čistom stanju na običnoj temperaturi, pa se hidroksilamin u obliku takvih soli (naročito klorida, sulfata i hidrogensulfata) i proizvodi.

Soli hidroksilamina danas se najčešće proizvode po postupku F. Raschiga. Taj se postupak zasniva na reakciji između natrijum-nitrita, natrijum-bisulfata i sumpor-dioksida, pri čemu, na 0°C , nastaje natrijum-hidroksilamin-*N,N*-disulfonat:

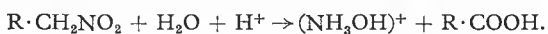


Ovaj spoj, grijan s vodom, reagira uz nastajanje hidroksilamonijum-sulfata, natrijum-sulfata i natrijum-hidrogensulfata:



Kad se želi proizvesti čista hidroksilamonijum-sol, prije hidrolize pretvara se natrijum-hidroksilamindisulfonat u teško topljivi kalijum-hidroksilamindisulfonat. Nakon hidrolize dobiva se, namjesto natrijum-soli, teže topljivi kalijum-sulfat, koji se odvaja od hidroksilamonijum-sulfata frakcioniranjem kristalizacijom. Još je prikladnije da se sintezom proizvede odgovarajuća kalcijum-sol. Tada se nakon hidrolize kalcijum izlučuje kao gips. Također se, pomoću nekog ketona, može proizvesti oksim, pa ga odestilirati i cijepati kiselinom na hidroksilamonijum-sol i keton, koji se može odvojiti destilacijom i vratiti u proces. Zaostaje čista otopina hidroksilamonijum-soli. Izrađene su i mnoge druge modifikacije Raschigova postupka, među njima i postupci s kontinuiranim radom; tehnička poboljšanja koja sprečavaju nuzgredne reakcije omogućila su povišenje iscrpka, koji je ranije bio razmjerno malen, i do 90% u odnosu na natrijum-nitrit.

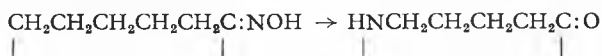
U Americi dosta je raširena metoda proizvodnje hidroksilamonijum-soli hidrolizom primarnih nitroalkana vodom i nekom jakim kiselinom, npr. H_2SO_4 ili HCl , na $100\cdots 150^\circ\text{C}$:



Nastala karbonska kiselina može biti dragocjen nusproizvod. Od sekundarnih nitroparafina nastaju istom reakcijom umjesto kiselina ketoni.

Tehnički je u posljednje vrijeme postao zanimljiv i odavna poznati postupak proizvodnje hidroksilamina redukcijom dušik-monoksida vodikom. Pri tome se suspendiraju platinski katalizatori u razrijeđenoj mineralnoj kiselini, pa se u suspenziju uvodi smjesa dušik-monoksida i vodika sa suviškom posljednjega uz snažno miješanje i održavanje temperature između 0 i 10°C . Pri tom istovremeno nastaju soli hidroksilamonijuma i amonijuma. Za povećanje iscrpka prvih postoje različite modifikacije procesa. Prednost je ovoga postupka što se njime mogu proizvoditi otopine hidroksilamonijum-soli razmjerno visoke koncentracije i, nakon kristalizacije i jednokratne prekrizalizacije, velike čistoće.

Upotreba hidroksilamina. Kako je već rečeno, hidroksilamin se upotrebljava redovito u obliku svojih soli. U kemijskoj analizi one služe za dokazivanje i određivanje karbonilne grupe, s kojom daju oksime. Stvaranje oksima iskorištava se i u proizvodnji ϵ -kaprolaktama, monomera za Nylon 6 (Perlon), iz cikloheksanona: cikloheksanonoksim, dobiven djelovanjem hidroksilamonijum-sulfata na cikloheksanon, Beckmannovim pregrađivanjem prelazi u ϵ -kaprolaktam:



To je danas najvažnija industrijska primjena hidroksilamina. U industriji mirisa viši aldehidi i ketoni čiste se preko oksima.

Pri bojadisanju akrilonitrilnih vlakana, obradom vlakna u alkalnoj kupki hidroksilamonijum-sulfata povećava se njegov afinitet prema kiselim bojilima za vunu; to je posljedica prelaza nitrilnih grupa vlakna u ostatke hidroksamne kiseline. Isto se postiže ako se kupki kiselog bojila doda bakarna sol i hidroksilamonijum-sulfat kao sredstvo za reduciranje; on je naročito pogodan za to jer — za razliku od drugih reduktivnih sredstava — nikad ne reducira bakarnu sol do metalnog bakra. I dodatak hidroksilamina kao modifikatora prilikom polimerizacije povećava afinitet akrilonitrilnih vlakana prema kiselim bojilima.

Soli i derivati hidroksilamina upotrebljavaju se kao sastojci fotografskih razvijaa. Znatne količine njih upotrebljavaju se i za prekidanje procesa polimerizacije u proizvodnji polimera i elastomera. U proizvodnji nekih reduktivnih bojila, s pomoću hidroksilamina unosi se aminogrupa u benzensku jezgru.

Specifična reduktivna svojstva hidroksilamina iskorištavaju se i u mnogim drugim industrijskim procesima, npr. za reduciranje trovalentnog željeza u glinama na dvovalentno, koje se lakše ispire; za održavanje plutonijuma u trovalentnom obliku pri njegovu odvajanju od urana; za sprečavanje pojave neugodnog okusa, mirisa ili boje pri rafiniranju ulja i masti; za apsorpciju nitroznih plinova.

Organski derivati hidroksilamina. *N*-alkilhidroksilamini se lako proizvode alkilacijom hidroksilamina alkil-halidima, također redukcijom nitro-spojeva (npr. redukcija cikloheksana daje cikloheksilhidroksilamin, koristan kao intermedijar u proizvodnji kaprolaktama i cikloheksilsulfaminske kiseline). Kemijska su im svojstva analogna svojstvima samog hidroksilamina. Najvažniji spoj te grupe je *N,N*-dietilhidroksilamin, tekućina t. k. $125\cdots 130^\circ\text{C}$. Njegova vodena otopina, dodata alkenkim monomerima (npr. stirenu), sprečava njegovu polimerizaciju za vrijeme skladištenja; kad to djelovanje više nije poželjno, taj spoj lako se ispire vodom. *N*-arilhidroksilamini dobivaju se redukcijom aromatskih nitrospojeva ili reakcijom nekih aromatskih spojeva s hidroksilaminom. S aromatskim aldehidima daju *nitro*ne opće formule $\text{RCH}=\text{N}(\text{OR})'$. Jedan derivat *N*-fenilhidroksilamina, *N*-nitrozo-*N*-fenilhidroksilamin, služi pod imenom *Cupferron* kao reagensija u analitičkoj kemiji.

O-alkilhidroksilamini stabilniji su nego hidroksilamin i poput njega tvore soli; slabije su reduktivna sredstva nego hidroksilamin i *N*-alkilhidroksilamini. Izravnom alkilacijom mogu se dobiti samo ako se *N*-atom prethodno zaštititi od supstitucije; ima mnogo neizravnih putova njihove pripreme, najbolje polazeći od oksima, hidroksamnih kiselina i hidroksiureтана. To isto vrijedi za *O*-aril, *O*-acil- i *O,N*-supstituirane hidroksilamine. Mnoge kompleksnije molekule iz tih grupa farmakološki su zanimljive.

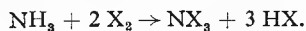
N-acilhidroksilamini zovu se *hidroksamske kiseline*; opća im je formula $RC(:O)NHOH$ ili $RC(:NOH)OH$. To su bezbojni kristalni spojevi koji tvore obojene komplekse s ionima Fe, Cu, Co i Ni, te su stoga korisni kao dezaktivatori metala i za analitičko dokazivanje hidroksilamina. Hidroksamske kiseline nastaju kvantitativno iz laktona reakcijom s hidroksilaminom. Zasićene i nezasićene masne kiseline sojinog ulja ili hlapljive i nehlapljive kiseline kokosova ulja mogu se razdvojiti u obliku njihovih hidroksamskih kiselina.

Oksimi, opće formule $R_2C=NOH$, proizvode se obično reakcijom hidroksilamina s aldehidom ili ketonom. Aromatski aldoksimi i ketoksimi su čvrsti spojevi, alifatski aldoksimi i ketoksimi su tekućine ili čvrste tvari niske tačke taljenja. Neki oksimi tvore obojene komplekse s različitim metalnim ionima; najpoznatiji je crveni netopljivi spoj koji nastaje reakcijom između iona nikla i dimetil-dioksima i služi za dokazivanje i određivanje nikla u kemijskoj analizi. Oksimi se mnogo upotrebljavaju kao sredstva koja sprečavaju oksidaciju uz stvaranje skrame na bojama za premaze, a da ne utječu na njihova reološka svojstva i kvalitet premaza. Pored takve upotrebe kao antioksidanti, oksimi nalaze primjenu i kao flotacijska sredstva za rude bakra, također kao dezaktivatori metala i akceleratori u proizvodnji umjetnog kaučuka. O njihovoj upotrebi u analitičkoj kemiji i njihovoj ulozi u sintezi kaprolaktama bilo je već gore govora.

SPOJEVI DUŠIKA S HALOGENIMA

Poznate su četiri grupe dušikovih spojeva sa halogenim elementima. One odgovaraju općim formulama NX_3 , N_2X_4 , N_2X_2 i N_3X . Prvi, trihalogenodi dušika, predstavljaju derivate amonijaka. Spojevi tipa N_2X_4 , koji se katkada nazivaju i dihalogenidima dušika, zapravo su derivati hidrazina, spojevi iz grupe N_2X_2 , poznati i kao dimerni monohalogenidi, derivati su diimida, a spojevi opće formule N_3X odvođe se od dušikovodične kiseline. Međutim, uobičajeno je da se u ove grupe spojeva ubrajaju još i oni koji u molekuli uz atome dušika i halogena imaju i atome kisika. Među tima najvažniji su derivati dušikaste i dušične kiseline s općim formulama NOX i NO_2X , poznati kao nitrozil- i nitril-halogenidi. Osim toga ovamo idu i halogen-nitrati s formulama XNO_3 i $X(NO_3)_3$ koji su izolirani u posljednje vrijeme.

Trihalogenidi dušika općenito se dobivaju djelovanjem običnog ili aktiviranog halogena na amonijak, prema jednadžbi



Dušik-trifluorid, NF_3 , bezbojan je plin, t. k. $129^\circ C$, t. t. $-208,5^\circ C$, a *dušik-triklorid* uljevita tekućina tamnožute boje i oštra mirisa, t. t. $-21^\circ C$. *Dušik-tribromid* još nije izoliran u slobodnom stanju. Dosad je uspjela samo izolacija njegovog heksa-amonijakata, tzv. crvenog amina, s formulom $NBr_3 \cdot 6 NH_3$. *Dušik-trijodid* je crna čvrsta jako eksplozivna tvar.

Od ova četiri spoja jedino je dušik-trifluorid termostabilan i kemijski inertan na sobnoj temperaturi, a s vodom na višoj temperaturi daje dušikastu kiselinu i fluorovodik. Postoje mogućnosti za njegovu primjenu u raketnoj tehnici kao sredstva za oksidaciju fluoriranih goriva. Ostala tri spoja iz ove grupe jako su endotermni i eksplozivni, a njihovom hidrolizom nastaju hipohalogenitne kiseline i amonijak. Posebno je eksplozivan, i stoga vrlo opasan za rukovanje, dušik-trijodid.

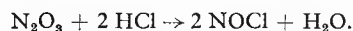
Ostali halogenidi dušika. Među dimernim monohalogenidima dušika najpoznatiji su *difluor-diimid*, N_2F_2 , i *tetrafluor-hidrazin*, N_2F_4 . Oba su bezbojni plinovi. Posljednji se upotrebljava za dobivanje dušiko-fluornih organskih spojeva.

Poznata su četiri halogen-azida. *Fluor-azid*, N_3F , i *klor-azid*, N_3Cl , bezbojni su plinovi. *Brom-azid*, N_3Br , bezbojna je tekućina, a *jod-azid*, N_3I , čvrsta tvar.

Nitrozil-halogenidi mogu se dobiti iz dušik-monoksida i halogenida. *Nitrozil-fluorid*, NOF , pod običnim je uvjetima bezbojan plin, t. k. $-59,9^\circ C$, t. t. $-132,5^\circ C$. *Nitrozil-klorid*, $NOCl$, žutonaranđast je otrovan plin, t. k. $-6^\circ C$, t. t. $-61,5^\circ C$. *Nitrozil-bromid*, $NOBr$, crvenosmeđa je tekućina, t. t. $-55,5^\circ C$, t. k. $+19^\circ C$. Nitrozil-jodid nije poznat. Svi nitrozil-halogenidi vrlo su reaktivni. Pri njihovoj hidrolizi uz dušikastu i dušičnu kiselinu nastaju i halogenovodične kiseline.

Najvažniji spoj u ovoj grupi je nitrozil-klorid. On se najlakše može dobiti uvođenjem klorovodika u tekući dušik-trioksid u

prisutnosti fosfor-pentaoksida, kao sredstva za vezanje vode:



Nitrozil-klorid reagira s mnogim metalima, također sa sumporom i selenom, pri čemu nastaju kloridi. Arsen i antimon upale se u atmosferi nitrozilklorida. Na višoj temperaturi reagira i s kisikom uz nastajanje klora i dušik-dioksida. Osim toga nitrozilklorid reagira i s velikim brojem organskih supstancija, pri čemu mogu nastupiti reakcije kloriranja, nitroziranja, kloro-nitroziranja, oksidiranja ili diazotiranja. Nitrozil-klorid upotrebljava se zajedno s kalcijum-oksikom, aluminijum-trikloridom, boksitom i drugim katalizatorima kao sredstvo za povišenje iscrpka benzina i smanjenje udjela ugljena i katrana u proizvodima krekovanja nafte. Služi i za izdvajanje različitih spojeva, npr. terpena, iz prirodnih sirovina, jer s tim spojevima stvara kristalne supstancije. Osim toga upotrebljava se u preradi vune i za proizvodnju jednog površinsko-aktivnog spoja topljivog u vodi, poznatog pod imenom nitron. Poznate su i sunčane baterije koje se zasnivaju na fotokemijskoj razgradnji nitrozilklorida.

Tehnički se nitrozilklorid dobiva kao sporedni proizvod odn. međuprodukt u proizvodnji natrijum-nitrata, klora i dušik-dioksida (v. str. 505) iz kuhinjske soli i dušične kiseline.

Iz grupe nitril-halogenida poznati su samo *nitril-fluorid*, NO_2F , i *nitril-klorid*, NO_2Cl . Oba su vrlo reaktivni bezbojni plinovi. Prvi se upotrebljava za nitriranje aromatskih spojeva. Upotrebljivost drugoga za tu svrhu ispituje se.

Halogen-nitrati poznati su još i kao nitroksil-halogenidi. U ovoj grupi poznati su spojevi s formulama FNO_3 , $ClNO_3$, $BrNO_3$, $Br(NO_3)_3$, JNO_3 i $J(NO_3)_3$. Prvi je bezbojni plin a drugi blijedožuta tekućina. I $BrNO_3$ je tekućina, a ostali su čvrste tvari.

NITRIDI

Nitridima se nazivaju svi oni spojevi dušika s drugim elementima u kojima je on elektronegativniji dio spoja. Nitridi se mogu smatrati derivatima amonijaka u kojima su supstituirana sva tri atoma vodika njegove molekule. Priroda kemijske veze između atoma dušika i drugih elemenata u nitridima vrlo je raznolika, pa se prema njoj oni obično dijele u četiri skupine. Prvu skupinu tvore nitridi metala sa pretežno polarnom vezom; druga je skupina nitrida sa pretežno kovalentnom vezom; treću skupinu sačinjavaju nitridi sa pretežno metalnim svojstvima; u četvrtu skupinu ubrajaju se tzv. ternarni nitridi sa dva kationa. Iako postoji i niz prelaznih slučajeva, ovakva podjela nitrida najbolje odgovara potrebama sistematizacije jer nije sasvim proizvoljna.

Nitridi metala sa pretežno polarnom vezom nazivaju se još i *nitridima tipa soli*. Izraziti predstavnici ove skupine su nitridi alkalnih i zemnoalkalnih metala tipa Na_3N , odn. Ca_3N_2 . Njihov solni karakter očituje se u velikoj sklonosti hidrolizi. Osim nitrida alkalnih i zemnoalkalnih metala u ovu skupinu ubrajaju se i nitridi metala grupe III a periodnog sistema elemenata, uključivši lantanide i aktinide kao što su npr. ScN , YN , LaN , UN , CeN . Međutim, osim svojstava soli, ovi nitridi pokazuju već i svojstva metala, kao što je npr. dobra električna vodljivost.

Nitridi metala sa pretežno kovalentnom vezom nazivaju se još i *nitridima tipa dijamanta*. To su nitridi metala grupa III b i IV b periodnog sistema elemenata, kao što su BN , AlN , GaN , InN , Si_3N_4 , Ge_3N_4 . Oni su manje osjetljivi prema hidrolizi, tvrdi su, imaju visoke tačke taljenja i nisu vodiči. Ovamo idu i nitridi prelaznih metala kojima sastav odgovara maksimalnoj valenciji metala (npr. Zr_3N_4 , Ta_3N_4).

Nitridi sa pretežno metalnim svojstvima. U ovu skupinu ubrajaju se nitridi prelaznih metala grupa IV a, V a i VI a periodnog sistema elemenata, kao što su TiN , ZrN , VN , NbN . Njihov metalni karakter posljedica je okolnosti da im je dušik ugrađen u kristalnu rešetku metala. Zato njihov sastav ne odgovara maksimalnoj valenciji njihovih metalnih atoma. To su tvrde tvari s metalnim sjajem koje dobro vode električnu struju, ali nisu kovke. One se, zajedno s karbidima, boridima, silicidima, čvrstim otopinama nitrida sa karbidima i oksidima, itd. ubrajaju u tzv. tvrdne metale (v. *Tvrđi metali*) vrlo važne za izradu specijalnih alata za obradu metala i druge svrhe.

Ternarni nitridi. Oni ternarni nitridi koji imaju bar jedan jako elektropozitivni kation, npr. $LiMgN$, Li_3AlN_2 , Li_5TiN_3 ,

imaju također pretežno strukturu soli; ternarni nitridi čija su oba kationa ioni prelaznih metala, npr. Fe_3NiN , Fe_3PtN , Ta_3MnN_4 , imaju pretežno metalna svojstva. U ovoj skupini tehničko značenje imaju naročito oni nitridi čije molekule uz dušik sadrže još i neki drugi nemetal, kao što su spojevi sistema karbid-nitrid.

Katkada se u nitride ubrajaju i tzv. *plinoviti nitridi*. To su kako plinoviti, tako i tekući i čvrsti spojevi dušika sa elementima skupina VI b i VII b.

Dobivanje nitrida. Nitridi se proizvode izravno iz metalnog praha (rjeđe iz strugotina) i dušika ili amonijaka; nadalje reakcijom metalnih hidrida, halogenida (i nekih drugih metalnih spojeva) s amonijakom, reakcijom hlapljivih spojeva metala sa smjesom dušika i vodika ili amonijaka i vodika; reakcijama u plinskoj fazi i toplinskom razgradnjom amida, imida ili azida. Katkada se nitridi s nižim sadržajem dušika dobivaju iz nitrida sa višim sadržajem dušika redukcijom pomoću vodika, termičkim raspadom u vakuumu ili reakcijom s potrebnom količinom metala. Posebnim postupcima proizvodnje nitrida izravnom metodom smatraju se postupci kojima se obrađuju površine metalnih predmeta da bi im se poboljšala tehnološka svojstva. (V. Nitriranje u članku Čelik, str. 100.)

U proizvodnji metalnih nitrida treba savladati neke teškoće. Jedna od njih je istovremeno nastajanje vrlo postojanih čvrstih otopina, posebno oksida i karbida. Proizvodnja nitrida tipa soli skopčana je s problemima sprečavanja hidrolize.

U proizvodnji nitrida prelaznih metala skupina IV a i V a periodnog sistema elemenata heterofaznim reakcijama u kojima je čvrsta faza metal a plinska dušik ili amonijak, najčešće se primjenjuju temperature oko 1200–1400 °C. Na tim temperaturama proizvode se npr. nitridi kao što su TiN , ZrN , VN , NbN , TaN . Na temperaturama unutar tog područja proizvode se ovim postupkom i nitridi nekih drugih elemenata, npr. Si_3N_4 (do 1400 °C). Za proizvodnju AlN i Mg_3N_2 navode se niže (800 °C) ali i krajnje temperature iz tog područja (1800 °C). Nitridi zemnoalkalnih metala nastaju već na temperaturama od 300 do 400 °C, a nitrid litija već na sobnoj temperaturi. Ipak je na višoj temperaturi reakcija brža i potpunija.

Kad metali s dušikom reagiraju sporo ili nikako, on se zamjenjuje amonijakom. Tako se proizvode GaN , Ga_3N_4 , TaN , Ge_3N_4 , Mo_3N , W_2N , zatim nitridi kroma i metala skupine željeza (Fe , Co , Ni). Proizvodnja nitrida galijuma i urana ovim postupkom vrši se na temperaturama od 900 do 1200 °C, kroma, molibdena i volframa na 700–800 °C, a metala skupine željeza na 400–600 °C.

S amonijakom se mogu dobiti mnogi nitridi iz halogenida elemenata kao što su npr. B , Al , Ti , Zr , Hf , Cr , Re Fe i Cu. Pri tome najprije nastaju amonijačno-halogenidni kompleksi i proizvodi amonolize, a nitridi nastaju toplinskim razlaganjem tih spojeva. Na sličan način mogu se nitridi dobiti i iz oksihalogenida, amonijumskih oksokompleksa i oksida metala. Proizvodi tih reakcija nisu čisti; sadrže ostatke kisika i vodika.

Pri dobivanju nitrida u plinskoj fazi vodi se rasplinjena hlapljiva sol metala (najčešće halogenid) u smjesi sa dušikom i vodikom, ili amonijakom i dušikom, preko otporski ili indukcijski grijanog nosača, ako je to neki vodič; metalni spoj disocira i nitrid se taloži na nosaču. Ako, pak, nosač nije vodič, on se grije u električnoj otporničkoj peći. Halogenid pri tome disocira, a nitrid se taloži na nosaču. Ovim postupkom dobivaju se TiN , ZrN , HfN , VN , NbN , TaN , BN , AlN , GaN i InN . Kako se temperature taloženja nitrida kreću od 1500 do 2000 °C, primjenljivost ovog postupka ograničena je s jedne strane tačkom taljenja nosača, a s druge toplinskom postojanošću proizvoda. Nosač je najčešće žica od volframa.

Postupkom toplinske razgradnje amida i imida dobivaju se među ostalim Si_3N_4 , Ge_3N_4 , Zn_3N_2 , Cd_3N_2 , Co_3N_2 i Ni_3N_2 . Toplinskom razgradnjom azida mogu se dobiti nitridi alkalnih metala, izuzevši Li_3N . Taj postupak upotrebljiv je za proizvodnju Rb_3N i Cs_3N .

Termičkim raspadom višeg nitrida u niži proizvodi se npr. UN iz U_2N_3 , Co_3N iz Co_2N_3 ; redukcijom s vodikom UN iz U_3N_4 , reakcijom s potrebnom količinom metala npr. V_2N , Nb_2N , Ta_2N , Mn_4N .

Najvažniji nitridi. Osim nitrida urana i torijuma, koji odnedavno postaju zanimljivi za primjenu u proizvodnji atomske

energije, i nitrida metala skupine željeza kao sastojaka površinskih slojeva metalnih predmeta, za tehniku su najvažniji BN , AlN , Si_3N_4 , TiN , GaN i InN .

Za bor-nitrid BN v. *Bor*, TE 2, str. 113. Za cirkonijum-nitride ZrN i Zr_3N_4 v. *Cirkonijum*, TE 2, str. 672. AlN ima poput bor-nitrida veliku tvrdoću i postojan na 800 °C prema oksidativnim plinovima i plinovima koji sadrže ugljik. Na tim njegovim svojstvima zasniva se njegova upotreba kao abraziva i za izradu obloga za peći. Te se obloge izrađuju sličnim postupcima kao keramički proizvodi. Zanimljiv prijedlog da se preko aluminijum-nitrida proizvodi istovremeno amonijak iz zraka i aluminijum-oksida (glinica) iz boksita (*Serpikov postupak*) nije se mogao praktički realizirati, najviše zbog visokih temperatura potrebnih za dobivanje nitrida iz boksita.

Nitrida silicijuma poznato je četiri: Si_2N_2 , Si_3N_4 , SiN i Si_6N_2 . Od njih je jedino Si_3N_4 kemijski postojan. On se tehnički primjenjuje zbog njegove velike toplinske postojanosti, vrlo malog toplinskog rastezanja, velikog električnog otpora i otpornosti prema rastaljenim obojenim metalima. (Željezo ga rastvara iznad 700 °C.) Od njega se proizvode zaštitne cijevi termoelektričnih pirometara kojima se mjeri temperatura rastaljenog aluminijuma. Ako se reške između aluminijumoksidnog kamenja od kojeg su izgrađene peći ispune silicijumom ili silicijum-karbidom, na visokoj temperaturi reakcijom između aluminijum-oksida i silicijuma nastaje Si_3N_4 koji kamenje slijepi u monolitnu cjelinu. Od silicijumnitrida prave se također obloge tornjeva za hlađenje i čišćenje sumpor-dioksida, ciklonski separatori prašine, sapnice za raspršivanje tekućih goriva u ložištima, itd.

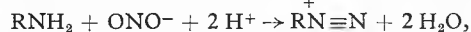
Titan-nitrid TiN ima metalna svojstva, ali istovremeno i neka svojstva oksida visoke tačke taljenja, kao što su velika toplinska i kemijska postojanost. U njegovu se kristalnu rešetku lako ugrađuju strani atomi, naročito O i C, čime se njegova tehnički korisna svojstva mogu u dosta širokim granicama varirati. TiN je krt, stoga se upotrebljava najviše u obliku slojeva na nosiocima od metala (Fe , W) ili oksida (SiO_2 , Al_2O_3). Ti se slojevi dobivaju gore spomenutim postupkom taloženja iz plinovite faze. Zbog svoje tvrdoće, kliskosti i sposobnosti zadržavanja maziva oni se upotrebljavaju najviše za oplemenjivanje površine ležajeva finih strojeva.

Nitridi željeza osim kao tvrdi slojevi na čeliku upotrebljavaju se i kao katalizatori u Fischer-Tropschovoj sintezi. GaN i InN zanimljivi su kao poluvodiči i luminescentne tvari. Mogu se upotrebljavati samo ispod 600 °C jer se iznad te temperature počinju raspadati.

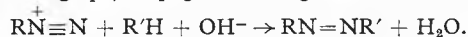
AZO-SPOJEVI, DIAZO-SPOJEVI I DIAZONIJUM-SOLI

Za različite velike i tehnički važne grupe organskih spojeva koji sadrže dušik (osim navedenih u prethodnim poglavljima ovog članka) v. *Alkaloidi*, *Ami*, *Amidi*, *Aminokiseline*, *Bjelančevine*, *Heterociklički spojevi*, *Nitro-spojevi*, *Nitrozo-spojevi*, *Spojevi ugljika s dušikom* u članku *Ugljik*. U nastavku obrađene su kratko još tri grupe takvih spojeva: azo-spojevi, diazo-spojevi i arildiazonijum-soli.

Azospojevi imaju opću formulu $\text{RN}=\text{NR}'$, gdje su R i R' alkilne ili arilne grupe (i supstituirane). Najvažniji su azospojevi azobojila, koja predstavljaju najveću i najvažniju grupu sintetskih bojila. Proizvode se gotovo sva procesima diazotacije aromatskog amina dušikastom kiselinom u kiselom mediju na aril-diazonijum-sol:



i kopulacijom tog spoja s pogodnim drugim aromatskim spojem:



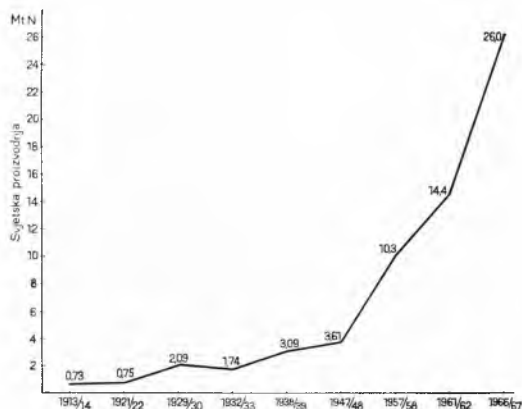
Mnoge primjere za to vidi u poglavlju Azobojila članka *Bojila*, TE 2, str. 88.

Inače se aromatski azospojevi mogu dobiti redukcijom nitrospojeva, oksidacijom hidrazospojeva ili reakcijom nitrozospojeva s aminima. Neki alifatski azospojevi, koji se mogu dobiti različitim indirektnim metodama, pogodni su kao inicijatori i katalizatori polimerizacijskih reakcija. Od 1948 mnogo se za tu svrhu upotrebljava α,α' -azobisisobutironitril $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{N}:\text{NC}(\text{CN})-(\text{CH}_3)_2$, koji se može proizvoditi oksidacijom odgovarajućeg hidrazo-spoja, dobivenog reakcijom između acetona, kalijum-cijanida i hidrazin-hidroklorida. Taj se spoj grijanjem na 100 °C

SVJETSKA PROIZVODNJA I POTROŠNJA DUŠIKA

Do prvog svjetskog rata proizvodnja dušika (pod čim se razumijevaju svi bazni dušični spojevi) rasla je dosta sporo. Glavni je razlog slaba razvijenost te industrije, a posebno neekonomična proizvodnja bazirana na skupim postupcima (kalcijum-cijanamid, fiksacija dušika iz zraka u električnom luku) i na čilskoj salitri, čija su ležišta vrlo udaljena od glavnih potrošača.

Izgradnjom prvog industrijskog postrojenja za sintezu amonijaka po Haber-Boschovom postupku (1913, Ludwigshafen/Rh) počinje nova era u industriji dušika. Već 4 godine poslije rata



Sl. 14. Kretanje svjetske proizvodnje dušika

sintezom amonijaka po novom postupku proizvedena je jedna trećina ukupne svjetske proizvodnje dušika, 20 godina kasnije proizvodi se po ovome postupku 70% a danas preko 95% ukupne svjetske proizvodnje. Kretanje svjetske proizvodnje dušika od 1913 do 1964 prikazano je dijagramom na sl. 14.

U periodu između dva rata proizvodnja dušika rasla je prosječno za ~110 kt godišnje. Prosječan godišnji porast proizvodnje od svršetka drugog svjetskog rata do 1965 iznosi ~1,3 Mt. Ovako dinamičan razvoj industrije dušika posljedica je u prvom redu ubrzanog povećanja potrošnje dušičnih gnojiva u svim dijelovima svijeta. Nakon drugog svjetskog rata nastala je prava «demografska eksplozija». Stanovništvo svijeta počelo se je povećavati do tada neviđenim tempom, što je u svim zemljama svijeta nametalo potrebu vrlo brzog povećanja proizvodnje hrane na relativno ograničenim površinama obradljive zemlje. To se moglo postići samo intenzifikacijom poljoprivrede, u prvom redu upotrebom velikih količina umjetnih gnojiva, a naročito dušičnih.

Iz tablice 2, koja pokazuje kretanje proizvodnje dušika u pojedinim regionima svijeta, vidi se da se u njima proizvodnja kretala različitim tempom. Tako je zapadna Evropa (zemlje OECD) učestvovala 1938—39 godine u svjetskoj proizvodnji dušika sa 42% a u 1966/67 pala je na 30,4%. Učešće USA i Kanade poraslo je u istom periodu od 11,9 na 31%. Učešće socijalističkih zemalja opalo je od 24% na 20%, čemu su uzrok ogromna ratna razaranja i kraća stagnacija u razvoju ove industrije u godinama neposredno nakon rata. U periodu nakon 1955. godine zabilježen je međutim osjetan porast, te se procjenjuje da će, uz sadašnji trend porasta, proizvodnja u ovim zemljama već 1975 premašiti proizvodnju u zemljama OECD.

Tablica 2

RASPODJELA SVJETSKJE PROIZVODNJE DUŠIKA
u hiljadama tona (kt N)

Region	1938/39	1947/48	1956/57	1966/67
Zapadna Evropa	1300	1650	3538	7873
Ostale zemlje Evrope	750	540	1330	5038
Sjeverna Amerika	370	950	3083	8030
Srednja i Južna Amerika	360	380	248	550
Azija	—	—	1140	3946
Afrika	—	—	43	304
Australija	—	—	23	60
SVIJET	3100	3710	9398	25 801

Kako se kretala proizvodnja i potrošnja dušika u pojedinim zemljama prikazano je u tablici 3.

Najveći su proizvođači dušika USA, SSSR, Japan, SR Njemačka, Francuska, Velika Britanija, Kanada i NR Kina. Prvih 9 zemalja (bez NR Kine), u kojima živi 25% svjetskog stanovništva, proizvodi 73% svjetske proizvodnje dušika. Ove zemlje su ujedno i najveći potrošači, sa 63% od ukupne svjetske potrošnje.

Tablica 3

PROIZVODNJA I POTROŠNJA DUŠIKA U SVIJETU
u hiljadama tona (kt N)

Zemlja	1956/57		1963/64		1966/67	
	Proizv.	Potr.	Proizv.	Potr.	Proizv.	Potr.
Austrija	135	39	184	83	253	106
Belgija	280	95	268	141	387	173
Danska	—	99	—	157	25	205
Francuska	488	508	1103	954	1353	1085
SR Njemačka	1065	697	1578	1056	1939	1304
Grčka	—	55	29	157	80	155
Island	7	7	8	11	10	12
Irska	—	15	—	33	34	40
Italija	420	265	902	483	1053	610
Nizozemska	330	194	495	309	648	353
Norveška	229	52	351	81	400	92
Portugal	24	50	107	80	125	110
Španija	49	180	186	375	317	462
Švedska	33	92	75	142	135	205
Švicarska	23	23	32	33	38	32
Vel. Britanija	455	435	842	836	1076	964
Zemlje OECD	3531	2806	6160	4931	7873	5888
Bugarska	34	50	112	101	323	258
ČSSR	74	80	162	194	247	286
Njemačka DR	343	265	382	314	414	474
Mađarska	18	44	89	209	187	265
Poljska	180	180	385	391	553	540
Rumunjska	6	8	85	89	220	180
SFRJ	12	57	96	152	119	207
Finska	23	37	68	82	75	104
SSSR	640	650	1753	1609	2900	3010
Ostale zemlje Evrope	1330	1371	3132	3141	5038	5324
Evropa	4861	4177	9292	8072	12 911	11 212
Egipat	30	138	114	216	160	290
Južnoafr. Republika	13	23	120	178	144	180
Ostali	—	61	—	143	—	169
Afrika	43	222	234	537	304	639
NR Kina	120	345	556	961	975	1810
Indija	85	155	230	437	320	755
Indonezija	—	30	15	79	47	91
Izrael	—	12	26	27	29	28
Japan	830	640	1577	1010	2010	1145
Sjev. Koreja	45	50	90	100	112	112
Juž. Koreja	35	159	57	153	99	269
Pakistan	—	30	87	100	95	173
Taiwan	18	95	110	154	184	208
Ostali	7	113	17	275	76	308
Azija	1140	1629	2765	3296	3946	4919
Kanada	248	70	467	190	620	260
USA	2735	2735	4960	5213	7410	6980
Sjeverna Amerika	3083	2805	5427	5403	8030	7240
Kuba	—	19	15	80	25	101
Meksiko	16	126	121	221	171	320
Čile	176	19	181	41	175	41
Peru	17	47	17	37	30	59
Ostali	39	114	101	257	150	321
Srednja-Južna Amerika	248	325	458	636	550	842
Australija	23	29	23	23	60	97
SVIJET	9398	9187	16 199	17 967	25 801	24 949

Dušik nalazi veoma raznovrsnu primjenu kako u poljoprivredi tako i u industriji. 85% svjetske proizvodnje dušika troši se u poljoprivredi za umjetna gnojiva. Ostatak od 15% prerađuje se u industriji. Struktura industrijske potrošnje dušika u prosjeku je ova: proizvodnja kemikalija 33%, industrija eksploziva 20%, sintetska vlakna 10%, plastične mase i ljepljiva 10%, celuloza za papir 5½%, metalurgija 4%, rafiniranje ulja 4%, razno 13½%.

Struktura potrošnje dušika nije ista u svim zemljama; u zavisnosti od općeg nivoa razvoja industrije i poljoprivrede mijenja se kako omjer između potrošnje dušika za poljoprivredu i u industriji, tako i struktura industrijske potrošnje.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA DUŠIKA U JUGOSLAVIJI

Proizvodnja dušika u SFRJ prije posljednjeg rata bila je upravo beznačajna. U zemlji su postojale dvije tvornice (Dugi Rat kod Omiša i Ruše kod Maribora) izgrađene 1910 odn. 1917 godine, sa ukupnim izgrađenim kapacitetom od 8 kt dušika u obliku kalcijum-cijanamida. Danas se u Jugoslaviji nalaze u pogonu četiri tvornice za sintezu i preradu amonijaka (Goražde, Lukavac, Pančevo, Kutina) s ukupnim kapacitetom od 340 kt NH_3/god . Po dovršenju izgradnje nove tvornice umjetnih gnojiva na Kosovu i druge faze izgradnje tvornice u Pančevu, ukupni kapaciteti za proizvodnju dušika u našoj zemlji iznosit će 550 kt N/god (670 kt NH_3/god).

Fabrika azotnih jedinjenja, Goražde (1954). Kapacitet 30 t N/d . Sirovina: lignit. Sintezni plin proizvodi iz generatorskog i vodenog plina konverzijom, čisti od CO_2 vodom pod pritiskom i lužinom, a od CO tekućim N_2 . Postupak sinteze: Haber-Bosch 300...325 at. Proizvodi razrijeđenu HNO_3 oksidacijom amonijaka pod običnim pritiskom a apsorpcijom nitroznih plinova pod 1,4 at, koncentriranu HNO_3 otapanjem i oksidacijom tekućeg N_2O_4 pod 50 at. Drugi proizvodi: NH_4NO_3 i HN_3HCO_3 , sve isključivo za industrijske svrhe.

Azotara Koksno-kemijskog kombinata »Boris Kidrič«, Lukavac (1962). Kapacitet: 82 t N/d . Sirovine: koksni plin i dušik dobiven rektifikacijom zraka. Postupak sinteze: Fauser-Montecatini 200...220 at. Razrijeđenu HNO_3 proizvodi oksidacijom NH_3 i apsorpcijom nitroznih plinova pod 3,5 at. Finalni proizvod: gnojivo kalcijum-amonijum-nitrat.

Hemijska industrija Pančevo (1962). Kapacitet: 250 t N/d . Sirovina: zemni plin. Priprema sinteznog plina: postupkom parcijalne oksidacije pod 28...30 at; čišćenje vodom pod pritiskom, lužinom i tekućim dušikom. Postupak sinteze: CHEMICO 300...360 at. Sve operacije proizvodnje HNO_3 pod pritiskom 8...9 at. Finalni proizvod: kalcijum-amonijum-nitrat. Proširenje tvornice je u toku; njime će se kapacitet povećati na 775 t N/d . Sintezni plin na novoj liniji proizvodit će se katalitičkim reformingom, proizvodni program proširit će se na ureu, kompleksna i tekuća gnojiva.

INA — Tvornica petrokemijskih proizvoda, Kutina (1968). Kapacitet 535 t N/d . Sirovina: zemni plin. Sintezni plin proizvodi katalitičkim reformingom, konverzijom CO u dva stepena, apsorpcijom CO_2 u monoetanolaminu i čišćenjem od CO metanacijom, sve pod 25...19 at. Postupak sinteze: Casale 450...470 at. Proizvodi HNO_3 oksidacijom NH_3 pod 3,0...3,5 at i apsorpcijom nitroznih plinova pod 8...9 at. Finalni proizvodi: kalcijum-amonijum-nitrat, urea i kompleksna gnojiva dobivena razlaganjem sirovih fosfata dušičnom kiselinom i obradom reakcijske smjese amonijakom i ugljik-dioksidom.

Od sirovina za proizvodnju dušika u našoj zemlji na zemni plin otpada 76,5% ukupne proizvodnje, na ugljen 16,2%, na koksni plin 4,7%, na ostalo 2,6%.

Potrošnja dušika u SFRJ stagnirala je vrlo dugo. Još 1956 potrošnja po stanovniku bila je za polovicu manja od svjetskog prosjeka a 20...30 puta manja od potrošnje u nekim razvijenim, pa i srednje razvijenim zemljama. Intenzifikacijom poljoprivrede, koja je glavni potrošač dušika, nastaje period veoma dinamičnog porasta potrošnje dušika u našoj zemlji. Od 1954 do 1966 potrošnja je porasla od 20 na preko 200 kt N , tj. na više nego deseterostruko. U tom relativno kratkom periodu vremena svjetski prosjek je premašen za ~40% i potrošnja se približila ili izjednačila s potrošnjom po stanovniku u Italiji, Velikoj Britaniji, Kanadi, Japanu itd. Kretanje proizvodnje i potrošnje dušika u SFRJ od 1955. do 1967. godine prikazano je u dijagramu na sl. 15. Radi uporedjenja u dijagramu je prikazano (u drugom mjerilu) kretanje potrošnje dušika u svijetu u istom periodu.

H. Hadžović

LIT.: J. R. Partington, L. H. Parker, The nitrogen industry, London 1922. — W. Glud, Handbuch der Kokerei, Bd. II, Halle 1928. — F. A. Ernst, Fixation of atmospheric nitrogen, New York 1928. — H. Pauling, Elektrische Luftverbrennung, Halle 1929. — H. Großmann, P. Weickel, Die Stickstoffindustrie der Welt, Berlin 1930. — P. H. Emmet, H. A. Curtis, Fixed nitrogen, New York 1932. — Д. А. Энштейн и др., Химия и технология связанного азота, 2 ч., Москва-Ленинград 1934. — F. Wehrmann, Gasreinigung und Nebenproduktengewinnung, u djelu: H. Brückner, Handbuch der Gasindustrie, München-Berlin 1939. — K. Holzach, Die aromatischen Diazoverbindungen, Stuttgart 1947. — H. H. Lowry, Chemistry of coal utilization, vol. II, London 1947. — К. А. Белов, Улавливание химических продуктов коксования, Харьков-Москва 1948. — С. И. Каргин, С. П. Петунов, И. С. Митропольский, Производство азотной кислоты, Москва 1949. — K. H. Saunders, Aromatic diazo compounds and their technical application, London 1949. — N. V. Sidgwick, Organic chemistry of nitrogen, Oxford 1949. — L. F. Audrieth, B. A. Ogg, The chemistry of hydrazine, New York 1951. — A. Mittasch, Geschichte der Ammoniaksynthese, Weinheim 1951. — A. Mittasch, Salpetersäure aus Ammoniak, Weinheim 1953. — Л. Я. Коландар, Улавливание и переработка химических продуктов коксования, Харьков-Москва 1953. — И. Я. Азбелз, К. К. Кулишетов, Г. А. Макеев, Производство аммиака на основе полуводного газа, Москва 1954. — W. Gryczka (i dr.), Technologia związków azotowych, 2 t., Warszawa 1955/56. — Н. М. Федорова, Применение гидразина в различных областях народного хозяйства, Ленинград 1957. — И. А. Дьяконов, Алифатические диазосоединения, Ленинград 1958. — D. A. Spratt, The principles of nitric acid manufacture from ammonia, u djelu: Recent aspects of the inorganic chemistry of nitrogen, The Chemical Society, London 1959. — A. J. Harding, Ammonia manufacture and uses, London 1959. — M. J. Astle, Industrial organic nitrogen compounds, New York 1961. — F. D. Miles, Nitric acid, manufacture and uses, London 1961. — В. И. Амроценко, С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, Москва-Ленинград 1962. — Th. H. Chilton, The manufacture of nitric acid by the oxidation of ammonia, The Du Pont pressure process, New York 1960. — M. Sittig, Nitrogen in industry, Princeton 1965. — P. Smith, The chemistry of open chain organic nitrogen compounds, vol. I, New York-Amsterdam 1965.

Ž. Viličić R. Podhorsky

DVOKRILAC, aerodinamička konstruktivna celina (sl. 1), koju obrazuju dva krila bilo kakvog razmaha i aeroprofila poprečnih preseka, čiji je uzajamni položaj određen relativnim rastojanjima d/l_m i h/l_m aerodinamičkih centara u ravni simetrije donjeg i gornjeg krila i međukrilnim uglom ϵ , odnosno uglom zanoša δ , međukrilnim uglom ϵ i relativnim korakom k/l_m , gde je $l_m = (l_1 + l_2)/2$ srednja vrednost tetiva krila.

Aerodinamički koeficijenti otpora i uzgona C_{x1} , C_{z1} donjeg krila i C_{x2} , C_{z2} gornjeg krila dvokrilca razmaha b_1 i b_2 sa aerodinamičkim površinama S_1 i S_2 određuju se, prema definiciji, izrazima

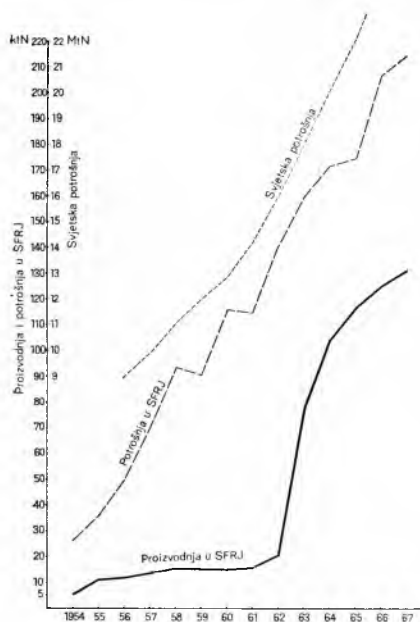
$$\begin{aligned} C_{x1} &= \frac{R_{x1}}{q S_1}, & C_{z1} &= \frac{R_{z1}}{q S_1}, \\ C_{x2} &= \frac{R_{x2}}{q S_2}, & C_{z2} &= \frac{R_{z2}}{q S_2}, \end{aligned} \quad (1)$$

gde su R_{x1} , R_{z1} i R_{x2} , R_{z2} odgovarajuće aerodinamičke sile otpora i uzgona donjeg i gornjeg krila, a $q = \rho V^2/2$ dinamički pritisak strujnog polja.

Uvođenjem aerodinamičkih koeficijenata otpora $C_x = R_x/q S$ i uzgona $C_z = R_z/q S$ dvokrilca, gde su

$$R_x = R_{x1} + R_{x2} \quad \text{ i } \quad R_z = R_{z1} + R_{z2} \quad (2)$$

aerodinamičke sile otpora i uzgona dvokrilca, kao celine, aero-



Sl. 15. Kretanje domaće proizvodnje i potrošnje dušika. Za upoređenje dinamike: kretanje svjetske potrošnje dušika