

Divalentni nikal tvori kompleksna jedinjenja kvadratne, oktaedarske i tetraedarske strukture. U kompleksima oktaedarske strukture ligandi su uglavnom NH_3 , H_2O i različiti amini. Ti kompleksi nisu naročito stabilni, a obično su ljubičaste, plave ili zelene boje. Tehnički je važan heksaaminnikal(II)-jon, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, koji u hidrometalurškoj preradi oksidnih i sulfidnih niklovih ruda nastaje prilikom luženja tih ruda amonijakom.

Kvadratni kompleksi divalentnog nikla jesu najstabilnija kompleksna jedinjenja nikla, u kojima 4 liganda leže u ravnini uokolo centralnog niklova atoma. Ta su jedinjenja dijamagnetična i žute ili crvene boje. Tipična struktura te vrste jest jon $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, a u tu se grupu ubrajaju i mnogi helati, od kojih je dobro poznat bis(dimetilglioksimat)nikal(II) kao reagens za analitičko određivanje nikla.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA NIKLA, NJEGOVIH LEGURA I JEDINJENJA

Rast proizvodnje nikla u svetu otpočeo je krajem XIX i početkom XX veka (tabl. 1). Industrijska proizvodnja nikla naglo je porasla u poslednjim godinama (tabl. 2). Varijacije u proizvedenim količinama posledica su zahteva potrošača s obzirom na to da je nikal izrazito strateški metal. Najveći proizvođači nikla u svetu jesu Kanada, SSSR, Japan, Australija, Nova Kaledonija, Dominikanska Republika i Kuba. Na Kanadu otpada oko 25%, a na SSSR oko 20% svetske proizvodnje tog metala.

Tablica 1
PROIZVODNJA NIKLA U ZAPADNIM ZEMLJAMA
(u hiljadama tona)

Godina	Proizvodnja
1851—1855.	0,3
1876—1880.	0,6
1901—1905.	11,5
1926—1930.	43,0
1946—1950.	116,0
1951—1955.	159,0
1956—1959.	206,0

Tablica 2
SVETSKA PROIZVODNJA I POTROŠNJA NIKLA
(u hiljadama tona)

Godina	Proizvodnja	Potrošnja
1968	485,3	490,4
1969	477,5	502,8
1970	603,4	576,6
1971	613,3	526,6
1972	580,7	580,1
1973	659,2	657,5
1974	720,3	710,7
1975	713,3	777,2
1976	749,3	671,5
1977	729,7	648,2
1978	616,5	713,7

Svetska potrošnja nikla u poslednjim godinama (tabl. 2) uglavnom je pratila proizvodnju. Najveći potrošači nikla u svetu jesu SAD i SSSR, a zatim slede Japan, Savezna Republika Nemačka, Francuska, Italija i Kina.

Jugoslavija, i pored znatnih rezervi oksidnih niklovih ruda na više lokaliteta, nije do sada proizvodila nikal. Godine 1982. pušteno je u probni rad postrojenje za proizvodnju nikla u Kavadarcima, SR Makedonija. Potrošnja nikla u Jugoslaviji iznosi oko 3000 tona, što čini oko 5% svetske potrošnje tog metala. Najveća količina nikla i u našoj se zemlji troši u industriji čelika, zatim za proizvodnju specijalnih niklovih legura i u galvanskoj zaštiti metala.

LIT.: J. R. Boldt, P. Queneau, The Winning of Nickel. Longmans, Toronto 1967. — J. B. Adamec, D. B. Springer, Nickel, u djelu: C. A. Hampel, Encyclopedia of the Chemical Elements. Van Nostrand Reinhold Co., New York 1968. — K. E. Volk, Nickel und Nickel-Legierungen. Springer-Verlag, Berlin 1970. — D. Nicholls, The Chemistry of Iron, Cobalt and Nickel, Vol. 24. Pergamon Press, Oxford 1975. — P. E. Queneau, H. J. Roorda, Nickel, G. Wassermann, Nickel-Legierungen, K. Blankenstein, Nickel-Verbindungen, u djelu: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 17. Verlag Chemie, Weinheim 1979.

D. Đurković

NIOBIJ (Niobium, Nb), kemijski element, metal VA skupine periodskog sustava elemenata (između vanadija i tantala), s atomskim brojem 41 i relativnom atomskom masom 92,906. Prirodni niobij sastoji se samo od jednog stabilnog izotopa (^{93}Nb). Od radioaktivnih izotopa najvažniji je ^{95}Nb s vremenom poluraspada od 35 dana uz emisiju β -zračenja i γ -zračenja. Elektronska je struktura niobija $[\text{Kr}]4d^4 5s^1$.

Niobij je svojedobno bio prvi metal upotrijebljen za izradbu žarnih niti u žaruljama. Donedavna se niobij uglavnom upotrebljavao samo u obliku feroniobija kao dodatak čeliku da bi stabilizirao karbide i spriječio pojavu interkristalne korozije. Danas se, osim toga, sve više upotrebljava vrlo čisti metalni niobij i legure na osnovi niobija. Niobij i njegove legure uspješno se primjenjuju u tehnici visokih temperatura, nuklearnoj tehnologiji, elektronici, zatim za izradbu alata i kemijskih aparatura otpornih prema koroziji itd.

Niobij je otkrio Ch. Hatchett 1801. godine u Engleskoj proučavajući teški, crni mineral što ga je dobio nekoliko godina ranije iz Amerike. U spomen na zemlju iz koje je mineral potjecao, nazvao ga je kolumbij. Godinu dana kasnije švedski kemičar A. G. Ekeberg objavio je otkriće novog elementa. Zbog teškoća pri otapanju njegova oksida nazvao ga je tantal, prema Tantalu iz grčke mitologije. Proučavajući mineral kolumbit iz Bodenmaisa (Bavarska), H. Rose je 1844. godine opisao svojstva dvaju elemenata. Prvi je bio vrlo sličan elementu što ga je otkrio Ekeberg, tj. tantal, a drugi je Rose nazvao niobij, prema Niobi, Tantalovoj kćeri, iz grčke mitologije. Mnogi poznati kemičari tog vremena proučavali su te novootkrivene elemente, pa je J. Marignac 1866. godine utvrdio da je Hatchettov kolumbij i Roseov niobij jedan te isti element. U čistom stanju izolirani su niobij i tantal tek 1905. godine.

Činjenica da su istom elementu bila dana dva različita naziva, vodila je zbrci i brojnim diskusijama u stručnoj literaturi, pa je Internacionalna unija za čistu i primijenjenu kemiju odlučila 1949. godine da se zadrži naziv niobij. Unatoč toj odluci, u američkoj literaturi, posebno metalurškoj, još se susreće naziv kolumbij.

Zbog sličnosti u svojim kemijskim svojstvima, ionskom polumjeru, te sličnosti u tipovima i nabojima iona, niobij i tantal nalaze se u prirodi uglavnom zajedno, i to u stijenama koje pripadaju kasnijem stadiju pomicanja magme. Zbog velike gustoće minerali niobija i tantala nalaze se u obliku koncentrata u granitnim stijenama (granitima i pegmatitnim žilama), u kojima je zastupljenost tantala veća od niobija. U sijenitima i nefelinskim sijenitima dominira niobij. Prosječna relativna količina niobija u Zemljinoj kori iznosi $2 \cdot 10^{-30}$ %, pa se niobij ubraja među rijetke elemente. Međutim, njegova je količina 10...12 puta veća od količine tantala u Zemljinoj kori. Minerali koji sadrže niobij i tantal po sastavu su njihovi kompleksni oksidi, a mogu biti prisutni i drugi elementi, obično rijetke zemlje, uran i torij. Najpoznatiji su minerali iz serija kolumbit-tantalit sa sastavom $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$, u kojima se željezo i mangan, te niobij i tantal izomorfno zamjenjuju. Minerali bogatiji niobijem nazivaju se kolumbitima, a oni bogatiji tantalom tantalitima. Veća nalazišta tih minerala nalaze se u zapadnoj Australiji, Nigeriji, Kanadi, Zairu i Brazilu. Izomorfnu mineralnu seriju čini i piroklor kojem se sastav opisuje formulom $(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$, s nalazištima u Brazilu, Kanadi, Norveškoj, Keniji, Ugandi i Australiji. I neki drugi minerali mogu biti izvor niobija, ali uglavnom samo ako se upotrebljavaju za dobivanje rijetkih zemalja, urana ili torija.

ELEMENTARNI NIOBIJ

Svojstva niobija. Metalni niobij je svijetlosive boje, nešto svjetliji od tantala i platine. Na sobnoj temperaturi niobij je relativno mekan, savitljiv i kovak metal, a ta svojstva zadržava i na vrlo niskim temperaturama (do -250°C). Niobij, kao i tantal, kristalizira u kubičnom sustavu kao prostorno centrirana kocka s duljinom brida $a = 0,3294 \text{ nm}$. Atomski je polumjer niobija $0,142 \text{ nm}$, a ionski polumjer $0,069 \text{ nm}$ (Nb^{5+}). Fizikalna svojstva niobija navedena su u tabl. 1. Neka od mehaničkih svojstava trgovačkog niobija (99,8% Nb) jesu: tvrdoća prema Vickersu 100...160, vlačna čvrstoća 340...390 N/mm², modul elastičnosti 108...113 kN/mm², a istezanje 25%.

Niobij je po svojim kemijskim svojstvima vrlo sličan tantalu. Za razliku od tantala, niobij je skloniji kisiku i s njime brže reagira. Njegova slaba otpornost prema djelovanju kisika očituje se i u promjeni boje metalnog niobija zagrijavanjem u prisutnosti kisika. Tako se boja mijenja od metalnosive preko

Tablica 1
FIZIKALNA SVOJSTVA ELEMENTARNOG NIOBJIA

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća (20 °C)	8,57 g/cm ³
Talište	2468 °C
Vrelište	~4700 °C
Toplina taljenja	26,4 kJ/mol
Toplina isparivanja	683 kJ/mol
Specifični toplinski kapacitet	23,72 J/(K mol)
Toplinska vodljivost (20 °C)	0,523 J/(cm s K)
" (100 °C)	0,63 J/(cm s K)
Linearni koeficijent toplinskog istezanja (20 °C)	7 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Električna otpornost (0 °C)	15,22 μΩcm
" (200 °C)	23,3 μΩcm
Standardni elektrodni potencijal E [⊖] (Nb ₂ O ₅ Nb)	-0,65 V

žute, plave i zelene do bijele, koja potječe od niobij(V)-oksida, Nb₂O₅, nastalog već na temperaturi 390 °C.

Niobij pokazuje vrlo dobru otpornost prema korozijskom djelovanju vodenih otopina kiselina i alkalija. Na sobnoj je temperaturi metalni niobij inertan na djelovanje razrijeđene ali ne i koncentrirane kloridne kiseline. Nitratna kiselina ne djeluje na metal. Fluoridna kiselina nagriza metalni niobij, a dodatkom koncentrirane nitratne kiseline metal se može potpuno otopiti. Koncentrirana sulfatna kiselina otapa metalni niobij tek na povišenim temperaturama. Alkalni hidroksidi i 85%-tna fosfatna kiselina reagiraju s metalnim niobijem na temperaturama oko 100 °C.

Na temperaturi višoj od 600 °C niobij postaje prilično reaktivan, pa stupa u reakciju s mnogim elementima. Niobij je na povišenim temperaturama u stanju apsorbirati i veće količine plinova, npr. vodika, kisika, dušika i ugljik-monoksida. Zagrijavanjem metalnog niobija u struji vodika nastaje produkt neodređena kemijskog sastava sa 1,12% vodika. Apsorbirani vodik povećava čvrstoću metala, a zagrijavanjem u vakuumu na temperaturi višoj od 300 °C vodik se lako ukloni. Metalni niobij apsorбира dušik i u temperaturnom području 700...1500 °C, a tom prilikom raste obujam i čvrstoća metala. Dušik se može odstraniti zagrijavanjem na temperaturu od 2000 °C.

O štetnom fiziološkom djelovanju metalnog niobija nema podataka u literaturi, pa otrovnost spojeva niobija i tantalata, kao što su fluoridi, kloridi, oksalati i drugi, treba razmatrati s obzirom na anion.

Proizvodnja elementarnog niobija

Sirovine. Niobij se proizvodi od ruda mineralne serije kolumbit-tantalit ili iz serije piroklora. Većina je nalazišta u sastavu drugih minerala, kao npr. kasiterita i berila. U samo nekoliko nalazišta kolumbit je nađen kao osnovni konstituent rude. Stijene s većim udjelom minerala kolumbita ili piroklora najprije se sortiraju ručno. Velika gustoća minerala (4,5...8 g/cm³) omogućuje primjenu gravitacijskih metoda za koncentraciju rude. Zatim slijedi elektromagnetska i elektrostatička separacija, koje se osnivaju na različitim magnetskim i električnim svojstvima minerala. Koncentriranje rude flotacijom primjenjuje se u seriji minerala piroklora, a služi za uklanjanje pratećih minerala kalcita i pirita.

Postupci za obradu ruda i rudnih koncentrata niobija i tantalata jesu taljenje s alkaljskim hidroksidima (ponekad i s karbonatima), otapanje u razrijeđenoj fluoridnoj kiselini i kloriranje. Taljenje s alkaljskim hidroksidima u prednosti je pred ostalim postupcima u tome što daje otopine s visokom koncentracijom niobija i tantalata, a niskom koncentracijom primjesa i slobodne fluoridne kiseline.

Taljenje rude. Usitnjene mineralne stijene (sa sadržajem Nb₂O₅ + Ta₂O₅ > 60%) tale se najčešće s viškom natrij-hidroksida. Proces se odvija kontinuirano u cjevastim pećima na temperaturi 980 °C. Talina se zatim obrađuje vodom da bi se odstranio višak alkalija, te primjese aluminija, kositra, silicija, volframa i vanadija. Niobij i tantal, u obliku kompleksnih niobata i tantalata, te željezo i mangan u obliku hidroksida,

ostaju neotopljeni. Slijedi obrada toplom razrijeđenom kloridnom kiselinom i pregrijanom vodenom parom. Tim se postupkom uklanja željezo, mangan, zaostale alkalije i alkalijski metali. Ostatak čine niobatna i tantalatna kiselina M₂O₅ · xH₂O (M = Nb, Ta), te tragovi nekih elemenata. Ta se smjesa lako otapa u razrijeđenoj fluoridnoj kiselini i daje polaznu otopinu za odjeljivanje niobija od tantalata frakcijskom kristalizacijom ili ekstrakcijom.

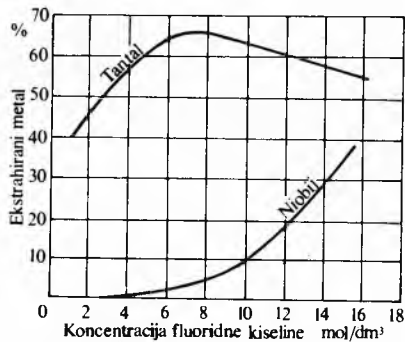
Obrada rude fluoridnom kiselinom. Usitnjenoj rudi ili koncentratu dodaje se 60%-tna fluoridna kiselina, a reakcijska smjesa miješa se 10 sati na temperaturi od 60 °C. Kako je reakcija fluoriranja egzotermna, potrebno je kontrolirati temperaturu reakcije. Tom prilikom oksidi prisutnih metala (osim niobija i tantalata mogu biti prisutni željezo, silicij, titan, mangan i volfram) reagiraju s fluoridnom kiselinom i nastaju topljive fluorometalne kiseline. Uz određenu kiselost otopine ti spojevi hidroliziraju, pa svi metali osim niobija i tantalata tvore netopljive spojeve, većinom hidrokside. Oni se filtriranjem uklanjaju iz otopine, a iz bistrice se matičnice izdvajaju niobij, odnosno tantal, nekom od metoda za njihovo razdvajanje.

Kloriranje rude. Djelovanjem plinovitog klora (kloriranjem) na ruderne koncentrate prevode se oksidi prisutnih metala u kloride, pa tako i niobij(V)-oksid i tantal(V)-oksid u pentakloride, NbCl₅ i TaCl₅. Kako se vrelišta klorida ostalih metala (s iznimkom volframa) mnogo razlikuju od vrelišta klorida niobija i tantalata, mogu se od njih lako odvojiti. Smjesa klorida uvodi se u talinu natrij-klorida, u kojoj kloridi aluminija i željeza stvaraju nehlapljive komplekse. Iz taline se prvo uklone lako hlapljivi kloridi TiCl₄, SiCl₄ i SnCl₄. Kasnije se odvajaju kloridi niobija i tantalata, koji se zatim mogu razdvojiti frakcijskom destilacijom ili se hidrolizom prevode u otopinu pogodnu za njihovo razdvajanje ekstrakcijom.

Odvajanje niobija od tantalata. Donedavno je jedini industrijski postupak za odvajanje niobija od tantalata bila frakcijska kristalizacija fluorida niobija i tantalata koju je razradio J. Marignac 1866. godine. Osim toga postupka, danas se primjenjuje i ekstrakcija.

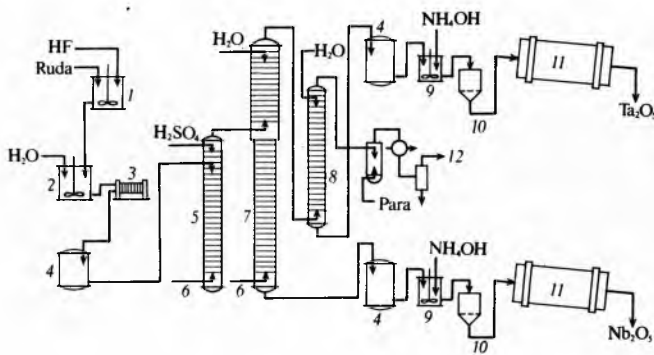
Frakcijska kristalizacija fluorida. Smjesa niobatne i tantalatne kiseline dobivena taljenjem rude s natrij-hidroksidom ili hidrolizom pentaklorida nakon kloriranja rude obrađuje se 70%-tnom fluoridnom kiselinom. Uz konstantno miješanje otopini se dodaje stehiometrijska količina zagrijane vodene otopine kalij-hidroksida, potrebna za nastajanje kalij-heptafluorotantalata(V), K₂TaF₇, i kalij-oksopentafluoroniobata(V), K₂NbOF₅. Nečistoće se odjeljuju filtriranjem, a bistra otopina prelije se u posudu za kristalizaciju. Hlađenjem otopine kristalizira K₂TaF₇. Proces traje nekoliko dana. Matičnica se dekantira i koncentrira, pa kristaliziraju zaostali K₂TaF₇ ili K₂TaOF₅, koji se pročišćuju rekristalizacijom. Dobivanje niobija iz matičnice nakon odjeljivanja tantalata mnogo je kompliciranije, jer matičnica sadrži i sve zaostale nečistoće. Otopina se obrađuje natrij-hidroksidom da bi se istaložio natrij-niobat(V), Na₃NbO₄, a bistra se otopina dekantira. U zaostalu suspenziju dodaje se uz stalno miješanje razrijeđena kloridna kiselina i pregrijana vodena para. Istaložena niobatna kiselina ispire se razrijeđenom kloridnom kiselinom, a zatim se otapa u zagrijanoj otopini kalij-hidroksida. Tim se postupkom niobatna kiselina prevodi u topljivi kalij-niobat(V). Frakcijska kristalizacija ostavlja glavninu nečistoća u otopini, a kristalizirani kalij-niobat(V) pročišćuje se rekristalizacijom i konačno otapa u razrijeđenoj kloridnoj kiselini i pregrijanoj vodenoj pari da bi se preveo u niobatnu kiselinu. Kiselina se odvađa filtriranjem, ispire razrijeđenom kloridnom kiselinom, a zatim žarenjem prevodi u niobij(V)-oksid, Nb₂O₅.

Ekstrakcija kao postupak za odvajanje niobija od tantalata razvila se za vrijeme drugoga svjetskog rata i poslije njega. Ekstrakcija se može provesti iz kloridnih, ali je češća iz fluoridnih otopina. Osniva se na različitim stupnju ekstrakcije fluorida tih metala iz svojih otopina, što ovisi o kiselosti otopine (sl. 1). Vodena otopina niobij(V)-fluorida i tantal-fluorida miješa se s nekim ketonom, obično metilizobutylketonom ili cikloheksanonom u razrijeđenoj otopini fluoridne kiseline. Nakon opetovanih ekstrakcija i reekstrakcije vodom odvađa se



Sl. 1. Ovisnost ekstrakcije niobija i tantala metilizobutilketonom o kiselosti otopine fluoridne kiseline

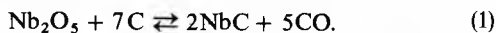
organska faza, koja sadrži kompleksno vezani tantal, a niobij(V)-fluorid ostaje u vodenoj fazi. Zatim se poveća kiselost otopine, doda nova količina ketona i ekstrahira se niobij(V)-fluorid. Dodatkom destilirane vode organskoj fazi odjeljuje se keton, koji se zatim vraća u ekstrakciju. Konačno se preostala vodena otopina s odvojenim niobij(V)-fluoridom, odnosno tantal(V)-fluoridom, prenosi u posude u kojima se dodatkom amonijaka smanjuje kiselost otopine. Taloži se metalni oksifluorid koji se suši i žarenjem prevodi u oksid (sl. 2).



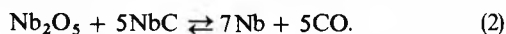
Sl. 2. Postrojenje za razdvajanje niobija od tantala ekstrakcijom. 1 posuda za obradu rude fluoridnom kiselinom, 2 posuda za razrjeđivanje, 3 filterska preša, 4 posuda za puferiranje, 5 kolona za ekstrakciju, 6 ulaz organskog otapala, 7 povratna ekstrakcijska kolona, 8 kolona za ekstrakciju tantala, 9 taložnik, 10 bubanjski filtar, 11 rotacijska peć, 12 povrat otapala

Proizvodnja metalnog niobija. U proizvodnji čistoga metalnog niobija može se početi od niobij(V)-oksida ili niobij(V)-halogenida. Za redukciju tih spojeva primjenjuje se više postupaka, kao što su karbidni postupak, redukcija metalima ili vodikom i elektrolitička redukcija.

Karbidni postupak ujedno je i jedini industrijski postupak za pripremu čistoga metalnog niobija. Smjesa niobij(V)-oksida i ugljika zagrijava se u pećima u inertnoj atmosferi radi pripreme niobij-karbida



Stehiometrijske količine tako pripremljenog niobij-karbida i niobij(V)-oksida pomiješaju se, pa se oblikuju pilule i zagrijavaju u vakuumu. Na temperaturi oko 1700 °C nastaje metalni niobij u obliku porozne mase



Redukcija metalima, posebno natrijem, može služiti za pripremu niobija, ali se mnogo više primjenjuje u industrijskoj proizvodnji čistoga metalnog tantala. Redukcija vodikom i termička razgradnja prikladne su metode za pripremu niobija iz niobij(V)-klorida. Elektrolitička redukcija jednako je izvodljiva s oksidima, kloridima ili fluoridima, a industrijski je primijenjena na talinu niobij(V)-klorida.

Metalni niobij dobiven bilo kojim od navedenih postupaka čisti se i rafinira. Tako se prema jodidnom postupku metalni niobij na temperaturi oko 350 °C u reakciji s jodom prevodi u niobij(V)-jodid, koji se odvaja, a zatim se na višoj temperaturi (900 °C) njegovom razgradnjom dobiva vrlo čist niobij. Završno čišćenje i prevođenje metalnog niobija u kovki i neporozni metal postiže se zagrijavanjem u vakuumu na temperaturi nešto nižoj od tališta metala. Pri tom se primjenjuju metode lučnog taljenja i taljenja strujom elektrona, pa se uklanjaju eventualno zaostali vodik, dušik, ugljik-dioksid i vrlo često prisutni kisik.

Upotreba niobija

Niobij ima mnogostruku primjenu kao metal izvanrednih svojstava. S metalurškog gledišta niobij je vrlo upotrebljiv metal zbog svog visokog tališta, zadržavanja vlačne čvrstoće i na visokim temperaturama, te zbog dobre mogućnosti obradbe. Niobij nalazi osnovnu primjenu kao legirni element u proizvodnji nerđajućeg čelika i specijalnih legura (v. poglavlje *Niobijeve legure*). Kao čist, nelegirani metal niobij se rijetko upotrebljava. Tako, npr., čisti niobij u obliku fine žice služi kao materijal za supravodljive vodiče. Međutim, i u tom se području više primjenjuju neke niobijeve legure i spojevi.

NIOBIJEVE LEGURE

Niobij se može legirati nizom metala, a legiranjem se općenito poboljšavaju njegova mehanička svojstva i otpornost prema koroziji. Među legurama niobija razlikuju se feroniobij (legura niobija i željeza) i specijalne legure u kojima je niobij legiran s drugim prijelaznim metalima.

Feroniobij je za industriju čelika izvanredno važna legura niobija i željeza, koja sadrži 30...60% željeza, a može sadržavati i male količine tantala. Feroniobij se proizvodi redukcijom niobijevih oksidnih ruda (koncentrati kolumbita ili piroklor) uz dodatak oksida željeza (Fe_2O_3). Najboljom metodom priprave pokazala se aluminotermijska redukcija. Najčešće se radi tako da se prvo manje količine reakcijskih komponenta (Nb_2O_5 , Fe_2O_3 , usitnjeni aluminij) pomiješaju i dovedu do reakcije. Kasnije se reakcija odvija spontano, pa se glavina reakcijske smjese dodaje kontrolirano i postepeno. Može se, međutim, raditi i tako da se čitava masa odjednom uvede u reakciju, ali se tada reakcija više ne može držati pod kontrolom. Za bolje odvijanje reakcije dodaju se i tvari koje lako otpuštaju kisik (BaO_2 , CaO_2 , KClO_4 i druge). Staljena masa hladi se u peći, a zatim se metalni blok odvoji, očisti od troske i drobi na željenu veličinu.

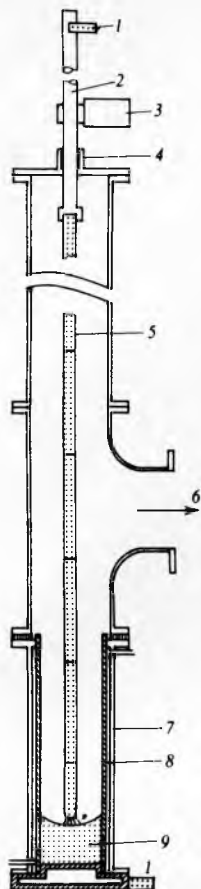
Skoro 90% ukupno proizvedenog niobija troši se u obliku feroniobija u industriji čelika. Niobij se nerđajućim čelicima dodaje u prvom redu zbog svoje sposobnosti da lako veže ugljik i tvori karbide, pa tako u čeliku djeluje kao stabilizator. Time se povećava otpornost prema koroziji, ali se osim toga poboljšavaju i neka druga mehanička svojstva čelika. Osim nerđajućim čelicima, niobij se dodaje i brzoreznim čelicima i legurama otpornim na visoke temperature, koje tako postaju osobito postojeane na temperaturne promjene i na udarce. U posljednje se vrijeme niobij upotrebljava kao mikrolegirni element u proizvodnji osobito čvrstih građevnih i konstrukcijskih čelika namijenjenih za gradnju mostova, čeličnih konstrukcija, velikih cijevovoda, automobilskih dijelova i sl.

Specijalne niobijeve legure najčešće se pripremljavu lučnim taljenjem ili taljenjem snopom elektrona. Tali se u vakuumu ili u inertnoj atmosferi da se izbjegne inkorporiranje kisika i dušika u leguru.

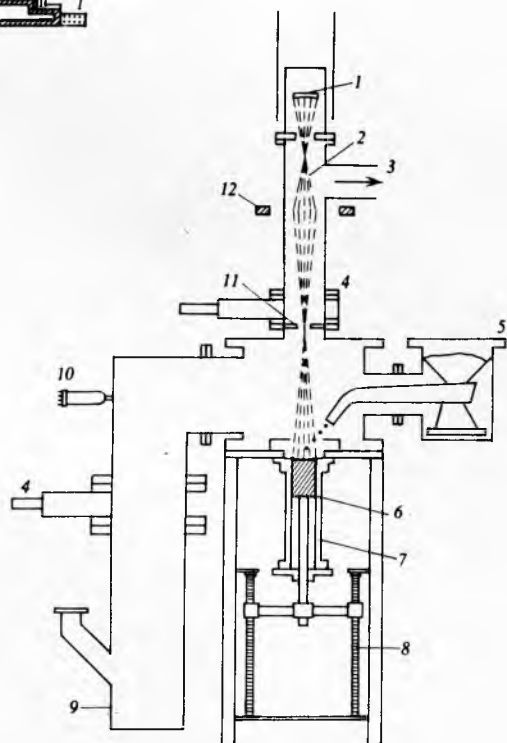
Lučno taljenje provodi se u evakuiranoj čeličnoj peći s utaljenim elektrodama (sl. 3). Elektrode se sastoje od metala koji se žele legirati, a pripremljavu se tako da se metali u obliku praha pomiješaju u željenom omjeru i praškasta se smjesa komprimira i oblikuje u štapičastu elektrodu. U električnom luku između dviju takvih elektroda metali se tale i tvore leguru.

Taljenje snopom elektrona uspješno je razvijeno za pripremu legura niobija s metalima visokog tališta (volfram, tantal, molibden, cirkonij). U evakuiranoj aparaturi (sl. 4) elektroni emi-

tirani iz prstenaste volframove katode usmjeravaju se i zagrijavaju površinu taline, na koju stalno nadolazi praškasta smjesa metala koji se žele međusobno legirati. Nakon taljenja legura se toplinski obrađuje u inertnoj atmosferi na temperaturi 1100...1300 °C.



Sl. 3. Priprava niobijevih legura lučnim taljenjem. 1 priključak električnog kabela, 2 držač elektrode, 3 uređaj za pokretanje, 4 vakuumska brtva, 5 elektroda, 6 priključak na vakuum, 7 obloga od nerđajućeg čelika, 8 bakrena obloga, 9 ingot



Sl. 4. Priprava niobijevih legura taljenjem snopom elektrona. 1 katoda, 2 snop elektrona, 3 priključak na vakuum, 4 vakuumski ventil, 5 uređaj za doziranje praškastog metala, 6 ingot, 7 kalup, 8 uređaj za uvlačenje ingota, 9 difuzijska vakuumska pumpa, 10 uređaj za mjerenje stupnja vakuiranosti, 11 aper-tura, 12 zavojnica

Specijalne niobijeve legure pokazuju izvanredna svojstva. Tako se legure s kobaltom i cirkonijem upotrebljavaju kao vrlo izdržljivi materijali u teškim radnim uvjetima, npr. za neke dijelove opreme u ratnoj tehnici. Zbog velike otpornosti niobija prema koroziji na normalnim i niskim temperaturama niobij i njegove legure vrlo su pogodni za izradbu aparata i dijelova postrojenja za kemijsku industriju, npr. za spremnike za kiselinu i sl. Niobij je otporan i prema djelovanju rastaljenih alkalijskih metala, pa služi za izradbu posuda i dijelova aparatura koji su u dodiru s rastaljenim natrijem. Međutim, na višim temperaturama (>150 °C) niobij nije tako otporan prema koroziji kao tantal i ne pokazuje više tako dobra mehanička svojstva. Legiranjem sa cirkonijem i vanadijem povećava se njegova čvrstoća do temperatura od ~500 °C, a legure niobija s titanom, molibdenom i volframom imaju mnogo veću tvrdoću i na višim temperaturama.

Mali udarni presjek za termalne neutrone, dobra sposobnost legiranja s uranom i vrlo dobra mehanička svojstva čine niobij, odnosno njegove legure vrlo upotrebljivim materijalima u nuklearnoj tehnici, posebno pri gradnji nuklearnih reaktora. Niobij i legure primjenjuju se i u aerotehnici i tehnici vezanoj za svemirske letove jer, s obzirom na mnoge druge metale, niobij ima na visokim temperaturama (900...1200 °C) vrlo povoljan omjer čvrstoće prema masi. Čist, metalni niobij i neke njegove legure s cirkonijem (25...35% Zr) i s titanom (33...40% Ti), te intermetalni spojevi tipa Nb₃M (M = Al, Ga, Ge i Sn) pokazuju supravodljivost.

NIObIJEVI SPOJEVI

Među niobijevim spojevima važni su u prvom redu spojevi stupnja oksidacije +5, ali poznati su i spojevi nižih oksidacijskih stupnjeva (+2, +3 i +4). Iako je niobij metal, njegovo je kemijsko ponašanje u stupnju oksidacije +5 slično tipičnim nemetalima.

Spojevi niobija(V). Od oksida najvažniji je *niobij(V)-oksid*, Nb₂O₅. Bijela, slabo kisela supstancija kemijski je relativno inaktivna. Ne topi se u vodi, a ni u kiselinama i lužinama, osim u toploj fluoridnoj kiselini. Neutralizacijom kiselih otopina niobija(V) taloži se želatinozan bijeli talog hidratiziranog niobij(V)-oksida s različitim brojem molekula vode. Taj se talog može otopiti u koncentriranoj sulfatnoj kiselini, vodenoj otopini alkalija, oksalnoj i u nizu α-hidroksikarboksilnih kiselina. Taljenjem s alkalijskim hidroksidima ili karbonatima niobij(V)-oksid prelazi u niobate, Nb₆O₁₅²⁻ i Nb₂O₇²⁻, topljive u vodi. Međutim, brojni niobati tipa NbO₃²⁻ uglavnom su netopljivi u vodi. Niobij(V)-oksid konačni je produkt žarenja metalnog niobija, niobijeva karbida, nitrida, sulfida, halida, niobijevih organometalnih i nekih kompleksnih spojeva. Upotrebljava se u proizvodnji sinteriranih keramičkih otpornika, kristala s dielektričnim i piezoelektričnim svojstvima i sl. Vrlo čisti niobij(V)-oksid služi i u optičkoj industriji za proizvodnju specijalnih stakala, npr. stakala s velikim indeksom loma i s posebnim apsorpcijskim karakteristikama. Tako neka specijalna stakla sadrže i do 20% Nb₂O₅, što omogućuje apsorpciju rendgen-skog zračenja.

Poznata su sva četiri pentahalogenida niobija. Lako se dobivaju i izoliraju i kemijski su reaktivni. Pripravljaju se izravnom reakcijom metalnog niobija ili niobij(V)-oksida s viškom halogena. Niobij(V)-fluorid, NbF₅, otapa se u vodi bez razgradnje, a ostali pentahalogenidi hidroliziraju na zraku i u vodi. Pentahalogenidi niobija polimerni su u čvrstom stanju i u talini. Svi sublimiraju bez razgradnje i u parama su monomerni s trigonskom bipiramidalnom strukturom. Od oksihalogenida niobija poznati su oksoklorid, oksobromid i oksojodid (NbOCl₃, NbOBr₃ i NbOI₃). Razlika u topljivosti između kalij-oksopentafluoroniobata(V), K₂NbOF₅, i kalij-heptafluorotantalata(V), K₂TaF₇, omogućuje razdvajanje niobija i tantala frakcijskom kristalizacijom.

Karbidi, nitridi, silicidi i boridi niobija važni su za industriju zbog visokog tališta, čvrstoće, termičke i električne vodljivosti, te kemijske inertnosti. Pripravljaju se izravnom spajanjem elemenata na temperaturi višoj od 1000 °C. Niobij-nitrid, NbN, primjenjuje se u supravodljivim bolometrima.

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

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

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

PROIZVODNJA I POTROŠNJA NIOBIJA U SVIJETU

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

Tablica 2

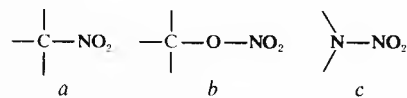
POTROŠNJA NIOBIJA U ŽELJEZU I ČELICIMA U SJEVERNOJ AMERICI, ZAPADNOJ EVROPI I JAPANU

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

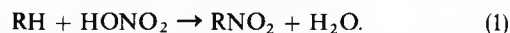
Potrošnja niobija i njegovih legura također je u stalnom usponu. Dok je potrošnja metalnog niobija i njegovih legura u SAD iznosila 1957. godine ~200 t, a 1960. godine ~460 t, posebno je svjetska potrošnja porasla u posljednjih petnaestak godina (tabl. 2) zahvaljujući uvođenju niobija kao mikrolegirnog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

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

N. Brničević



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



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

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

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



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

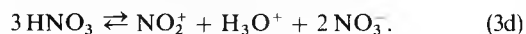
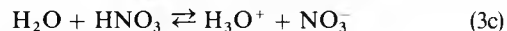
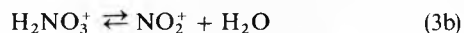
Od *sredstava za nitriranje* najviše se upotrebljava nitratna kiselina. To najjednostavnije i najjeftinije sredstvo primjenjuje se u različitim koncentracijama za nitriranje polivalentnih alkohola i alifatskih ugljikovodika. Smjesa nitratne kiseline i sulfatne kiseline, poznata kao smjesa za nitriranje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

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

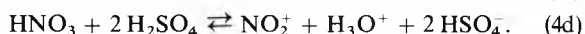
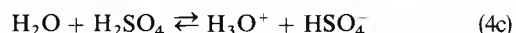
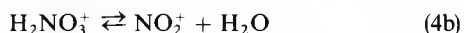
U ovom se članku opisuje samo C-nitriranje, i to pomoću nitratne kiseline. O nitriranju pomoću drugih sredstava za nitriranje v. *Nitro-spojevi*.

NITRIRANJE AROMATSKIH UGLJIKOVODIKA

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



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



Zbog toga se mnoge reakcije nitriranja aromatskih spojeva provode smjesom za nitriranje koja sadrži nitratnu i sulfatnu

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

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