

erhalten worden war. Energische Verseifung gab den Dioxyester XXXIII, milde Verseifung den Mono-acetoxyester XXXIV, welcher in 3-Keto-19-acetoxy-ätiolchoholsäure-methylester XXXVII übergeführt wurde. Diese Umsetzungen machen die 5 α -Konfiguration sämtlicher hier beschriebenen Stoffe wahrscheinlich. Sie ist inzwischen durch Überführung von Dihydro-corotoxigenin in Dihydro-uzarigenin streng bewiesen worden.

Die beschriebenen Reaktionen sind beweisend für die Formeln von Corotoxigenin (XVI) und Coroglauceigenin (XXIII), und damit auch für Gofrusid (VII) und Frugosid (XX). Aus dem Vergleich der molaren Drehungen folgt, dass es sich um β -Glykoside handelt.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

135. Reaktionen mit schwerem Stickstoff. IV.

Darstellung von Na¹⁵NO₂ und K¹⁵NO₃ aus schwerem Stickstoff

von Klaus Clusius und Hans Hürzeler.

(21. III. 52.)

1. Die Synthese eines reinen ¹⁵N markierten Nitrits, das zum Nitrosieren, Diazotieren usw. dauernd gebraucht wird, ist für den mit schwerem Stickstoff arbeitenden Chemiker besonders wichtig. Wir haben zwar früher die Herstellung einer Lösung von Natriumnitrit beschrieben, mit der man gut diazotieren konnte¹⁾. Aber abgesehen davon, dass noch gegen 12% Natriumnitrat gebildet wurden, die einen entsprechenden Verlust an ¹⁵N bedeuteten, war das alte Verfahren viel zu umständlich. Denn die Nitritlösungen sind nicht beliebig haltbar, so dass sie stets neu hergestellt und auf ihren Gehalt geprüft werden müssen.

Wir berichten jetzt über die Darstellung von reinem kristallisiertem Na¹⁵NO₂, das beliebig haltbar ist, wobei der als Ausgangsmaterial dienende schwere Stickstoff über Stickoxyde verlustfrei verarbeitet wird. Die Bildung von Nitrit geht zurück auf die Ausnutzung der Gleichgewichte:



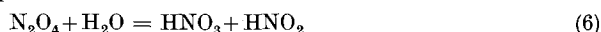
Die Verbrennung des Stickstoffs nach Gl. (1) erfolgt wie früher im Hochspannungslichtbogen, worauf die Folgereaktionen 2 bis 4

¹⁾ K. Clusius & M. Hoch, Helv. 33, 2122 (1950).

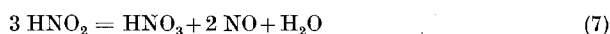
ablaufen und das gebildete Tetroxyd und Trioxyd dem System durch Ausfrieren entzogen werden. Das Trioxyd N_2O_3 verhält sich gegen Wasser wie das Anhydrid der salpetrigen Säure, so dass ein stöchiometrisches Gemisch von NO und NO_2 vorwiegend nach



abreagiert. Vorwiegend und nicht quantitativ deshalb, weil dem Gleichgewicht (4) stets noch das Gleichgewicht (3) überlagert ist und vorhandenes N_2O_4 mit Wasser nach



die unerwünschte Bildung von Salpetersäure neben salpetriger Säure veranlasst. Dagegen scheint die Anwesenheit von NO_2 an sich wenig zu stören, da es sich viel langsamer als N_2O_3 und N_2O_4 mit Wasser umsetzt. Auch Reaktion (6) läuft langsamer als Reaktion (5) ab, so dass sie unschädlich wird, wenn man für kleine Konzentrationen von Tetroxyd bzw. Dioxyd sorgt. Die Bildung freier salpetriger Säure schreitet allerdings unter keinen Umständen beliebig weit fort, da dann die Zerfallsreaktion



mehr und mehr einsetzt; sie ist exotherm und tritt mit steigender Temperatur immer stärker hervor.

2. Fasst man alle durch die Arbeiten von *E. Abel*, *E. Briner*, *F. Raschig*, *H. Lunge* u. a. gesammelten Erkenntnisse¹⁾ zusammen, so müssen folgende Gesichtspunkte bei der Darstellung von Nitrit beachtet werden:

1. Wegen der Reaktion (7) (bzw. (4)) ist eine möglichst hohe Konzentration von NO zu wählen, da dadurch der Zerfall der salpetrigen Säure (bzw. des Distickstofftrioxyds) zurückgedrängt wird. Es dürfen keine Fremdgase im Reaktionsraum sein, die den Partialdruck des NO herabsetzen.

2. Man darf nicht mit einem stöchiometrischen Gemisch von NO und NO_2 arbeiten, sondern muss im Gegenteil den Partialdruck an NO_2 so niedrig wie möglich halten. Dann wird das druckabhängige Gleichgewicht (3) nach links verschoben und die störende Reaktion (6) unterbunden. An sich liegen die Gleichgewichte für die N_2O_3 -Bildung ungünstig genug, wie aus Fig. 1 hervorgeht, auf der für $25^\circ C$ die verschiedenen sich einstellenden Partialdrucke an NO_2 , N_2O_3 und N_2O_4 für einen Gesamtdruck von 600 mm Hg eingetragen sind, wenn in eine reine Stickoxydatmosphäre die auf der Abszisse angegebenen Sauerstoffmengen eingeblasen werden; der Sauerstoffpartialdruck selbst sinkt dabei auf verschwindend kleine Werte. Man erkennt, dass die N_2O_3 -Bildung nur bei sehr kleinen Zusätzen von Sauerstoff die von N_2O_4 bedeutend überwiegt.

¹⁾ Siehe etwa *Gmelin's* Handbuch der anorganischen Chemie, Stickstoff, System Nr. 4, 8. Auflage 1936.

3. Man muss bei möglichst tiefer Temperatur arbeiten; dann tritt die Zerfallsreaktion (7) an sich schon in den Hintergrund; weiter wirkt sich noch die grössere Löslichkeit des Stickstoffmonoxyds im gleichen Sinne günstig aus. Schliesslich wird das Gleichgewicht (4) (allerdings auch 3!) dadurch nach rechts verschoben.

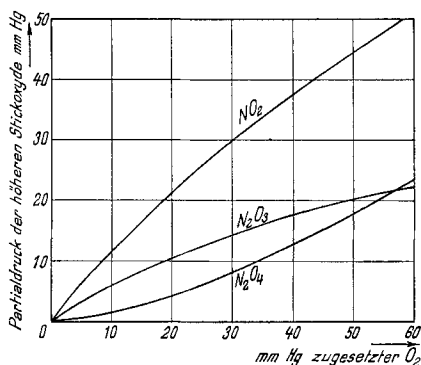


Fig. 1.

Gleichgewichtsdrucke von NO₂, N₂O₃ und N₂O₄ bei 25°C, die sich in einer NO-Atmosphäre bei Zufuhr der auf der Abszisse vermerkten mm Hg O₂ einstellen. Der Totaldruck beträgt stets 600 mm Hg.

4. Die momentane Konzentration an freier salpetriger Säure muss möglichst niedrig bleiben. Dies wird ausser durch alkalische Reaktion der Absorptionsflüssigkeit durch intensives Rühren der Lösung erreicht. Dabei sind Spritzer auf der Reaktionswand zu vermeiden, da in ihnen der Stofftransport nur langsam durch Diffusion vor sich geht, wodurch die Bildung freier salpetriger Säure an der Phasengrenze begünstigt wird. Ferner muss der Wasserdampfdruck möglichst klein gehalten werden, damit die Reaktion (6) nicht in der Gasphase abläuft, was mit der schon erhobenen Forderung tiefer Reaktionstemperatur und der Notwendigkeit hoher Laugekonzentration zusammenfällt.

3. Auf Grund dieser Überlegungen wurde die in Fig. 2 skizzierte Anordnung zusammengestellt. Den Stickstoff verbrennt man zunächst im Kreislauf K durch den Hochspannungslichtbogen B in der Hauptsache zu N₂O₄, das man in der Falle F ausfriert. Diese geht unten in ein Messrohr über, so dass man nach dem Aufschmelzen die gebildete N₂O₄-Menge ablesen kann. Das Ausfrieren geschieht mit Trockeneis ohne jeden Zusatz, da Methanol, Äther, Aceton u. dgl. im Falle eines Bruchs mit dem kondensierten N₂O₄ hochexplosive Gemische bilden. Ein Vertikalast des Kreislaufs wird mit Hilfe der Lampe L als primitives Kolorimeter C verwendet, um den Fortgang der Reaktion dauernd beurteilen zu können. In einer Stunde werden so etwa 2 g N₂O₄ erzeugt.

Das gebildete N₂O₄ wird in dem 25 Liter fassenden Pyrexkolben V₁ mit 2 kg Quecksilber und 400 cm³ 90-proz., entgaster Schwefelsäure zu Monoxyd reduziert. Dazu wird der Kolben zeitweilig abgeschmolzen und gelegentlich umgeschwenkt. Die Reaktion kommt nur langsam in Gang, verläuft dann recht energisch und ist nach 24 Std. beendet. Das entstandene Monoxyd wird auf die evakuierten Vorratskolben V₂, V₃ und die leer gewordenen Stickstoffkolben V₄, V₅ verteilt, worauf man den Prozess wiederholen kann. Aus 15,5 Liter Stickstoff erhält man sehr genau 31 Liter Stickstoffmonoxyd.

Dieses wird im rechten unteren Abschnitt der Fig. 2 auf Nitrit verarbeitet. 125 g carbonatfreie Ätznatron-Öllauge nach *Sörensen*, mit einem Gehalt von 47,5% NaOH, werden mit 250 cm³ Eiswasser verdünnt und ohne Spritzer auf den Boden des 1-Liter Kolbens D gebracht. Der Kolben wird mit 10° kaltem Wasser berieselt und sein Inhalt magnetisch gerührt. Nach dem Evakuieren auf etwa 30 mm Druck füllt man ihn bis 650 mm mit reinem Stickstoffmonoxyd auf. Lässt man jetzt durch das Quecksilberventil Hg langsam reinen Sauerstoff eintreten, so finden in der Nähe des O₂-Eintrittsrohres in dem Kolben die exothermen Umsetzungen (2) bis (4) statt. Dadurch erwärmt sich die gebildete bräunliche Wolke so stark, dass sie trotz der grösseren Dichte der Reaktionsprodukte nicht absinkt, sondern nach oben steigt und in der durch die gestrichelten Pfeile angegebenen Weise im Kolben kreist.

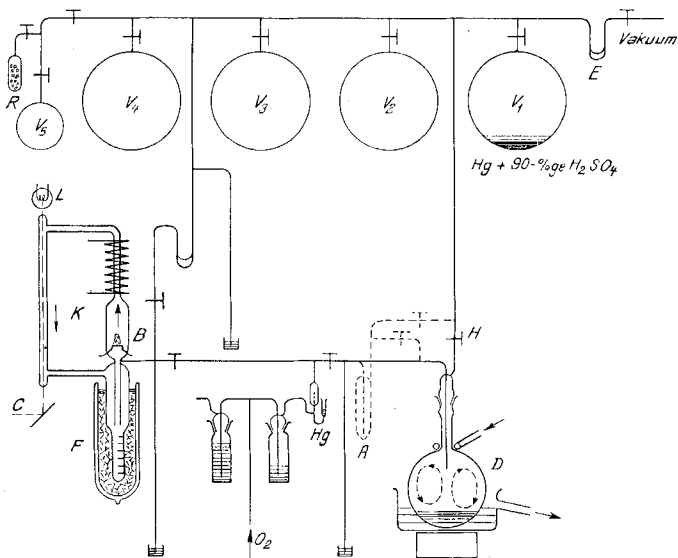


Fig. 2.

Anordnung zur Gewinnung von nitratfreiem Na¹⁵NO₂ aus elementarem schwerem Stickstoff.

Unter diesen Versuchsbedingungen wird den oben entwickelten Gesichtspunkten voll Rechnung getragen: Es reagiert praktisch nur sehr verdünntes N₂O₃ an der Flüssigkeitsoberfläche ab, das aus dem Gleichgewicht (4) dauernd nachgeliefert wird. Gleichzeitig sinkt der Gesamtdruck im Kolben und muss durch Auskondensieren von Monoxyd aus dem Vorrat in die Tasche E und Nachschieben durch den Hahn H ständig bei 600–650 mm gehalten werden. Während der Kondensation pumpt man die im Gas vorhandenen Stickstoffspuren kurz weg. Da Stickstoffmonoxyd bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs einen Sättigungsdruck von nur 0,1 mm Hg aufweist, kann der gesamte Vorrat, nötigenfalls unter Zuhilfenahme des Kohlerohrs R quantitativ nach D übergeführt werden. Den letzten Sauerstoff fügt man bei sinkendem Druck nur noch ganz langsam zu, bricht den Versuch bei etwa 200 mm Hg ab und bringt den Gas-Rest in den kleinen Sammelkolben V₅ zurück. Die Versuchsdauer beträgt etwa 2 Std.

Bei den oben angegebenen Konzentrationsverhältnissen kristallisiert das gebildete Nitrit in D nicht aus. Man zentrifugiert von etwas ausgefallener Kieselsäure ab und dampft in einer Platinschale zur Kristallisation ein. Auch die Mutterlauge liefert noch ein reines Produkt. Die mit wenig Eiswasser gewaschenen Kristalle werden schliesslich im Exsikkator über CaCl₂ in schwach CO₂-haltiger Luft getrocknet.

Unter diesen Bedingungen erhielten wir 95,5 g staubtrockenes, schwach gelbliches Natriumnitrit in fast quantitativer Ausbeute. Die Titration mit Permanganat ergab für eine Einwaage von 86,5 mg einen Nitrit-Gehalt von 86,4 mg, d. h. einen Reinheitsgrad von 99,9%. 50,2 mg Nitrit lieferten bei der Reduktion nach *Devarda* 39,2 mg NH_4Cl , berechnet 39,0 mg. Der ^{15}N -Gehalt belief sich auf 2,50 Atomprozent.

Der geringe alkalische Rest Nitrit-Mutterlauge wurde in einem mit 300 mm O_2 gefüllten Kolben mit einer bekannten Schwefelsäuremenge schwach angesäuert, das restliche Stickoxyd zugefügt und nach mehrtägigem Stehen auf ein Natriumsulfat-nitrat-Gemisch mit 5,6 g $\text{Na}^{15}\text{NO}_3$ verarbeitet. Es konnte zur Gewinnung von H^{15}NO_3 gute Verwendung finden. Die Ausbeute an ^{15}N war dadurch quantitativ.

Man kann sich die Reduktion von etwa 40% der höheren Stickoxyde zu Stickstoffmonoxyd sparen, wenn man die in Fig. 2 gestrichelt gezeichnete waschflaschenartige Ausfrier tasche A mit ihren Hähnen in die Sauerstoffleitung vor den Kolben D einbaut. Beschiekt man sie mit flüssigem N_2O_4 geeigneter Temperatur, so belädt sich der zugefügte Sauerstoff mit einem passenden Partialdruck an höheren Stickoxyden, die im Kolben D in gewünschter Weise abreagieren. Die Apparatur ist dann aber bei weitem nicht so einfach zu bedienen. Vor allem muss auf die Konstanzhaltung des Druckes sehr sorgfältig geachtet werden, damit nicht bei sinkendem Druck zuviel N_2O_4 in den Kolben verdampft, während bei steigendem Druck leicht flüssiges N_2O_4 ins Waschrohr der Ausfrier tasche zurücktritt.

4. Die beschriebene Arbeitsweise wird übrigens auch zur präparativen Herstellung anderer reiner Nitrite nützlich sein. Das Stickoxyd entnimmt man dann am bequemsten einem mit Natriumnitritstangen und 50%-proz. Schwefelsäure beschickten *Kipp*'schen Entwickler. Auf vollständige Freiheit von NO_2 und N_2O_3 kommt es natürlich nicht an, nur sollte das Gas weder N_2 noch N_2O enthalten, da diese sich im Reaktionsraum ansammeln und dort den Partialdruck an Stickoxyd in schädlicher Weise herabsetzen.

5. In der gleichen, oben beschriebenen Apparatur lässt sich ohne Kühlung durch Umsatz von N_2O_4 bei Zufuhr von Sauerstoff mit einer zur Neutralisation zunächst nicht ausreichenden Menge von 2,5-n.-Kalilauge, mehrtägiges Stehen der sauren Nitrat-Nitritlösung unter Sauerstoff und abschliessende Neutralisierung K^{15}NO_3 erhalten. So wurden gelegentlich 128 g reines, kristallisiertes K^{15}NO_3 erhalten, während die Mutterlauge weitere 10,5 g lieferte; die Isotopenanalyse ergab für dieses Material einen Gehalt von 2,23 Atomprozent ^{15}N .

6. Falls man gelegentlich etwa ebensoviel Nitrat wie Nitrit braucht, kann man sich der Variante bedienen, dass man sich das Stickoxyd nach Gl. (6) und (7) aus dem Zerfall der salpetrigen Säure verschafft. Im allgemeinen ist jedoch der Bedarf an dem so ausserordentlich vielseitig verwendbaren Nitrit grösser als an Nitrat.

7. Die Herstellung von Nitrit durch Reduktion von Nitrat mit Blei wurde ebenfalls studiert. Sie ist weniger elegant, mit ^{15}N -Verlusten verbunden und liefert kein so reines Endprodukt wie das beschriebene Verfahren.

Der *Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich* sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zu Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn *H. R. Weisser* und Fräulein *U. Lüthi* für ihre Hilfe.

Zusammenfassung.

Es wird eine Anordnung beschrieben, in der ausgehend von elementarem Stickstoff mit ^{15}N markiertes, kristallisiertes Natriumnitrit ohne Umkristallisation in einer Reinheit von 99,9% gewonnen werden kann. Dieselbe Apparatur eignet sich auch zur Darstellung von reinem, kristallisiertem Kaliumnitrat, das mit ^{15}N markiert ist.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.