

1. Reaktionen mit ^{15}N

XXXVII. Trenneffekte bei den Isotopen ^{14}N und ^{15}N während der Herstellung wasserfreier Salpetersäure nach dem direkten Verfahren¹⁾

von K. Clusius und H. J. Poschet

(12. X. 61)

1. Bei der Herstellung wasserhaltiger Salpetersäure durch katalytische Verbrennung von Ammoniak und Auswaschen der entstandenen Stickoxide *im Gegenstrom* mit Wasser treten beim Stickstoff gut messbare Isotopeneffekte auf²⁾. Das Endprodukt, eine 58-proz. Salpetersäure, enthält 0,366% ^{15}N , zeigt also praktisch den ^{15}N -Gehalt des Luftstickstoffs, der zu 0,365% angenommen werden darf. Dagegen enthalten die in den Abgasen noch vorhandenen Stickoxide nur 0,309% ^{15}N , sind also um etwa 18% an ^{15}N abgereichert. Die beobachteten Effekte lassen sich auf isotope Austauschgleichgewichte zurückführen, die man summarisch als das «Nitrox-Gleichgewicht» zusammenfasst:



$$\frac{[^{15}\text{N-Säure}] [^{14}\text{N-Stickoxide}]}{[^{15}\text{N-Stickoxide}] [^{14}\text{N-Säure}]} > 1. \quad (2)$$

Die Gleichgewichte wirken auf eine Anreicherung des schweren Stickstoffs in der flüssigen Phase hin. Gerade dieser Umstand bedingt jedoch eine wesentlich andere ^{15}N -Verteilung in solchen Salpetersäurefabriken, die ohne Anwendung von Entwässerungsmitteln aus wässriger Salpetersäure, Stickstofftetroxid und Sauerstoff hochkonzentrierte Säure mit 98–99% HNO_3 nach dem sogenannten «direkten» Verfahren herstellen³⁾. Das Fließbild einer derartigen Anlage ist einfach, soweit es sich um die ersten Stufen handelt, die zunächst zu einer wasserhaltigen Salpetersäure führen. Dieser Abschnitt ist einer quantitativen Deutung der Isotopenverteilung etwa ebensogut zugänglich wie das Gegenstromverfahren, das sich auf die Gewinnung wässriger Salpetersäure beschränkt. Das Kernstück der Anlage, in dem die eigentliche Hochkonzentration durchgeführt wird, ist freilich wegen verschiedener Anzapfungen und Rückführungen der Flüssigkeits- und Gas-Ströme nicht ohne weiteres zu durchschauen. Erschwerend wirken in dieser Hinsicht noch die veränderlichen Betriebsverhältnisse, die den wechselnden Forderungen der Kundschaft angepasst werden müssen, so dass sich ein ungestörter stationärer Zustand für die Isotopenverteilung im Endprodukt kaum je ausbilden kann.

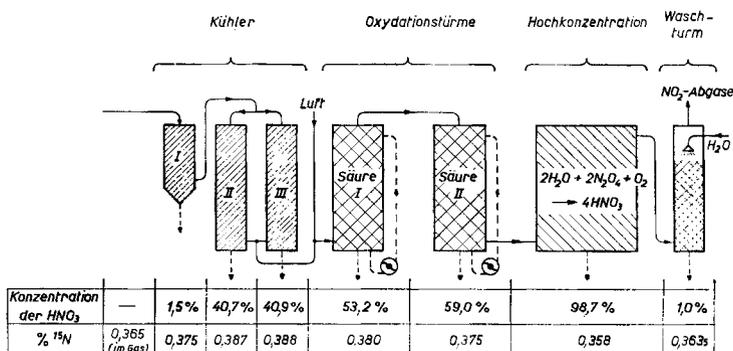
¹⁾ Reaktionen mit ^{15}N XXXVI: Helv. 44, 1149 (1961).

²⁾ K. CLUSIUS & U. PIESBERGEN, Helv. 43, 1562 (1960).

³⁾ S. z. B. WINNACKER-KÜCHLER, Chemische Technologie, Anorg. Teil II, S. 239 ff., Carl-Hanser-Verlag 1959.

2. Wir erhielten Gelegenheit, den ^{15}N -Gehalt von Betriebsproben einer nach dem direkten Verfahren arbeitenden Fabrik zu bestimmen. Das vereinfachte Schema ist auf der Figur wiedergegeben, in deren unterem Abschnitt die Säurekonzentrationen der darüber liegenden Teile der Anlage und die gefundenen ^{15}N -Konzentrationen verzeichnet sind. Die ^{15}N -Analysen wurden wiederum mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer unter Berücksichtigung aller bereits beschriebenen Vorsichtsmassnahmen²⁾ durchgeführt. Die Reproduzierbarkeit belief sich auf $\pm 0,002\%$ ^{15}N .

3. Aus den von der Ammoniakverbrennung kommenden Gasen wird im Kühler I dünne Säure mit 1,5% HNO_3 abgeschieden, deren ^{15}N -Gehalt 0,375% beträgt, während das Ausgangsmaterial die Zusammensetzung des Luftstickstoffs, 0,365% ^{15}N , aufweist. Es folgen die parallel arbeitenden Kühler II und III, aus denen Säure mit 40,7 bis 40,9% HNO_3 austritt, welche in die Oxydationstürme gegeben wird. Zur Zeit der Probenahme wurde auch ein Teil des Kondensats des Kühlers I in die Oxydationstürme geschickt. Eine relativ geringe, in der Gasleitung von Kühler I zu den Kühlern II und III kondensierte Säuremenge vereinigt sich mit der Säure von Kühler II, so dass sich die Analyse dieses Kühlers auf eine Mischung bezieht. Ein merklicher Unterschied im ^{15}N -Gehalt des Kondensats der Kühler II und III besteht nicht. In ihnen werden die höchsten ^{15}N -Werte der Anlage – 0,387 und 0,388% ^{15}N – gefunden. Dies ist gut verständlich, wenn man berücksichtigt, dass im Kühler I etwa $\frac{2}{3}$ des im Stickoxidgemisch enthaltenen Wasserdampfes, aber nur ein kleiner Anteil der Stickoxide ausgeschieden wird, wie der geringe Salpetersäuregehalt von 1,5% beweist. Infolgedessen liegen in den Kühlern II und III die Stickoxide gegenüber dem noch vorhandenen Wasserdampf in grossem Überschuss vor. Der gefundene Anreicherungsfaktor beträgt $0,388/0,365 = 1,06_3$ für die ~ 41 -proz. Säure, d. h. für eine 8,1N HNO_3 . Aus den Messungen von BROWN & BEGUN schätzt man den Austauschfaktor zu 1,06 für 20° C und 8N Salpetersäure ab⁴⁾. Die in den Kühlern II und III gefundenen Anreicherungen und ^{15}N -Gehalte entsprechen also



Vereinfachtes Fließbild einer Fabrik, die nach dem «direkten» Verfahren hochkonzentrierte Salpetersäure erzeugt, mit der Verteilung der HNO_3 - und ^{15}N -Konzentrationen

sehr nahe der Wirkung einer Trennstufe, wie man sie beobachten würde, wenn eine sehr grosse Menge des Stickoxidgemisches mit relativ wenig Säure ins Gleichgewicht tritt. Es ist befriedigend, dass die Anreicherung in der schwachen Säure von

⁴⁾ L. L. BROWN & G. M. BEGUN, J. chem. Physics 30, 1206 (1959).

Kühler I viel geringer ausfällt und nur den Faktor $0,375/0,365 = 1,02_7$ ausmacht, denn im Kühler I ist man von einem Gleichgewicht zwischen Kondensat und Gasphase weit entfernt.

Verfolgt man den ^{15}N -Gehalt mit zunehmender Säurekonzentration weiter, so findet man eine monotone Abnahme. Es liegt dies natürlich daran, dass das in den Kühlern an ^{15}N verarmte Stickoxidgemisch mehr und mehr zur Säurebildung herangezogen wird. Bereits im Oxydationsturm «Säure I» ist der ^{15}N -Gehalt von 0,388% auf 0,380% abgefallen, um in dem dahintergeschalteten Turm «Säure II» weiter auf 0,375% zu sinken. In beiden Türmen werden die Kondensate bzw. Waschsäuren in enger Berührung mit dem Gasstrom umgepumpt.

Der Abschnitt «Hochkonzentration» umfasst ein relativ verwickeltes System von Auswaschen der Stickoxide mit hochkonzentrierter, -10° kalter Salpetersäure, aus der sie wieder durch Ausheizen entfernt werden, Kondensation dieser Stickoxide durch Solekühlung, Vermischen mit 55–60-proz. Salpetersäure und Förderung des Gemisches in einen kontinuierlich arbeitenden Autoklaven, in dem schliesslich die Bildung der hochkonzentrierten Säure durch Aufpressen von Sauerstoff bewirkt wird, usw. Es erübrigt sich, diese Vorgänge im einzelnen zu verfolgen, da in diesem Teil der Fabrik verschiedene innere Kreisläufe vorhanden sind, die einer grösseren Isotopentrennung entgegenwirken. Auffälligerweise enthält das Endprodukt, die hochkonzentrierte 98,7-proz. Säure, nur 0,358% ^{15}N , also 2% weniger schweren Stickstoff als das Ausgangsmaterial (0,365% ^{15}N). Eigentlich sollte sich mit fortschreitender Absorption der Stickoxide der ^{15}N -Gehalt der Säure der im Ausgangsmaterial vorliegenden Konzentration immer mehr nähern. Er würde diese sogar exakt erreichen, wenn die Absorption wirklich quantitativ erfolgte und keine Entnahme von verdünnter Säure während der Fabrikation stattfände. Dieses Verhalten wurde jedenfalls für das Endprodukt bei der Herstellung wässriger Salpetersäure beobachtet²⁾. Im vorliegenden Falle kamen wir daher zu dem Schluss, dass aus der Fabrikation wässrige Säure, d. h. ein Material mit erhöhtem ^{15}N -Gehalt, entnommen wurde. Eine Rückfrage bei der Fabrikleitung ergab eine Bestätigung dieser Folgerung; es war tatsächlich zur Zeit der Probenahme Säure mit 55–60% HNO_3 aus den Oxydationstürmen abgezweigt worden. Da die gasförmigen Stickoxide mit geringerem ^{15}N -Gehalt zur Darstellung der hochkonzentrierten Säure nahezu quantitativ herangezogen werden, muss in der 98,7-proz. Säure das schwere Stickstoffisotop abgereichert auftreten.

Die am Ende der Anlage im Waschturm in der 1-proz. Säure beobachtete ^{15}N -Konzentration liegt nach 2 Analysen mit 0,365% bzw. 0,362% ^{15}N (im Mittel 0,363₅% ^{15}N) etwa ebenso hoch wie in den am Anfang der Anlage durch die Ammoniakverbrennung gebildeten Stickoxiden. Diese Feststellung erläutert nochmals die Abreicherung des ^{15}N in den gasförmigen Stickoxiden beim Passieren der Fabrik. Nach BROWN & BEGUN beträgt der isotope Austauschfaktor für ca. 1-proz. HNO_3 bei 20° etwa 1,07₂. Die den Waschturm erreichenden Stickoxide enthalten also rund $0,363_5/1,07_2 = 0,340\%$ ^{15}N , wahrscheinlich aber doch etwas mehr, da die Gleichgewichtseinstellung an dieser Stelle nur unvollkommen sein wird.

4. Während früher bei der Fabrikation von wässriger Salpetersäure lediglich *Abreicherungen* des natürlichen ^{15}N -Gehalts festgestellt wurden²⁾, treten beim

direkten Verfahren zur Gewinnung hochkonzentrierter Säure vorwiegend *Anreicherungen* von ^{15}N in Erscheinung, die maximal etwa 6,3% des natürlichen Gehalts betragen, sich aber durch geeignete Massnahmen wahrscheinlich erheblich steigern liessen.

Herrn Direktor Dr. R. WENDLANDT, Hannover, von den NORDDEUTSCHEN CHEMISCHEN WERKEN danken wir vielmals für die Überlassung von Säureproben aus dem Werk Embsen und für bereitwilligst erteilte Auskünfte. Ebenso sind wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für die Überlassung des CH_4 -Massenspektrometers zu vielem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

In einer Fabrik, in der nach dem «direkten Verfahren» hochkonzentrierte Salpetersäure gewonnen wird, finden Anreicherungen des ^{15}N -Gehaltes vom natürlichen Wert 0,365% bis auf 0,388%, d. h. um 6,3%, statt. Im Endprodukt, einer Säure mit 98,7% HNO_3 , tritt eine Abreicherung auf 0,358% auf, die auf die Entnahme von wässriger Säure mit erhöhtem ^{15}N -Gehalt im Laufe der Fabrikation zurückzuführen ist.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

2. Stoffwechselprodukte von Actinomyceten

31. Mitteilung¹⁾

Über die Konstitution des Narbomycins

von V. Prelog, A. M. Gold, G. Talbot und A. Zamojski

(14. X. 61)

Vor einigen Jahren wurde in unserem Laboratorium aus dem Kulturfiltrat eines Streptomyceten-Stammes das farblose, basische Antibioticum Narbomycin, $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{O}_7\text{N}$, isoliert²⁾. Auf Grund von Analysen folgt, dass das Narbomycin 2 N-Methyle und mindestens 6 C-Methyle enthält. Aus den UV.- und IR.-Absorptionsspektren wurde auf die Anwesenheit eines α, β -ungesättigten Carbonyls geschlossen. Die Doppelbindung des konjugierten Systems lässt sich leicht durch Hydrierung mit Palladium-Calciumcarbonat in Alkohol absättigen unter Entstehung von kristallinem Dihydronarbomycin, $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{O}_7\text{N}$, dessen UV.-Absorptionsspektrum keine starke Bande mehr aufweist. Durch Hydrierung von Narbomycin und Dihydronarbomycin mit Platinoxid-Katalysator in Eisessig entsteht ein amorphes Tetrahydronarbomycin, $\text{C}_{28}\text{H}_{51}\text{O}_7\text{N}$.

Bei der Hydrolyse des Narbomycins und seiner Hydrierungsprodukte mit Salzsäure wird das Hydrochlorid des Desosamins (I^3) Formelübersicht A) erhalten, eines

¹⁾ 30. Mitt.: Helv. 44, 1981 (1961).

²⁾ R. CORBAZ, L. ETTLINGER, E. GÄUMANN, W. KELLER, F. KRADOLFER, E. KYBURZ, L. NEIPP, V. PRELOG, P. REUSSER & H. ZÄHNER, Helv. 38, 935 (1955).

³⁾ Zur Konstitution des Desosamins (Picrocins) vgl. R. K. CLARK, Antibiotics & Chemotherapy 3, 663 (1953); H. BROCKMANN, H.-B. KÖNIG & R. OSTER, Chem. Ber. 87, 856 (1954); E. H. FLYNN, M. V. SIGAL, P. F. WILEY & K. GERZON, J. Amer. chem. Soc. 76, 3121 (1954).