

## 192. Reaktionen mit $^{15}\text{N}$

### XXXIV. Trenneffekte bei den Isotopen $^{14}\text{N}$ und $^{15}\text{N}$ während der technischen Fabrikation von Salpetersäure<sup>1)</sup>

von K. Clusius und U. Piesbergen

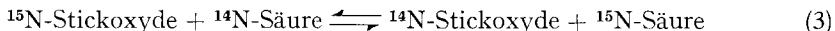
(8. VII. 60)

1. Die gasförmigen Stickoxyde NO,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und ihre Mischungen zeigen in Berührung mit ihrer flüssigen Phase<sup>2)3)</sup> oder mit wässriger Salpetersäure<sup>4)5)</sup>, aber auch mit Nitrosylschwefelsäure<sup>6)</sup> ungewöhnlich grosse isotope Austauscheffekte. Bläst man Stickstoffmonoxyd in Salpetersäure ein, so verwandelt sich die Gasphase in eine Mischung der erwähnten Stickoxyde. Diese treten untereinander in verschiedene, altbekannte und eingehend untersuchte Gleichgewichtsbeziehungen, von denen die wichtigsten folgende sind:



Zugleich ist das Stickoxydgemisch mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht. Diese besteht aus einer Lösung der Gasphase in einer Mischung von wässriger Salpetersäure und salpetriger Säure.

Luftstickstoff enthält 99,635%  $^{14}\text{N}$  und 0,365%  $^{15}\text{N}$ <sup>7)</sup>. Das Verhältnis beider Isotope ist bei dem eben beschriebenen System von Stickoxyden und Säure in der gasförmigen und flüssigen Phase merklich verschieden. Es liegt also ein Austauschgleichgewicht recht komplexer Natur vor, das man abgekürzt «Nitrox-System» genannt hat<sup>5)</sup>:



$$\frac{[^{15}\text{N-Säure}][^{14}\text{N-Stickoxyde}]}{[^{15}\text{N-Stickoxyde}][^{14}\text{N-Säure}]} = K_4 > 1 \quad (4)$$

Amerikanische Autoren haben die Gleichgewichtskonstante  $K_4$  für verschiedene Säurekonzentrationen und Temperaturen gemessen<sup>4)5)</sup>. Die wichtigsten Ergebnisse sind in den Fig. 1 und 2 mitgeteilt. Danach ist die Abweichung vom klassischen Wert 1 um so grösser je verdünnter die Säure und je niedriger die Temperatur ist. Für die praktische Verwendung zur Isotopentrennung muss jedoch berücksichtigt werden, dass sich das Gleichgewicht um so schneller einstellt, je konzentrierter die

<sup>1)</sup> Reaktionen mit  $^{15}\text{N}$  XXXIII: Helv. 43, 566 (1960).

<sup>2)</sup> Für  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$ : G. M. BEGUN, J. chem. Physics 25, 1279 (1956); für  $\text{N}_2\text{O}_3$ : E. U. MONSE, W. SPINDEL, L. N. KAUDER & T. J. TAYLOR, J. chem. Physics 32, 1557 (1960).

<sup>3)</sup> Für NO: K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 41, 1342 (1958); K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & U. PIESBERGEN, Helv. 42, 1975 (1959); K. CLUSIUS, K. SCHLEICH & M. VECCHI, Helv. 42, 2654 (1959).

<sup>4)</sup> L. N. KAUDER, T. J. TAYLOR & W. SPINDEL, J. chem. Physics 31, 232 (1959).

<sup>5)</sup> L. L. BROWN & G. M. BEGUN, J. chem. Physics 30, 1206 (1959).

<sup>6)</sup> K. CLUSIUS & M. VECCHI, Liebigs Ann. Chem. 607, 22 (1957).

<sup>7)</sup> A. O. NIER, Physic. Rev. 48, 283 (1935).

Säure und je höher die Temperatur ist. Daher wählten TAYLOR & SPINDEL eine etwa 10 N Salpetersäure, als sie den Stickoxyd-Salpetersäure-Austausch zur Gewinnung des seltenen  $^{15}\text{N}$  benutzten, während die Austauschsäule bei Zimmertemperatur arbeitete<sup>8)</sup>.

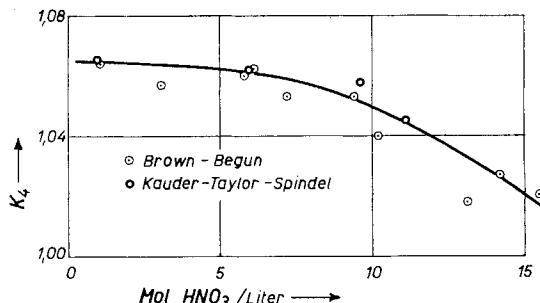


Fig. 1. Verlauf der Gleichgewichtskonstanten  $K_4$  (Gl. 4) für das Nitrox-System auf Grund von Beobachtungen amerikanischer Autoren<sup>3)4)</sup> für den  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austausch in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. Temp. 26°.

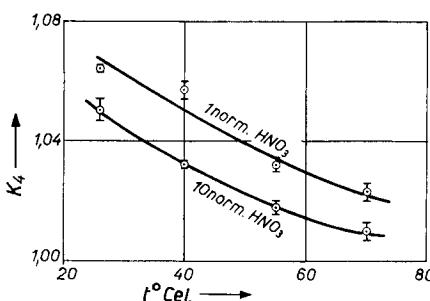


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten  $K_4$  im Nitrox-System für den  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Austausch nach Gl. (4) für 1 N und 10 N Salpetersäure<sup>4)</sup>.

2. In den Salpetersärefabriken werden die Stickoxyde im Gegenstrom zum absorbierenden Wasser bzw. zur Säure ausgewaschen. Dieser Sachverhalt sei durch Fig. 3 in Erinnerung gebracht<sup>9)</sup>. Die Stickoxyde durchstreichen die Absorptionstürme 1–8 von rechts nach links, wobei sie anfänglich in einer Konzentration von 10–12% vorliegen. Das sonstige Gas besteht aus Stickstoff und überschüssiger Luft. Am Kopf von Turm 8 ist die Konzentration der Stickoxyde auf etwa 0,5% gesunken. Dieser Rest wird noch weitgehend in den mit Sodalösung beschickten Türmen I–III ausgewaschen. Bei 8 tritt unten Wasser ein, das die Stickoxyde aufnimmt und mit ihnen und dem überschüssigen Sauerstoff Salpetersäure bildet, die nach rechts strömt. Ihre Konzentration nimmt dabei dauernd zu, bis sie am Fuss von 1 über den Bleichturm als fertige Säure die Anlage verlässt. Der Inhalt jedes Turmes

<sup>8)</sup> W. SPINDEL & T. J. TAYLOR, J. chem. Physics 23, 981 (1955); 24, 626 (1956); T. J. TAYLOR & W. SPINDEL, Proc. int. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 158.

<sup>9)</sup> Chemische Technologie, Anorg. Teil II, S. 216, Carl-Hanser-Verlag 1950; W. SOMMER, BASF-Z. 9, Heft 4 (1959), S. 147.

wird durch Pumpen umgewälzt und ausser in den beiden letzten Türmen noch durch Kühler K<sub>1</sub>-K<sub>6</sub> geschickt.

In jedem Turm kommen die Stickoxyde mit der Säure in innige Berührung. Dadurch vermag das schwere Isotop bevorzugt in die flüssige Phase überzutreten und nach rechts in der Richtung steigender Säurekonzentration weiterzuwandern. Die nach links streichende Gasphase wird dagegen an <sup>15</sup>N verarmen, so dass die Konzentration des schweren Stickstoffs in den zuletzt absorbierten Anteilen, d. h. in den Nitrit und Nitrat enthaltenden alkalischen Türmen I-III, am kleinsten sein sollte. Diese Erwartung wurde durch die Analysen bestätigt, als wir Gelegenheit bekamen, Säure- und Lauge-Proben einer solchen Anlage zu untersuchen.

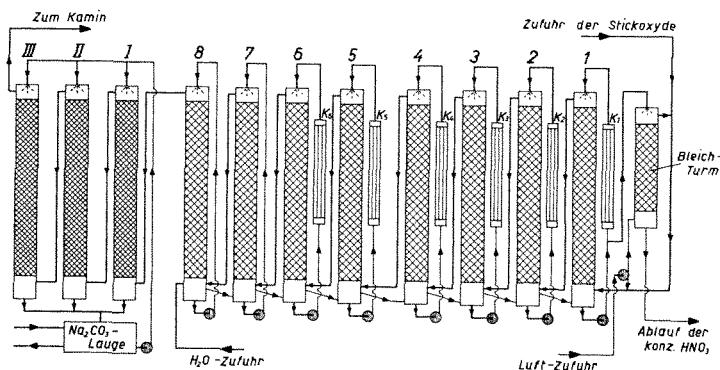


Fig. 3. Strömungsschema für die saure und alkalische Absorption in einer Salpetersäurefabrik.

**Vorbereitung und Messung des Versuchsmaterials.** – Bei der Vorbereitung der Analysen wurde peinlich darauf geachtet, dass durch partielle Verdampfung oder Entwicklung von Stickoxyden keine Verschiebung des Isotopengehalts eintrat. Man füllte einen 250-ml-Messkolben annähernd zur Hälfte mit Wasser und liess aus einer Pipette soviel Säure einlaufen, dass zuletzt eine 0,35 bis 0,50 N Lösung entstand. Vor dem Auffüllen wurde jedoch der Kolben verschlossen, energisch geschüttelt und zur Absorption aller Nebel bis zum nächsten Tag stehengelassen. Von den verdünnten Säuren wurden jeweils 50 ml abgenommen, mit 12 g KOH versetzt und mit 3 g DEVARDA-Legierung quantitativ reduziert. Das gebildete Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen und als Ammoniumchlorid aufbewahrt. Von den Abläufen der alkalischen Türme wurden je 5 ml auf 30 ml verdünnt und dann ebenfalls nach Zusatz von KOH der reduktiven Behandlung unterworfen.

Etwa 20-30 mg des erhaltenen Ammoniumchlorids wurden in einem Schenkel eines 2-Kammer-Kolbens in 5 ml Wasser gelöst, dessen anderer Schenkel mit 5 ml Natriumhypobromit-Lauge beschickt war (1 l 2 N Natronlauge mit 25 ml Brom bei 5° versetzt). Durch mehrfaches Ausfrieren mit flüssiger Luft und Wiederauftauen im Vakuum wurden beide Lösungen völlig entlüftet und dann zusammengegossen. Der entwickelte Stickstoff wurde zur Beseitigung von N<sub>2</sub>O-Spuren<sup>10)</sup> und Feuchtigkeit durch ein mit flüssiger Luft gekühltes, mit Glaswolle gefülltes U-Rohr in eine evakuerte Gaspipette gesaugt. Diese wurde am Gaseinlass eines ATLAS-CH<sub>4</sub>-Spektrometers angesetzt und der Stickstoff mit dem Vorwahlauffänger gemessen. Dabei wurde in dem Expansionskolben des Instruments für alle Proben praktisch derselbe Druck eingestellt. Die Massen 28 bzw. 29 für <sup>14</sup>N<sub>2</sub> bzw. <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N wurden verglichen. Masse 29 zeigte keinen Leerwert; der für die Masse 28 war rund 10<sup>4</sup>mal kleiner als der von der Gasprobe bewirkte Ausschlag.

<sup>10)</sup> K. CLUSIUS & G. RECHNITZ, Helv. 36, 59 (1953).

**Ergebnisse und Diskussion.** – 1. Die  $^{15}\text{N}$ -Analysen sind in der Tabelle zusammengestellt. Ferner sind in Fig. 4 die Säurekonzentration und ihr Isotopengehalt als Funktion der Turmnummer eingetragen, wobei diese Proben sämtlich vom gleichen Tag stammen. Wie man sofort sieht, nimmt der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt der Säure längs der Anlage monoton ab und liegt am «verdünnten» Ende am niedrigsten. Die herausfallenden Werte von Turm 5 lassen wir zunächst ausser Betracht, da wir erst einmal die Vorgänge in der gesamten Anlage in grossen Zügen überblicken wollen.

Die kleinsten  $^{15}\text{N}$ -Werte treten in den alkalischen Abläufen auf. Hier liefern alle drei Proben nahe beieinanderliegende Zahlen, im Mittel  $0,309\%$   $^{15}\text{N}$ . Die höchsten Werte zeigen dagegen die 54 bis  $58\%$   $\text{HNO}_3$  enthaltenden konzentrierten Säuren mit  $0,366\%$  bzw.  $0,366_7\%$   $^{15}\text{N}$ . Sie entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen dem  $^{15}\text{N}$ -Gehalt des Luftstickstoffs ( $0,365\%$   $^{15}\text{N}$ )<sup>7)</sup>.

Letzteres Ergebnis ist durchaus vernünftig. Denn es würde überhaupt keine Verschiebung des Isotopengehalts im Endprodukt, d. h. in der konzentrierten Salpetersäure, auftreten, wenn die Absorption der Stickoxyde in den Türmen 1 bis 8 vollständig wäre. Diese Annahme trifft zwar nicht in aller Strenge zu, doch erfasst

$^{15}\text{N}$ -Analysen von Säure- und Lauge-Proben einer Salpetersäurefabrik

Bezeichnung	Zusammensetzung	Dichte	% $^{15}\text{N}$
Saure Absorption	$\text{HNO}_3$		
Säure von Turm 1*) . . .	57,98%	1,280	0,366 <sub>7</sub>
Säure von Turm 1*) . . .	53,80%	1,264	0,366 <sub>0</sub>
Säure von Turm 2 . . .	51,49%	1,251	0,357 <sub>8</sub>
Säure von Turm 3 . . .	36,92%	1,185	0,346 <sub>7</sub>
Säure von Turm 4 . . .	20,12%	1,101	0,342 <sub>1</sub>
Säure von Turm 5 . . .	11,19%	1,056	0,344 <sub>3</sub> ; 0,345 <sub>7</sub>
Säure von Turm 6 . . .	9,37%	1,046	0,330 <sub>8</sub>
Säure von Turm 7 . . .	7,02%	1,033	0,323 <sub>6</sub>
Säure von Turm 8 . . .	3,28%	1,014	0,314 <sub>4</sub>
Alkalische Absorption	$\text{NaNO}_2$ $\text{NaNO}_3$ $\text{NaHCO}_3$		
Nitrit-Nitrat-Lösg. Ia . .	30,91% 1,82% 0,13%	1,198	0,310 <sub>7</sub>
Nitrit-Nitrat-Lösg. Ib . .	30,50% 1,88% 0,38%	1,197	0,309 <sub>0</sub>
Nitrit-Nitrat-Lösg. II . .	28,84% 1,15% 2,02% mit 1,98% $\text{Na}_2\text{CO}_3$	1,209	0,307 <sub>7</sub>

\*) von verschiedenen Tagen.

die saure Absorption immerhin 95% der gesamten Stickoxyde, während die restlichen 5% von den alkalischen Türmen aufgenommen werden. Man kann überschlagen, dass dadurch der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt in der konzentrierten Säure höchstens um 0,003% erhöht wird. Es darf weiter vorausgesetzt werden, dass bei der Darstellung des Ammoniaks und seiner Verbrennung zu Stickoxyden keine nennenswerte Isotopentrennung stattfindet. Lediglich mit einer kleinen Abreicherung der  $^{15}\text{N}$ -Konzentration bei der Herstellung des Dosierstickstoffs in den Rektifiziersäulen der Luftverflüssigungsanlagen muss gerechnet werden. Mengenmäßig fällt aber der Dosierstickstoff gegenüber dem eingeführten Gesamtstickstoff wenig ins Gewicht. Die

$\text{NH}_3$ -Verbrennung zu Stickoxyden verläuft nahezu quantitativ. Unter diesen Bedingungen werden Isotopie-Effekte ausgeschaltet. Sie wären bei den hohen Temperaturen der katalytischen Oxydation ohnehin klein.

2. Der grösste Konzentrationsunterschied an  $^{15}\text{N}$  wird also zwischen der fertigen Säure vom Turm 1 und dem Nitrit-Nitrat-Gemisch von T I und T II beobachtet. Er entspricht einem totalen Trennfaktor  $Q = 0,366/0,309 = 1,185$ . Aus Fig. 1 entnimmt man, dass bei  $26^\circ$  in dem in der Anlage auftretenden Konzentrationsbereich

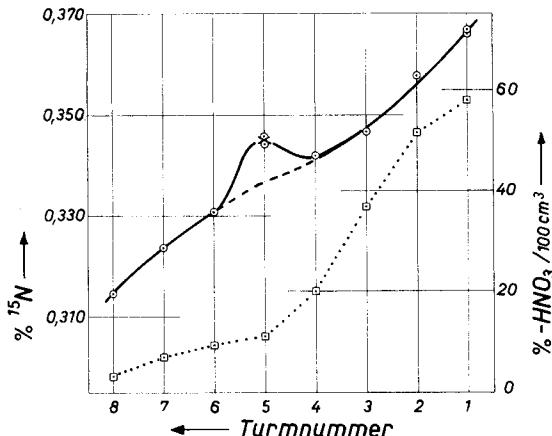


Fig. 4. Verteilung des schweren Stickstoffisotops  $^{15}\text{N}$  in einer Salpetersäurefabrik, die nach dem Schema von Fig. 3 arbeitet. Die Kreise geben den %-Gehalt des  $^{15}\text{N}$  in der Turmsäure an (linke Ordinate). Die Quadrate stellen den Verlauf der Säurekonzentration in der Anlage dar (rechte Ordinate).

der Säure von 0,5 bis 9,5N der einzelne Trennschritt einen durchschnittlichen  $K_4$ -Wert von 1,06 hat. Um den beobachteten Trennfaktor  $Q$  zu erhalten, muss die Einzeltrennung  $n$ -mal wiederholt werden:

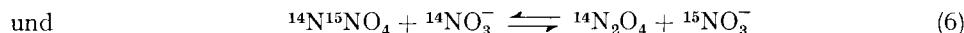
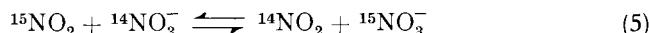
$$Q = 1,185 = 1,06^n; \text{ d. h. } n \approx 3 \text{ (im Nitrox-System Gl. 4).}$$

Die beobachtete Konzentrationsverschiebung in der gesamten Anlage entspricht also nur 3 idealen Trennstufen des Nitrox-Systems, obwohl die Stickoxyde in 8 Türmen – entsprechend 8 Trennstufen – mit der umgepumpten Säure in innigste Berührung kommen. Die Anlage erfüllt also gewisse Voraussetzungen für eine Verstärkung des Isotopeneffekts, bleibt aber hinter den Erwartungen weit zurück, die man an den grossen Trennfaktor des Nitrox-Systems knüpfen könnte.

Diese Unstimmigkeit klärt sich zwanglos auf. Sie hängt mit einer Reihe von Tatsachen zusammen, die fast alle den Trenneffekt verschlechtern, wie jetzt erörtert sei:

a) Im technischen System liegt noch freier Sauerstoff vor, es erfüllt daher gar nicht die im Nitrox-System herrschenden Bedingungen. Die Gasphase enthält die Stickoxyde überwiegend als  $\text{NO}_2$  bzw.  $\text{N}_2\text{O}_4$ , während nur kleine Mengen von NO und  $\text{N}_2\text{O}_3$  auftreten. Nun ist für den hohen Wert der Gleichgewichtskonstanten in Fig. 1 gerade die Anwesenheit von NO verantwortlich<sup>5)</sup>. Der Abfall von  $K_4$  mit

steigender Säurekonzentration ist wesentlich dadurch bedingt, dass dabei der NO-Gehalt zugunsten von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_4$  sinkt. Bei den Gleichgewichten



ist die Massenwirkungskonstante zwar auch grösser als 1, bleibt aber doch erheblich hinter  $K_4$  zurück. Bei Zimmertemperatur gilt etwa  $K_5 = 1,036$  und  $K_6 = 1,013$ . Bei höherer Temperatur sind die Werte noch kleiner.

Der Partialdruck der Stickoxyde beträgt anfänglich nur etwa 10% des Totaldrucks und sinkt am Ende der Anlage auf 0,5%. Dadurch wird die Dissoziation des  $\text{N}_2\text{O}_4$  zu  $\text{NO}_2$  begünstigt, so dass hauptsächlich Gl. (5) ins Spiel kommt. Man sollte also finden  $Q = 1,185 = 1,036^n$ ; d. h.  $n \approx 4,8$  (nach Gl. 5),

ein Wert, der auf etwa 5 vergrössert wird, wenn man den Einfluss von Gl. (6) mitberücksichtigt. Die Diskrepanz zwischen den beobachteten 5 Trennstufen und den 8 Trennstufen der 8 Türme wird dadurch erheblich gemildert, wenn auch nicht ganz beseitigt. Dies ist aber wegen verschiedener zusätzlicher Einflüsse nicht zu erwarten.

b) So wird der Trenneffekt dadurch gedrückt, dass keine konstante Temperatur in der Anlage herrscht. Gerade in den Türmen 2 bis 5, in denen die Hauptmenge der Säure gebildet wird, treten durch die exothermen Oxydationsvorgänge höhere Temperaturen auf, zu denen kleinere Trennfaktoren gehören.

c) Die Technik arbeitet mit endlichen Durchsätzen. Die Stickoxyde müssen zur Absorption stets mit verdünnterer Säure in Berührung kommen, als dem Gleichgewicht entspricht. Eine richtige Endeinstellung des Gleichgewichts zwischen Gas und Flüssigkeit wird also gar nicht erreicht. Das technische Verfahren verwirklicht daher keinen echten Gegenstromaustausch für die Isotope. Die Menge der gasförmigen Stickoxyde bleibt nach dem Turm 8 hin nicht konstant, sondern nimmt dauernd ab. Entsprechendes gilt für die Säurekonzentration. Es handelt sich bei dem Prozess also eher um eine Art von «Restverfahren» analog zu einer RAYLEIGH-Destillation und nicht um einen strengen Gegenstromaustausch.

d) Das Auftreten eines Wendepunktes in der Kurve für den  $^{15}\text{N}$ -Verlauf (Fig. 4) mag mit der vorstehenden Bemerkung zusammenhängen. Bei hohen und niedrigen  $\text{HNO}_3$ -Konzentrationen ändert sich nämlich die Zusammensetzung zwischen zwei benachbarten Türmen relativ weniger als in der Mitte der Anlage. An den Rändern kommt man daher näher an den Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Flüssigkeit heran. Dies macht sich durch eine relativ stärkere Änderung der  $^{15}\text{N}$ -Konzentration bei hohen und niedrigen Säurekonzentrationen bemerkbar, wodurch der Wendepunkt im mittleren Kurvenstück hervorgerufen wird.

e) Der Umstand, dass der Partialdruck der Stickoxyde nur 0,1 bis 0,01 Atm. beträgt, dürfte von geringerer Bedeutung sein, sofern man von dem unter a) besprochenen Einfluss der  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Dissoziation absieht. Doch begünstigt ein Inertgas die Diffusion der leichteren Molekelsorten aus der Gasphase zur flüssigen Grenzschicht unter allen Umständen. Die Diffusionskoeffizienten für  $^{14}\text{NO}_2$  und  $^{15}\text{NO}_2$  verhalten sich nach einem Ansatz von ENSKOG<sup>11)</sup> wie

$$\frac{D(^{14}\text{NO}_2)}{D(^{15}\text{NO}_2)} = \sqrt{\frac{[M(\text{N}_2) + M(^{14}\text{NO}_2)]}{M(^{14}\text{NO}_2)}} \frac{M(^{15}\text{NO}_2)}{[M(\text{N}_2) + M(^{15}\text{NO}_2)]} = 1,004. \quad (8)$$

<sup>11)</sup> D. ENSKOG, Physik. Z. 12, 553 (1911).

Der Effekt ist zwar geringfügig, wirkt aber verzögernd auf die endliche Gleichgewichtseinstellung, die durch eine hohe Stickstoffkonzentration ohnehin kinetisch behindert ist.

f) Damit ist die Frage der Reaktionsgeschwindigkeit angeschnitten. Sie wird für die  $^{14}\text{N}$ - und  $^{15}\text{N}$ -Oxyde wahrscheinlich verschieden sein. Hierüber ist noch nichts näheres bekannt. Im allgemeinen reagieren Moleküle mit leichten Isotopen rascher als solche mit schweren. Doch wird auch das umgekehrte Verhalten beobachtet, wenn vorgelagerte Gleichgewichte vorhanden sind. Bei der komplexen Beschaffenheit des Reaktionsmilieus in einer Salpetersäurefabrik muss dieser Einfluss daher gegenwärtig unerörtert bleiben. Er ist natürlich nur wirksam, solange die Gleichgewichte noch nicht eingestellt sind.

3. Wir kommen nun auf die herausfallenden Analysenwerte von Turm 5 zurück. Die Analysen wurden mehrfach wiederholt, ohne dass sich das Ergebnis änderte. Sieht man von der trivialen Möglichkeit ab, dass bei der Probenahme ein Irrtum unterlaufen ist, so kann nur die spezielle Führung der Flüssigkeiten vor der Zapfstelle für die Abweichung verantwortlich sein. In der Anlage wird z. B. die verdünnte Säure, welche unmittelbar hinter der Ammoniak-Verbrennung in den dazugehörigen Kühler anfällt, an passender Stelle der Absorption zugeführt. Es schien daher möglich, dass diese oder eine ähnliche Massnahme für den herausfallenden Wert von Turm 5 verantwortlich war. Auf eine entsprechende Anfrage erhielten wir von der Fabrikleitung die Auskunft, dass bei Turm 5 tatsächlich die in den Gaskühlern abgeschiedene 5–10-proz. Säure eingespeist wird, die etwa 3% der Gesamtproduktion ausmacht. Auf Grund dieser Angabe lässt sich der herausfallende Wert von Turm 5 quantitativ verstehen. 3% der Gesamtproduktion bedeutet, dass die Kühlersäure zur Endkonzentration ( $\sim 58\%$   $\text{HNO}_3$  nach Tabelle) 1,74% beiträgt. Im Turm 5 herrschte eine Konzentration von 11,19%  $\text{HNO}_3$ . Also macht die Kühlersäure  $1,74 \cdot 100 / 11,19 = 15,6\%$  des Säuregehalts von Turm 5 aus. Berücksichtigt man, dass im Kühler hinter der Ammoniak-Verbrennung noch kein Luftüberschuss vorliegt, so wird ein Austauschfaktor von  $\sim 1,05$  wirksam sein, d. h. die Kühlersäure ca.  $0,366 \cdot 1,05 = 0,384\%$   $^{15}\text{N}$  enthalten. Andererseits sollte man nach dem gestrichelten Kurvenstück von Fig. 4 im Turm 5 einen Gehalt von 0,337%  $^{15}\text{N}$  erwarten, wenn keine Kühlersäure zugesetzt würde. Damit errechnet sich folgender  $^{15}\text{N}$ -Gehalt:

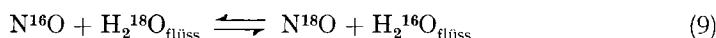
$$\begin{aligned} \text{Beitrag der Kühlersäure: } & 0,156 \cdot 0,384 = 0,060\% \text{ }^{15}\text{N} \\ \text{Beitrag der Turmanlage: } & 0,844 \cdot 0,337 = 0,285\% \text{ }^{15}\text{N} \\ \text{in Summa} & = 0,345\% \text{ }^{15}\text{N} \end{aligned}$$

Dieser Wert ist für den Turm 5 als Kreuz in Fig. 4 eingezeichnet; er deckt sich mit den analytischen Beobachtungen. Der Einfluss der Kühlersäure auf den  $^{15}\text{N}$ -Gehalt verschwindet mit zunehmender Säurekonzentration aus drei Gründen sehr rasch: Einmal nimmt in dieser Richtung der prozentuale Anteil der Kühlersäure schnell ab. Weiter steigt die  $^{15}\text{N}$ -Konzentration ohnehin und drittens findet ein Ausgleich durch isotopen Austausch statt. Wahrscheinlich ist jedoch der  $^{15}\text{N}$ -Wert von Turm 4 noch etwas höher als er ohne Zusatz der Kühlersäure wäre. Es ist zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit des Massenspektrometers bemerkenswert, dass eine Unstimmigkeit von nur  $0,345 - 0,337 = 0,008\%$   $^{15}\text{N}$  zu der Vermutung Anlass gab, dass die Säureführung bei Turm 5 eine Besonderheit aufweisen müsse.

4. Zusammenfassend erhalten wir das Ergebnis, dass das Natriumnitrit und Natriumnitrat die Fabrik mit einem geringeren  $^{15}\text{N}$ -Gehalt verlassen als das Hauptprodukt, die Salpetersäure, obwohl beide von demselben Ausgangsmaterial, dem atmosphärischen Stickstoff, herühren. Die bequem messbare Verschiebung des Isotopenverhältnisses erstreckt sich auf Tagesmengen von 10 bis 20 Tonnen Stickstoff. Derartige Entmischungseffekte sind für eine industrielle Verwendung der Produkte belanglos, doch wird man die möglichen Unterschiede im Isotopengehalt von technischen Chemikalien bei manchen wissenschaftlichen Untersuchungen durchaus beachten müssen. Im Hinblick auf die Bedeutung des schweren Stickstoffs als Leitelement ist es natürlich bedauerlich, dass eine Abreicherung und keine Anreicherung im technischen Prozess erfolgt. Immerhin ist die Möglichkeit, Düngerversuche mit derart «negativ markierten» Nitraten durchzuführen, im Auge zu behalten.

Mit den beschriebenen Vorgängen mag zusammenhängen, dass der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt eines von der Firma RIEDEL DE HAËN gelieferten Natriumnitrits *p. a.* nach gelegentlich ausgeführten Analysen nur 0,300% betrug, während Ammoniumverbindungen derselben Herkunft den Luftstickstoffwert von 0,365%  $^{15}\text{N}$  zeigten.

5. Fragt man sich, ob in einer solchen Fabrik bei den Sauerstoffisotopen ein ähnlicher Effekt zu erwarten ist, so kommt man zu einer negativen Antwort. Im System



wird  $^{18}\text{O}$  in der Gasphase angereichert<sup>12)</sup>. Aber abgesehen davon, dass man es vorwiegend mit  $\text{NO}_2$  und nicht mit NO zu tun hat, sind die Voraussetzungen für eine Verstärkung des Einzeleffekts nicht gegeben. Es werden nämlich an *beiden* Enden der Anlage Sauerstoffverbindungen von gewöhnlichem Isotopengehalt – Wasser bei Turm 8 und Stickoxyde bei Turm 1 – gegenläufig zugeführt, wodurch etwaige Trenneffekte längs der Anlage sich ausgleichen oder doch sehr klein bleiben müssen.

Wir danken allen beteiligten Herren für die Überlassung der Proben aus der Salpetersäurefabrik und für die bereitwilligst erteilten Auskünfte. Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für die Unterstützung mit Sachhilfen ebenfalls zu grossem Dank verpflichtet.

#### ZUSAMMENFASSUNG

In den Salpetersäurefabriken werden die Stickoxyde im Gegenstrom zum absorbierten Wasser geführt. Dabei wird das schwere Stickstoffisotop  $^{15}\text{N}$ , dessen Konzentration in der Luft 0,365% beträgt, bis auf 0,309% abgereichert. Dieser niedrige  $^{15}\text{N}$ -Gehalt tritt im Nitrit-Nitrat-Gemisch in den alkalischen Absorptionstürmen auf, während die konz. Säure annähernd den natürlichen  $^{15}\text{N}$ -Gehalt der Luft zeigt. Die Gründe für diese Isotopenverschiebung, die täglich viele Tonnen Material erfasst, werden diskutiert.

Physikalisch-Chemisches Institut  
der Universität Zürich

<sup>12)</sup> T. J. TAYLOR & J. C. CLARKE, J. chem. Physics 31, 277 (1959).