

Fig. 4. Dependence of the self-diffusion coefficient of Ag^+ on the $(r_1 - r_2)$ difference.

mixtures. Figure 4 illustrates the data for equimolecular mixtures at two different temperatures;

- b) the $D_{\text{Ag}^+} \cdot \eta/T$ parameter (where η is the viscosity of the mixture⁹⁾) varies linearly with the reciprocal of the alkali cation radius. The same is true for the $D_{\text{Ag}^+} \cdot r_{\text{Ag}^+}/T$ parameter, as can be seen in Figure 5.

It is obvious from Figs. 4 and 5 that the length parameter is reflected in the diffusion coefficients in the

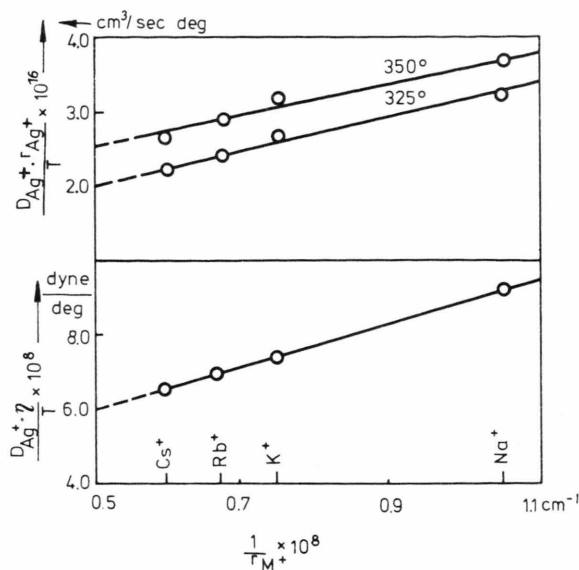


Fig. 5. Dependence of $D_{\text{Ag}^+} \cdot \eta/T$ and $D_{\text{Ag}^+} \cdot r_{\text{Ag}^+}/T$ on $1/r_{\text{M}^+}$ in molten equimolecular silver nitratealkali nitrate mixtures.

(Ag-Alk) NO_3 systems. As already stated, work on these systems is in progress and a quantitative correlation will be attempted as soon as more experimental data are available.

Adsorptionswärmen und Mischadsorptionswärmen von Stickstoff und Wasserstoff an einem Ammoniakcatalysator

H. KÖLBEL, R. ESCHWEILER UND M. RALEK

Institut für Technische Chemie der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 28a, 54–57 [1973]; eingegangen am 23. Oktober 1972)

Heats of adsorption and heats of simultaneous adsorption of N_2 and H_2 on a ammonia catalyst

Heats of adsorption of H_2 and some H_2 - N_2 mixtures have been determined on a reduced industrial iron catalyst in the range from 0,1 to 350 Torr at 35 °C by use of a Microcalorimeter "Calvet".

It is found that the heats of adsorption of the mixtures are 2–4 kcal/Mol higher than those of H_2 and it is concluded that the formation of surface complexes is responsible for this result.

Einleitung

Bei der Betrachtung der Adsorptionsmechanismen der Ammoniaksynthese gewinnt die Bildung von Ad-

sorptionskomplexen unter Beteiligung von molekularem Stickstoff in den letzten Jahren ständig an Bedeutung.

SHVACHKO und Mitarb.¹ kamen durch Sekundär-

Reprint requests to Prof. Dr. H. KÖLBEL, Techn. Universität Berlin, Institut für Techn. Chemie, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ V. J. SHVACHKO, Y. M. FOGEL u. V. Y. KOLÖT, Kinetika i Kataliz 7, 834 (1966).



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

ionenbeschuß von Fe-Katalysatoren nach N_2/H_2 Adsorption, BRILL, RICHTER und RUCH² nach Beobachtungen mit dem Feldelektronenmikroskop und BRILL, JIRU und SCHULZ³ an Hand von IR-Untersuchungen zu diesen Ergebnissen. Weiterhin fand SCHMIDT⁴ mittels Feldionen-Massenspektrometrie an Eisenspitzen N_2H_2 -Oberflächenkomplexe ebenso wie KÖLBEL und Mitarb.⁵ bei Desorptionsmessungen nach vorangegangener simultaner Adsorption von N_2/H_2 an Eisen.

Auch die von TILLMETZ und einem von uns (K.) mit Hilfe der ETH-Methode durchgeführten quantenchemischen Berechnungen der Wechselwirkung der Stickstoff-Moleküle zeigen, daß bei Anwesenheit von Wasserstoff ein N_2H_2 -Adsorptionskomplex entstehen kann⁶.

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmalig am System $Fe/N_2/H_2$ versucht, aus kalorimetrischen Messungen der gleichzeitigen Adsorption von Stickstoff und Wasserstoff zu Aussagen über die Wechselwirkung des Adsorbats zu gelangen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß neben den normalen Chemisorptionswärmen zusätzlich Bildungsenthalpien der Oberflächenkomplexe auftreten, die mit dem empfindlichen Mikrokalorimeter Calvet gemessen werden können.

Experimentelles

Für die Messungen wurde ein mit 3 Gew.-% Al_2O_3 , 3 Gew.-% CaO und 0,5 Gew.-% K_2O dotierter Ammoniak-katalysator auf Magnetitbasis benutzt, der in mit Synthesegas reduzierter Form vorlag und zur besseren Handhabung oberflächlich passiviert worden war. Vor jeder Messung wurden ca. 2 g Katalysator, (Korngröße 0,5–1 mm) 48 Stunden lang bei 420 °C mit gereinigtem Wasserstoff reduziert und anschließend 24 h lang bei 280 °C und 10^{-6} Torr evakuiert.

In zwei Versuchsreihen wurden die Chemisorptionswärmen von reinem H_2 und H_2-N_2 -Gemischen mit 30, 40 und 70 Vol. % N_2 mit dem Mikrokalorimeter Calvet gemessen. Die adsorbierte Menge wurde durch Verfolgung des Druckes mit einem Kapazitätsmanometer (Baratron) ermittelt, die Gaszusammensetzung nach der Chemisorption mit einem Quadrupol-Massenfilter (EAI-Quad 150) analysiert. Die spezifische Oberfläche wurde jeweils am Ende der kalorimetrischen Messungen nach der BET-Methode mit Stickstoff bestimmt.

Meßapparatur und Meßprinzip entsprechen im übrigen einer von KÖLBEL und ROBERG⁷ veröffentlichten Arbeit.

Ergebnisse

Die bei 35 °C und Drücken zwischen 0,1 und 350 Torr gemessenen Adsorptionswärmen Q [kcal/Mol] sind in Abb. 1 als Funktion der Belegung a [Ncm^3/m^2]

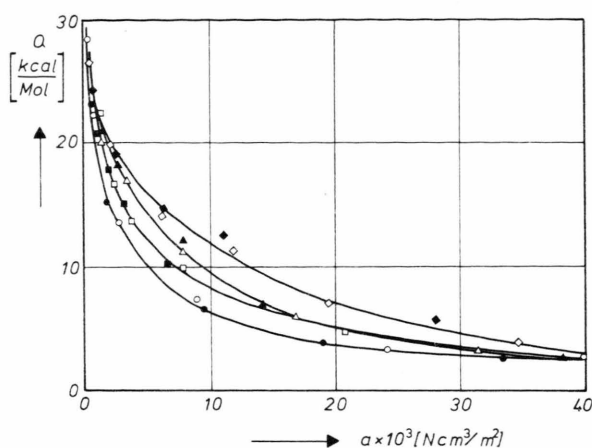


Abb. 1. Chemisorptionswärmen von Wasserstoff und Stickstoff-Wasserstoffgemischen an einem Ammoniak-katalysator bei 35 °C und Drücken von 0,1–350 Torr als Funktion der Belegung.

○ ● 0 Vol.-% N_2 ; □ ■ 30 Vol.-% N_2 ; △ ▲ 40 Vol.-% N_2 ; ◇ ◆ 70 Vol.-% N_2 .

aufgetragen. Die Belegung stellt das arithmetische Mittel der adsorbierten Gesamtmenge am Anfang und Ende jeden Adsorptionsschrittes bezogen auf 1 m² Katalysatoroberfläche dar.

Die Chemisorptionswärme des Wasserstoffs beträgt bei kleinen Belegungen etwa 28 kcal/Mol und fällt dann exponentiell ab.

Für reinen Stickstoff konnten infolge ausbleibender Adsorption keine Sorptionswärmen gemessen werden.

Die Adsorptionswärmen der Gasgemische liegen bei mittleren Belegungen um ca. 2–4 kcal/Mol höher als die des reinen Wasserstoffes.

Gasförmige Reaktionsprodukte konnten bei Partialdrücken bis zu 10^{-6} nicht festgestellt werden.

² R. BRILL, E. I. RICHTER u. E. RUCH, Angew. Chem. 79, 905 (1967).

³ R. BRILL, P. JIRU u. G. SCHULZ, Z. phys. Chem. N. F. 64, 215 (1969).

⁴ W. A. SCHMIDT, Angew. Chem. 80, 151 (1968).

⁵ H. KÖLBEL, S. SRIDHAR u. H. HAMMER, Z. phys. Chem. N. F. 76, 225 [1971].

⁶ R. ZAHRADNIK, P. ROSMUS, P. JIRU, H. KÖLBEL u. K. TILLMETZ, Coll. Czech. Chem. Comm. 37, 1773 [1972].

⁷ H. KÖLBEL u. H. ROBERG, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 75, 1100 [1971].

In Abb. 2 sind die Adsorptionsisothermen, dem Freundlich'schen Typ entsprechend, abgeleitet. Der besseren Übersicht halber wurden die Ausgleichsgeraden gezeichnet. Sie lassen erkennen, daß bei den Gas-

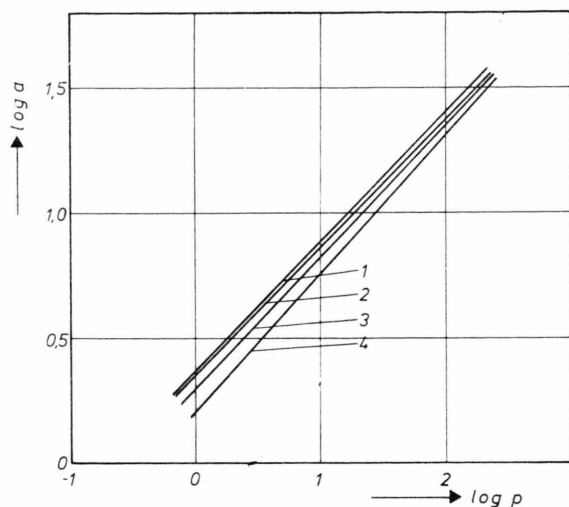


Abb. 2. Die Adsorptionsisothermen von Wasserstoff und N_2/H_2 -Gemischen bei 35 °C in bilogarithmischer Darstellung.

Gerade 1 0 Vol.-% N_2 ; Gerade 2 30 Vol.-% N_2 ; Gerade 3 40 Vol.-% N_2 ; Gerade 4 70 Vol.-% N_2 .

gemischen gegenüber reinem Wasserstoff die adsorbierten Volumina nicht zunehmen.

Diskussion

1. Chemisorptionswärmen von reinem Wasserstoff und reinem Stickstoff

Die Chemisorptionswärme des Wasserstoffs von 28 kcal/Mol bei Adsorptionsbeginn entspricht den bekannten Werten von 32–34 kcal/Mol^{8, 9, 10}. Die geringen Differenzen lassen sich durch unterschiedliche Katalysatoren und Reduktionsgrade erklären. Das Ausbleiben der N_2 -Adsorption in unseren Experimenten steht teilweise im Widerspruch zu in der Literatur veröffentlichten Arbeiten. BEECK⁸ berichtet von calorimetrisch an Fe-Filmen gemessenen N_2 -Chemisorptionswärmen von 40 kcal/Mol bei Adsorptionsbeginn, die bereits bei $\Theta = 0,2$ auf 16 kcal/Mol gesunken sind.

⁸ O. BEECK, *Advances in Catalysis* 2, Academic Press, New York 1950, S. 151.

⁹ R. A. BEEBE u. E. R. CAMPLIN, *J. Phys. Chem.* 63, 480 [1959].

BAGG und TOMPKINS¹⁰ fanden ebenfalls an Fe-Filmen eine Anfangswärme der N_2 -Adsorption von 70 kcal/Mol, die mit zunehmender Belegung steil abfällt und erkennen läßt, daß nur die aktiven Zentren derartige Adsorptionswärmen ermöglichen.

SCHOLTEN und Mitarb.¹¹ weisen in einer Arbeit auf die Widersprüche zwischen Arbeiten an Filmen und dotierten Katalysatoren hin und zeigen, daß durch intensivere Reduktion der Katalysatoren die Adsorptionsfähigkeit gesteigert werden kann. Sie konnten auf diese Weise den meßbaren Adsorptionsbeginn der Stickstoffadsorption von Temperaturen um 200 °C auf solche von 0 °C herabsetzen. Die Autoren vertreten weiterhin die Meinung, daß an hochdotierten Katalysatoren ein hoher Reduktionsgrad besonders schwer zu erreichen ist. Diese Aussage bestärkt unsere eigenen Vermutungen, daß der Einfluß der hohen Dotierung im Zusammenhang mit einem nicht ausreichenden Reduktionsgrad die Aktivierungsenergie der N_2 -Adsorption heraufsetzt, so daß diese bei der Meßtemperatur zu groß ist und deshalb die Adsorption ausbleibt. In gleicher Weise könnte eine partielle H_2O -Vergiftung des Katalysators durch aus den Reaktorwänden desorbierenden Wasserdampf wirken, die von SCHULZ¹² beobachtet wurde.

2. Chemisorptionswärmen der Gasgemische

Es liegt nahe, die Erhöhung der Adsorptionswärmen einer zusätzlichen Stickstoffadsorption zuzuschreiben. Diese ist unter den experimentellen Bedingungen möglich, da bei gleichzeitiger Sorption der Gase der elektropositive Wasserstoff die Elektronendichte am Katalysator erhöht und somit die Adsorption des elektronegativen Stickstoffs erleichtert.

Die Adsorptionswärme des Stickstoffs liegt jedoch nur bei sehr kleinen Belegungen ($\Theta < 0,1$) über der des Wasserstoffs^{8, 10}. Dies gilt auch, wenn man die Arbeit von SCHOLTEN und Mitarb.¹¹ in die Betrachtung einbezieht, die die Chemisorptionswärmen des Stickstoffs aus der Differenz der an einfach dotierten Eisenkatalysatoren gemessenen Aktivierungsenergien der Ad- und Desorption berechneten.

Um die, besonders bei mittleren Belegungen (Abb.

¹⁰ J. BAGG u. F. C. TOMPKINS, *Trans Faraday Soc.* 51, 1071 [1955].

¹¹ J. J. F. SCHOLTEN, P. ZWIETERING, J. A. KONVALINKA u. J. H. BOER, *Trans Faraday Soc.* 55, 2166 [1959].

¹² G. SCHULZ, Dissertation, Freie Universität Berlin 1968.

1), größeren Adsorptionswärmen zu verstehen, wäre danach eine Zunahme der Adsorptionsvolumina gegenüber reinem Wasserstoff zu fordern, nämlich um jenen Anteil, der die Wärmeentwicklung bewirken soll. Die Isothermen in Abb. 2 widersprechen dem jedoch. Es ist deshalb zu folgern, daß der Wärmeeffekt nicht durch eine zusätzliche Adsorption, sondern durch eine Wechselwirkung der adsorbierten Spezies an der Katalysatorenoberfläche hervorgerufen wird, etwa durch Bildungsenthalpien von Oberflächenkomplexen oder definierten Oberflächenstrukturen.

Das Auftreten von Sorptionskomplexen kann somit auch aus energetischen Messungen gefolgert werden und steht im Einklang mit den in der Einleitung zitierten, durch andere Meßmethoden ermittelten Resultaten.

Betrachtet man abschließend den Einfluß der Zusammensetzung des zur Adsorption angebotenen Gasgemisches auf die Sorptionswärmen, so ist mit steigendem N_2 -Anteil eine Wärmezunahme festzustellen.

Auch dieses Ergebnis wird durch Adsorptionsmessungen von SASTRI und SRIKANT¹³⁻¹⁴ bestätigt, die mit zunehmendem N_2 -Partialdruck eine wachsende Komplexbildung postulieren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung, Herrn Dr. GERHARD SCHULZ von der BASF für die Bereitstellung des Katalysators, Herrn Dipl.-Ing. H. ROBERG sei für zahlreiche apparative Winweise und Herrn Dr. G. SCHULZ-EKLOFF (Robert Bosch GmbH) für die kritische Diskussion gedankt.

¹³ M. V. C. SASTRI u. H. SRIKANT, *Curr. Sci.* 20, 15 [1951].

¹⁴ M. V. C. SASTRI u. H. SRIKANT, *J. Sci. Ind. Res.* 20D, 321 [1961].

On the meaning of time-reversal invariance violation

P. DU T. VAN DER MERWE

Atomic Energy Board, Pretoria, Südafrika

(*Z. Naturforsch.* 28a, 57—59 [1973]; received 3 October 1972)

The possible effect of a cosmological background (such as proton-neutron preponderance) on the meaning of time-reversal violation is discussed in the context of the Dürr-Heisenberg degenerate vacuum theory of strangeness.

Introduction

The microscopic equations of motion do not define a sense of the direction of time. Developments in recent years in connection with the Fitch-Cronin effect¹ show that experiment supports the violation of time reversal invariance². In view of the asymmetry of the environment (preponderance of matter over antimatter, proton-neutron preponderance etc.) it would seem natural to investigate the influence of the universe at large on the breakdown of invariance.

A number of papers have appeared in order to ex-

plain the observed CP violation (charge-parity) in terms of a cosmological origin³. However, cosmological models based on the assumption that the cosmological field couples with different signs to matter (K^0) and antimatter (\bar{K}^0) implies, in addition to CP violation, a TCP violation for which no experimental evidence exists to date.

In this note a view of the question of time-reversal violation is outlined. The logical question at issue refers to the conceptual basis of the violation. The known temporal asymmetry associated with processes in the universe defines a direction of time. It is pro-

Reprint requests should be sent to P. DU T. VAN DER MERWE, Atomic Energy Board, Private Bag X256, Pretoria/Südafrika.

¹ J. H. CHRISTENSON, J. W. CRONIN, V. L. FITCH, and R. TURLAY, *Phys. Rev. Letters* 13, 138 [1964].

² R. C. CASELLA, *Phys. Rev. Letters* 21, 1128 [1968], *ibid.* 22, 554 [1969]. P. K. KABIR, *Nature* [London]

220, 1310 [1968]. J. ASHKIN and P. KABIR, *Phys. Rev. D* 1, 868 [1970].

³ J. BERNSTEIN, N. CABIBBO, and T. D. LEE, *Phys. Letters*, 12, 146 [1964]. J. S. BELL and J. K. PERRING, *Phys. Rev. Letters*, 13, 348 [1964]. G. MARX, *Phys. Rev.* 140B, 1068 [1965].