

Self-Diffusion Coefficients in Molten $\text{AgNO}_3\text{-NaNO}_3$ and $\text{AgNO}_3\text{-KNO}_3$ Mixtures

STEFANIA ZUCA and MARIELA CONSTANTINESCU
Institute of Physical Chemistry, Bucharest, Romania

(Z. Naturforsch. 28a, 51–54 [1973]; received 27 October 1972)

The self-diffusion coefficients of the constituent cations in the systems $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ have been investigated by the "diffusion-into-the capillary" method at three concentrations ($x_{\text{AgNO}_3} = 0.25; 0.50; 0.75$) and at temperatures ranging from 250 to 400°. A temperature dependence given by the Arrhenius equation and an almost linear variation with composition were observed. The correlation existing between the ionic size of diffusing cations and the diffusion coefficients in these melts is discussed.

Self-diffusion coefficients in binary molten salt systems have been very little investigated so far. Several data refer to the binary alkali nitrate systems¹⁻³, the other binary molten salt mixtures having been scarcely investigated⁴⁻⁷. This lack of data is largely due to the experimental difficulties met with the self-diffusion coefficient measurements. As a part of the program for studying the transport properties of binary molten nitrate systems⁸⁻¹¹, we started a systematic investigation of self-diffusion coefficients in silver nitrate – alkali nitrate systems for which no data are available in the literature. With this investigations we aim not only at supplying the data which are missing but hope to examine how ionic parameters of the diffusing species such as size and polarizability, affect the diffusion coefficient in these mixtures.

Presently we report the results concerning the self-diffusion coefficients of the constituent cations in $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ mixtures, as a function of concentration and temperature.

Experimental and Results

The "diffusion-into-the capillary" method was used for self-diffusion coefficient measurements. The experimental set up and details concerning the operation were described elsewhere¹¹. The alkali nitrates and silver nitrate were the same reagent grade quality as the salts used in our earlier work¹¹. The same radioactive isotopes, i. e. $^{24}\text{Na}^+$, $^{42}\text{K}^+$ and $^{110}\text{Ag}^+$ were used as tracers.

The obtained results for the $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ mixtures are listed in Tables 1. and 2.

Table 1.
Self-difusion coefficients of Ag^+ and Na^+ in molten $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$.

mole % AgNO_3	T °C	$D_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$	T °C	$D_{\text{Na}^+} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$
75	303	1.84 ± 0.01	316	2.04 ± 0.04
	329	2.14 ± 0.02	338	2.32 ± 0.03
	337	2.32 ± 0.02	347	2.44 ± 0.04
	339	2.33 ± 0.04	353	2.44 ± 0.05
	360	2.57 ± 0.05	362	2.49 ± 0.03
50	309	1.94 ± 0.06	294	1.69 ± 0.01
	327	2.12 ± 0.04	299	1.85 ± 0.01
	346	2.31 ± 0.08	330	2.26 ± 0.04
	363	2.50 ± 0.07	342	2.34 ± 0.04
	378	2.79 ± 0.10	362	2.60 ± 0.01
25	309	1.98 ± 0.03	326	2.09 ± 0.06
	336	2.16 ± 0.04	319	2.01 ± 0.03
	346	2.25 ± 0.07	342	2.21 ± 0.04
	356	2.37 ± 0.05	355	2.42 ± 0.02
	376	2.77 ± 0.06	371	2.66 ± 0.09

The temperature dependence of self-diffusion coefficients in all studied mixtures is well described by the simple Arrhenius equation

$$D_+ = D_0 \exp\{-E_D/RT\}.$$

The experimental data have been fitted to the linear dependence of $\log D_+$ vs. $1/T$ by means of the least

¹ E. P. HONIG, Thesis, Amsterdam 1964.

² F. LANTELME, Thesis, Paris 1965.

³ J. C. TH. KWAK, Thesis, Amsterdam 1967.

⁴ S. B. TRICKLEBANK, L. NANIS, and J. O'M BOCKRIS, J. Phys. Chem. 68, 58 [1964].

⁵ P. L. SPEDDING and R. MILLS, J. Electrochem. Soc. 112, 594 [1965].

⁶ M. CHEMLA, F. LANTELME, and O. P. MEHTA, J. Chim. Phys. 136 [1969].

⁷ J. KOSTER, Thesis, Amsterdam 1971.

⁸ I. G. MURGULESCU and S. ZUCA, Electrochim. Acta 11, 1383 [1966]; 14, 519 [1969].

⁹ S. ZUCA and R. BORCAN, Electrochim. Acta 15, 1817 [1970].

¹⁰ S. ZUCA, Rev. Roumaine Chim. 15, 1277 [1970].

¹¹ S. ZUCA and M. CONSTANTINESCU, Rev. Roumaine Chim. 17, 385 [1972].

squares calculation. Any small nonlinear dependence, if present, could not be distinguished due to the experimental errors. The obtained pre-exponential fac-

Table 2. Self-diffusion coefficients of Ag^+ and K^+ in molten $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$.

Mole % AgNO_3	T $^{\circ}\text{C}$	$D_{\text{Ag}^+} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	T $^{\circ}\text{C}$	$D_{\text{K}^+} \cdot 10^5$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
75	292	1.64 ± 0.04	315	1.66 ± 0.01
	320	1.91 ± 0.03	321	1.82 ± 0.03
	338	2.13 ± 0.07	336	1.98 ± 0.03
	342	2.27 ± 0.01	342	2.03 ± 0.02
	358	2.57 ± 0.07	373	2.52 ± 0.05
50	283	1.17 ± 0.02	291	1.17 ± 0.05
	310	1.59 ± 0.03	313	1.44 ± 0.03
	322	1.54 ± 0.04	334	1.67 ± 0.04
	349	1.88 ± 0.05	356	1.90 ± 0.07
	362	2.27 ± 0.05	365	2.12 ± 0.05
	379	2.62 ± 0.08		
25	323	1.31 ± 0.06	315	1.29 ± 0.02
	330	1.38 ± 0.02	328	1.45 ± 0.03
	346	1.61 ± 0.03	341	1.56 ± 0.01
	361	1.81 ± 0.05	348	1.70 ± 0.02
	369	1.90 ± 0.08	364	1.90 ± 0.01

tors, D_0 , and activation energies of diffusion E_D , as functions of composition are given in Table 3 along with the standard deviations. The data for single AgNO_3 , NaNO_3 and KNO_3 in Table 3 were taken from our previous paper on self-diffusion coefficients in molten nitrates¹¹. As far as we know, a systematic investigation of cationic self-diffusion coefficients in silver nitrate-alkali nitrate systems has not been published elsewhere. The only available data refer to the self-diffusion coefficients of Ag^+ in $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ measured by the porous frit technique¹² over the composition range 50–75 mole % AgNO_3 , between 180–240°.

A comparison with Sjöblom's data¹² was made at the compositions $x_{\text{AgNO}_3} = 0.5$ and 0.75 at the two temperatures this author has worked at, namely 180° and 230°. For this purpose we used the data in Table 3, assuming their validity beyond our experimental temperature range. In view of the uncertainty of this

extrapolation the obtained data are informative only. They were in both mixtures, lower than those given by Sjöblom. The agreement is better at 180° where the difference is about 10 %, but it exceeds 50 % at 230°. This large discrepancy may be attributed to a slight decomposition of molten AgNO_3 . We observed in our experiments that any decomposition of AgNO_3 strongly influences the obtained diffusion coefficient, leading to higher values for it. Therefore, some precautions were taken in preparing and melting pure AgNO_3 and its mixtures with alkali nitrates, in order to avoid any decomposition.

Discussions

The self-diffusion coefficients of the cations at 350° calculated by means of the data in Table 3, are plotted versus composition in Figure 1.

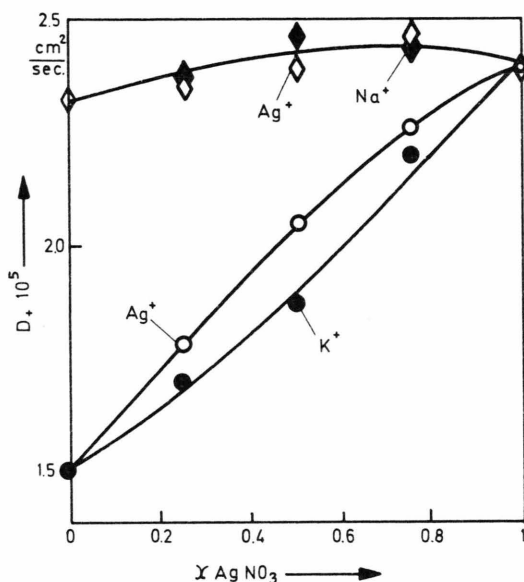


Fig. 1. Self-diffusion coefficients of the cations as a function of composition in $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ at 350°.

Table 3. Pre-exponential factor and activation energy of diffusion coefficients in $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$.

mole % AgNO_3	$(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$				$(\text{Ag-K})\text{NO}_3$			
	$D_0^{\text{Ag}^+} \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$E_D^{\text{Ag}^+}$ cal/mol	$D_0^{\text{Na}^+} \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$E_D^{\text{Na}^+}$ cal/mol	$D_0^{\text{Ag}^+} \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$E_D^{\text{Ag}^+}$ cal/mol	$D_0^{\text{K}^+} \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$E_D^{\text{K}^+}$ cal/mol
100	0.47 ± 0.02	3680 ± 80	—	—	0.47 ± 0.02	3680 ± 80	—	—
75	0.84 ± 0.14	4374 ± 180	0.52 ± 0.02	3793 ± 189	1.11 ± 0.04	4757 ± 390	1.44 ± 0.46	4795 ± 440
50	0.64 ± 0.12	4097 ± 185	0.82 ± 0.20	4234 ± 269	1.99 ± 0.09	5660 ± 460	1.55 ± 0.42	5465 ± 375
25	0.44 ± 0.20	3824 ± 255	0.62 ± 0.10	4048 ± 184	2.72 ± 0.33	6324 ± 140	1.98 ± 0.36	5885 ± 205
0	—	—	1.129 ± 0.04	4347 ± 223	—	—	1.48 ± 0.19	5674 ± 178

¹² C. A. Sjöblom, Z. Naturforsch. 20a, 1572 [1965].

In Figure 2, the dependence of the self-diffusion of Ag^+ on composition is completed by adding, at the mole fraction $x_{\text{AgNO}_3} \approx 0$, the interdiffusion coefficient as quoted in the literature^{13, 14}. Figure 2 clearly shows that with increasing concentration of silver nitrate no changes occur in $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ mixtures, while in $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ mixtures D_{Ag^+} first sharply decreases up to 25 mole % AgNO_3 , and then increases upon further addition of AgNO_3 . It is further noteworthy that the E_D vs. x plot in this system indicates (Figure 3) that there might be a maximum in the region where the

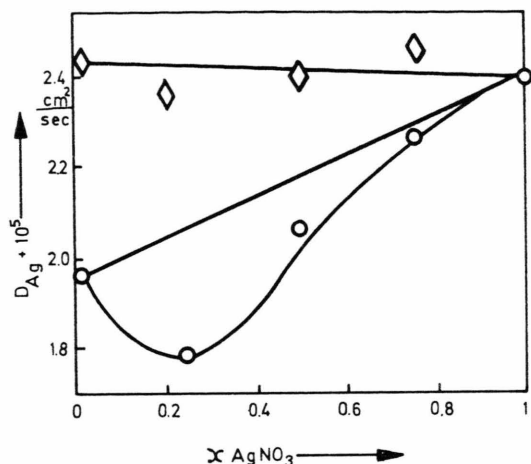


Fig. 2. Diffusion coefficient of Ag^+ vs. composition at 350 °C. $\diamond$ $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$; $\circ$ $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$

minimum is observed on the D_{Ag^+} vs. x curve. Both these facts suggest a certain hindrance of the diffusion of the Ag^+ ions occurring when AgNO_3 is added to a KNO_3 melt. According to the current view¹⁵, due to the different size and (induced) polarizability of the two cations in the melts, some changes in the cation-anion energy take place, on mixing.

As far as the $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ system is concerned, the E_D values vary practically linearly with the composition (Figure 3). We consider that the data in Figs. 1, 2 and 3 fully illustrate the marked resemblance of Ag^+ and Na^+ ions with respect to their diffusion coefficients. As for the electrical conductivity¹⁶⁻¹⁸, viscosity⁹ and thermodynamic properties¹⁹, additivity is fulfilled for the tracer diffusion isotherms. For transport numbers also DUKE *et al.*²⁰ found a linear dependence on the mole fraction, but more recently RICHTER and AMKREUTZ²¹ have claimed, on the basis

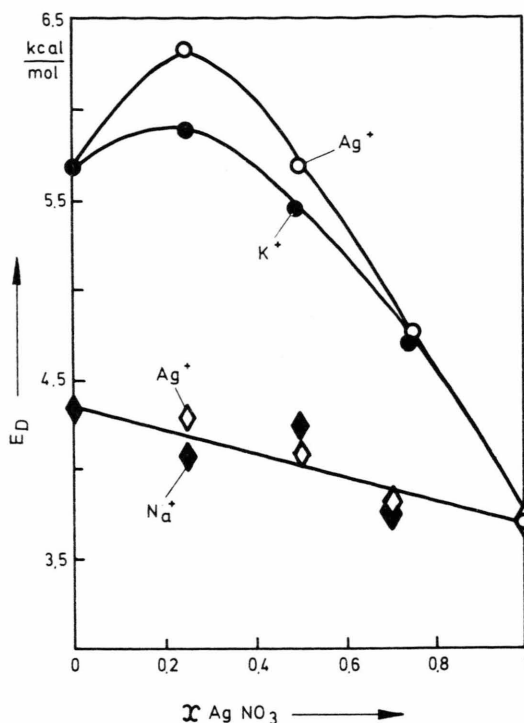


Fig. 3. Activation energy of diffusion coefficients in $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-K})\text{NO}_3$ systems.

of their transport number by EMF measurements that the $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ system does not meet the requirements of an idealized melt and that the linearity of λ is only a consequence of a compensation effect. Our data on diffusion support rather the ideal behaviour of the $(\text{Ag-Na})\text{NO}_3$ system.

In concluding, it seems of interest to recall some interdependence between D_{Ag^+} and the size of the cations in the melt.

In order to get a more general picture we shall also refer in the following to the data regarding D_{Ag^+} in $(\text{Ag-Rb})\text{NO}_3$ and $(\text{Ag-Cs})\text{NO}_3$ for which we are presently measuring the self-diffusion coefficients of both cations as a function of temperature and composition. For the moment references are made to the equimolecular mixtures only.

We have ascertained that

- a) within experimental error, a linear correlation can be established between D_{Ag^+} and the difference of the cationic radii in the $(\text{Ag-Alk})\text{NO}_3$

¹³ S. STERNBERG and C. HERDLICKA, Rev. Roumaine Chim. 15, 343 [1970].

¹⁴ K. KAWAMURA, Denki Kagaku 38, 12 [1970].

¹⁵ J. LUMSDEN, Disc. Faraday Soc. 32, 138 [1961].

¹⁶ J. BYRNE, H. FLEMING, and F. E. W. WETMORE, Canad. J. Chem. 30, 922 [1952].

¹⁷ B. DE NOOIJER, Thesis, Amsterdam 1965.

¹⁸ S. BRILLANT, Thesis, Straßbourg 1967.

¹⁹ R. W. LAITY, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1849 [1957].

²⁰ F. R. DUKE, R. W. LAITY, and B. OWENS, J. Electrochem. Soc. 104, 299 [1957].

²¹ J. RICHTER and E. AMKREUTZ, Z. Naturforsch. 27a, 280 [1972].

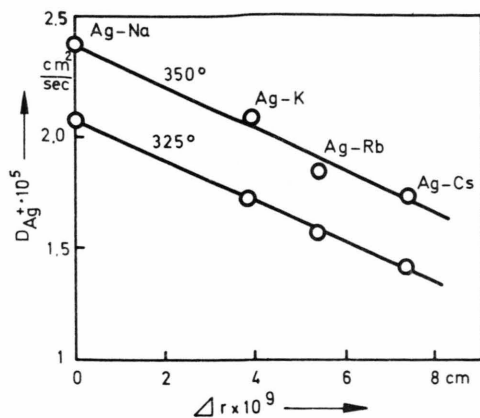


Fig. 4. Dependence of the self-diffusion coefficient of Ag^+ on the $(r_1 - r_2)$ difference.

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

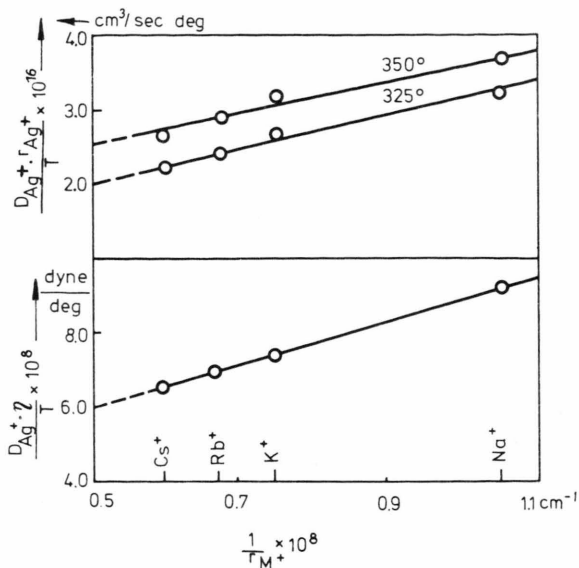


Fig. 5. Dependence of $D_{\text{Ag}^+} \cdot \eta/T$ and $D_{\text{Ag}^+} \cdot r_{\text{Ag}^+}/T$ on $1/r_{\text{M}^+}$ in molten equimolecular silver nitratealkali nitrate mixtures.

(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 Ammoniakkatalysator

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).

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]

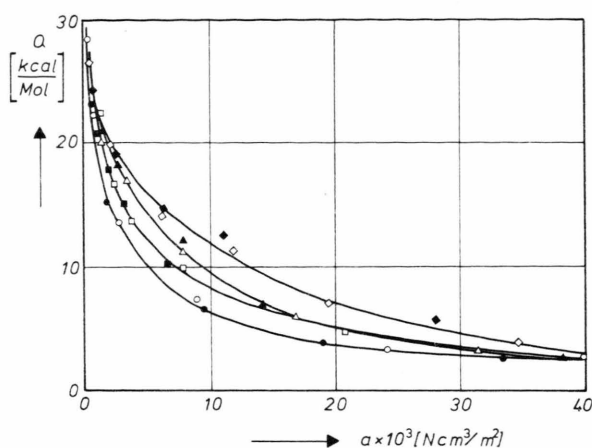


Abb. 1. Chemisorptionswärmen von Wasserstoff und Stickstoff-Wasserstoffgemischen an einem Ammoniak-katalysator bei 35 °C und Drücken von 0,1–350 Torr als Funktion der Belegung.

○ ● 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. ZAHRAĐNIK, 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-

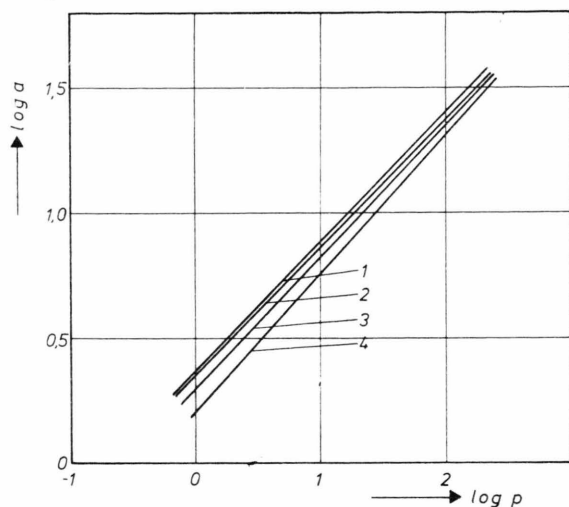


Abb. 2. Die Adsorptionsisothermen von Wasserstoff und N_2/H_2 -Gemischen bei 35 °C in bilogarithmischer Darstellung.

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 elektro-negativen 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].