

tion in gleicher Weise. Im Prinzip ermöglicht er, aus einer gemessenen Geschwindigkeit bzw. Reibung zusammen mit f' den Anteil des nichtviskosen Prozesses v_2 bzw. ϱ_2 abzuleiten.

Das Ziel künftiger experimenteller Untersuchungen sollte darin bestehen, an besonders niedrig- und hochviskosen Flüssigkeiten sowie an Hand der Temperaturabhängigkeit des Mikroreibungsfaktors

f die Brauchbarkeit unserer Überlegungen zu prüfen. Hinsichtlich der Rotation wäre eine Erweiterung experimentellen Materials auf größere Radienverhältnisse bei Teilchen ohne freie Drehgruppen besonders erwünscht.

Herrn A. Spernol und Herrn Prof. W. Heisenberg danken wir für wertvolle Hinweise.

Über den Einfluß äußerer Magnetfelder auf die Aktivität ferromagnetischer Katalysatoren

„Äußerer magnetokatalytischer Effekt“ I

Von E. JUSTI und G. VIETH

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 8a, 538—546 [1953]; eingegangen am 25. Juli 1953)

Herrn Professor Dr. Walter Noddack zum 60. Geburtstag am 17. August 1953 in alter Freundschaft gewidmet

J. A. Hedvall has discovered "internal" magneto-catalytic effects; the activity of ferromagnetic catalyst changes upon transgressing the Curie-interval. The present publication deals with finding an "external" magneto-catalytic effect consisting of the influence of external magnetic fields upon the activity of ferromagnetic catalysts. This can be shown quite clearly in capillaries of high purity ferromagnetic nickel by experiments applying the *o-p*-hydrogen conversion. In this reaction the conversion rises so steeply with relatively low field strengths that even the magnetic earth field should enhance the catalytic activity of nickel in compact form; a few hundred oersted may suffice for doubling the conversion and at some 1000 or 10,000 oersted a saturation value of the conversion is reached. The connection between catalytic activity and magnetism finds further support by a corresponding catalytic retentivity.

From the theory of ferromagnetism, especially the studies of Néel, it is known that extremely small ferromagnetic particles of the order of magnitude of Blochs walls, i. e. some 10^{-4} mm, possess high permanent magnetism. This fact appears significant in this connection for the high catalytic activity of finely divided powder catalysts such as Raney catalysts. This permanent magnetism explains also the apparent lack of the external magneto-catalytic effect when using a nickel powder catalyst. The theoretical treatment of the results cannot yet give a definite explanation; before this can be given the experiments must be extended to ordinary chemical reactions. To this end the pre-requisites for such experiments are being established.

Independently thereof the experimental proof for the external catalytic effect serves to ascertain that the internal Hedvall effects are primarily correlated to the ferromagnetic and paramagnetic states of matter.

I. Problemstellung

Im Rahmen seiner vielfältigen Untersuchungen über nicht thermische Einflüsse auf die chemische Aktivität von Festkörpern entdeckte Hedvall einen magnetokatalytischen Effekt, der in Anomalien der katalytischen Aktivität ferromagnetischer Katalysatoren beim Durchschreiten des Curie-Intervalls besteht. Abb. 1 zeigt als Beispiel die Geschwindigkeit des N_2O -Zerfalles² gemäß $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ über Ni als Funktion der Temperatur, wobei die Geschwindigkeitskurven im Curie-Bereich

($\sim 360^\circ C$) von geringerer Neigung im ferromagnetischen Bereich zu größerer Steilheit im paramagnetischen Zustand des Ni übergehen. Noch aufschlußreicher ist die Kurve seines Mitarbeiters Cohn³ über den Zerfall der Ameisensäure in H_2 und CO_2 über Co/Pd-Legierung, denn diese Darstellung im ($\log k, 1/T$)-Diagramm (Abb. 2) läßt erkennen,

¹ J. A. Hedvall, Z. physik. Chem. **209**, 445 [1935].

² J. A. Hedvall, R. Hedin u. O. Persson, Z. physik. Chem., Abt. B **27**, 196 [1934].

³ G. Cohn, Svensk kem. Tidskr. **52**, 49 [1940].



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 digitized 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.

daß sowohl die Aktivierungsenergie wie die Mengenkonstante beim Überschreiten der Curie-Temperatur beide zunehmen. Mitunter wurde auch ein Bukkan solcher Kurven um das Curie-Intervall beobachtet, wie von Forestier⁴.

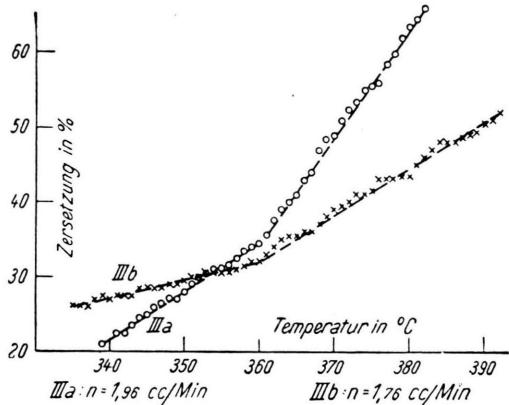


Abb. 1. Prozentualer Umsatz der Reaktion $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ über Ni als Funktion der Temperatur t °C unterhalb und oberhalb des Curiepunktes nach Hedvall, Hedin und Persson.

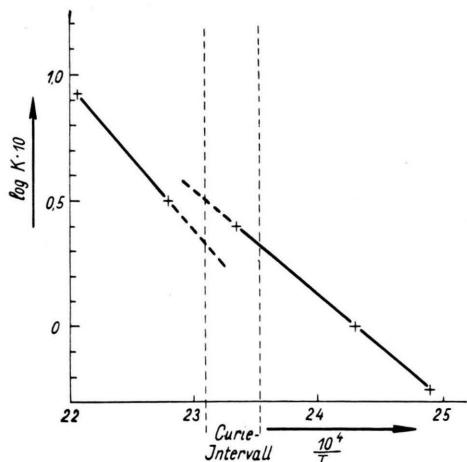


Abb. 2. Logarithmus des thermischen Zerfalls der Ameisensäure $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ als Funktion der reziproken absoluten Temperatur über Co/Pd unterhalb und oberhalb von dessen Curie-Punkt nach G. Cohn.

Die molekular- bzw. elektronentheoretische Deutung dieser Befunde steht noch aus, wie es bei der Komplexität der thermodynamischen und kinetischen Verhältnisse nicht verwunderlich ist. Um weiteres experimentelles Material für die Aufstel-

⁴ H. Forestier u. G. Nury, Colloque sur les réactions dans l'état solide Paris 1948, S. 164.

⁵ J. A. Hedvall, Einführung in die Festkörper-

lung einer Theorie zu gewinnen und dabei den von Hedvall⁵ als nur wahrscheinlich bezeichneten unmittelbaren Zusammenhang zwischen Aktivität und magnetischem Zustand zu sichern, haben wir vor 2 Jahren die nachstehend beschriebenen Versuche über den Einfluß äußerer Magnetfelder auf die katalytische Aktivität des ferromagnetischen Zustandes begonnen. Der von uns festgestellte „äußere magnetokatalytische Effekt“ besteht in einer deutlichen Erhöhung, oft sogar Vervielfachung der Konversionsgeschwindigkeit $p-\text{H}_2 \rightarrow o-\text{H}_2$ durch nur mäßig starke äußere Felder (einige 100 bis 1000 oersted) und der unmittelbare Zusammenhang zwischen Aktivität und magnetischem Zustand zeigt sich auch in einer mit der magnetischen symbatischen Verlaufenden Aktivitäts-Hysteresis.

II. Die magnetische Beeinflussung der Ortho-Para-Wasserstoff-Konversion an Nickelkatalysatoren

1. Durchführung der Versuche

a) Katalysator

Als Katalysator benutzten wir Kapillaren von 1 mm Weite und 0,1 mm Wandstärke (geometrische Katalysator-Oberfläche 31 cm^2 bei 1 m Länge), die uns die Firma G. Rau, Pforzheim, in entgegengesetzter Weise aus besonders reinem Ni angefertigt hatte. Während handelsübliches Reinnickel bei tiefen Temperaturen einen elektrischen Restwiderstand von 25–30% des Eispunktwiderstandes zu haben pflegt, zeigten diese Kapillaren nach der üblichen Temperierung einen Restwiderstand von 8%, was Verunreinigungen von höchstens einigen 0,01% entsprechen dürfte. Die innere Oberfläche der Kapillaren war von fast schwammiger Beschaffenheit, so daß die katalytisch wirksame Fläche auch aus diesem Grunde ein Vielfaches der scheinbaren geometrischen Fläche betragen dürfte.

Entscheidend für die Reproduzierbarkeit der Messungen ist natürlich die Vorbehandlung des Katalysators. Ähnlich wie Eucken⁶ fanden wir es als optimal, das Nickelrohr eine halbe Stunde im Luftstrom bei 480°C zu oxydieren, wobei wir die Luft durch Ausfrieren von Verunreinigungen, wie H_2O , CO_2 usw. befreiten. Anschließend wurde das Rohr zwei Stunden in einem kräftigen Strom von Bombenwasserstoff bei 270°C reduziert, der vor dem Eintritt in die Kapillare durch auf 90° abs. abgekühlte

chemie, Braunschweig 1952, Verlag Fr. Vieweg, S. 199.

⁶ A. Eucken, Z. Elektrochem. 53, 285 [1949]; d. Z. 54, 108 [1950].

Aktiv-Kohle wirksam nachgereinigt wurde. Nach dieser einmaligen Vorbehandlung wurde das Nickelrohr vor jedem neuen Versuch längere Zeit in so nachgereinigtem strömendem H_2 bei der Versuchstemperatur formiert.

Elektromagneten konnten auf langen Messingschienen zur Nickelspirale hin oder von dieser weggerollt werden.

Die Messung der Gasgeschwindigkeit erfolgte mit einem Strömungsmesser e. Zur Ermittlung der $p\text{-}H_2$ -Konzentration benutzten wir die Schleiermachersche

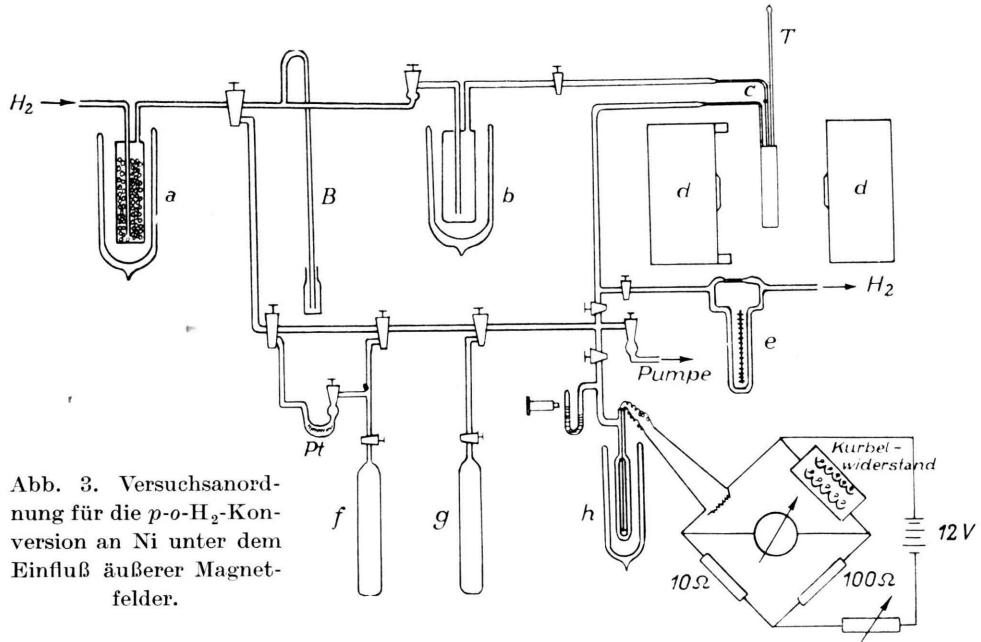


Abb. 3. Versuchsanordnung für die $p\text{-}o\text{-}H_2$ -Konversion an Ni unter dem Einfluß äußerer Magnetfelder.

b) Versuchsanordnung und Meßmethode

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 3 dargestellt. Aus einer Stahlflasche strömte H_2 in einen Kupferzylinder mit ausgeheizter Aktivkohle, die durch das umgebende Dewargefäß a mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde. Durch die Kohle wurde der Wasserstoff gereinigt und gleichzeitig aus dem ursprünglichen $n\text{-}H_2$ ($25\% p\text{-}H_2 + 75\% o\text{-}H_2$) ein an $p\text{-}H_2$ angereichertes Gemisch ($42,6\% p\text{-}H_2$) erzeugt. Über eine Ausfrierfalle b gelangte dann das Gemisch zum Katalysator c. Dieser hatte die Form einer Nickelrohr-Flachspirale von 1 m Länge und befand sich in einem Bad von strömendem Wasser oder Öl, das zwischen Zimmertemperatur und $120^\circ C$ durch einen Höppler-Thermostaten auf einige $0,01^\circ$ konstant gehalten wurde.

In dem ersten Versuchsaufbau konnte die Ni-Flachspirale in den Polspalt eines großen Boas-Elektromagneten d⁷ geschoben werden. Nachdem sich aber herausgestellt hatte, daß so hohe Feldstärken, wie 40 000 Oe gar nicht erforderlich sind und zudem die Remanenz dieses Magneten nach dem Ausschalten erheblich stört, verwendeten wir später den von einem von uns⁸ angegebenen Doppeltopfmagneten aus dem remanenzfreien Hyperm-O. Die beiden Töpfe dieses

Wärmeleitfähigkeits-Analyse nach Bonhoeffer und Harteck⁹. Das Volumen der Meßzelle betrug 35 cm^3 , der Meßdruck 40 Torr, als Temperaturbad diente flüssiger O_2 (h); der 0,01 mm starke Pt-Draht wurde auf 175° abs. aufgeheizt und sein Widerstand in einer Wheatstoneschen Brücke auf 0,01 Ohm genau, also bei ca. 170 Ohm Meßdraht-Widerstand mit weniger als 0,01% Fehler bestimmt. Der Meßdruck wurde an einem Hg-Manometer mit einer Ablese-Lupe auf $\pm 0,1$ Torr eingestellt. Die Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeits-Analyse konnte durch Eichung mit vorrätig gehaltenen 25- und 42,6-proz. $p\text{-}H_2$, f und g, auf einige $\pm 0,1\%$ der für die $p\text{-}H_2$ -Konversion zur Verfügung stehenden Konzentrationsspanne ($17,6\% p\text{-}H_2$ im Gemisch) gebracht werden.

Zu den Analysen wurde aus dem H_2 -Strom eine kleine Menge in die vorher ausgepumpte Meßzelle h eingelassen und der Druck mit einem Feinregulierhahn eingestellt. Zur Evakuierung diente eine rotierende Ölpumpe und Hg-Diffusionspumpe.

Um die Meßergebnisse unbedingt frei von irgendwelchen anderen Einflüssen zu halten, maßen wir stets erst ohne Magnetfeld bei konstanter Temperatur so lange, bis sich konstante Umsetzungsbeträge zeigten. Die Aktivitätserhöhung durch das hierauf eingeschal-

⁷ E. Justi u. H. Scheffers, Physik. Z. 38, 891 [1937].

⁸ E. Justi, Physik. Z. 45, 244 [1944].

⁹ K. Bonhoeffer u. P. Harteck, Z. physik. Chem., Abt. B 4, 113 [1929].

tete Magnetfeld konnte dann sicher auf dessen Einfluß allein zurückgeführt werden. Jede Messung wurde durch mindestens eine Kontrollmessung sichergestellt.

c) Meßergebnisse

Die gemessene Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der magnetischen Feldstärke ist für verschiedene Versuchsserien in den Abb. 4 und 5 dargestellt, wobei die Ordinate den Umsatz in Prozent der größtmöglichen Konzentrationsspanne angibt, also die *p*-H₂-Konzentration von 42,6%—25,0% gleich 100 setzt. Die drei Kurven im Diagramm der Abb. 4 sind an ein und demselben Katalysator bei derselben Temperatur $t = 72,8^\circ\text{C}$ und derselben Strömungsgeschwindigkeit von 30 cm³/min gemessen.

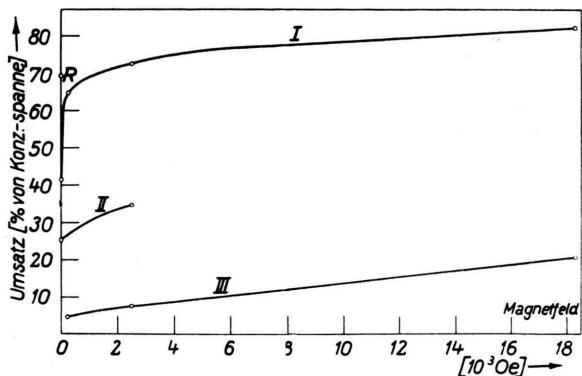


Abb. 4. Umsatz der *p*-o-H₂-Konversion in Ni-Kapillaren bei konstanter Temperatur $t = 72,8^\circ\text{C}$ und 30 cm³/min Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom angelegten äußeren Magnetfeld H_∞ [kOe].

Die verschiedenen Kurven I, II und III wurden in dieser zeitlichen Reihenfolge mit dazwischen durchgeführter Formierung aufgenommen, und die nachträglich interessanten verschiedenen Anfangsaktivitäten (d. h. für $H = 0$, bzw. = magnetisches Erdfeld von 0,2 Oe plus remanentes Feld des Elektromagneten) sind durch eine geringe, zunächst unbeabsichtigte Vergiftung des Katalysators zustande gekommen. Bei den ersten Versuchen fehlte nämlich noch der in Abb. 3 eingezeichnete Hahn zwischen b und dem Ni-Rohr, so daß nach Verdampfen des flüssigen O₂ aus b etwas Hg-Dampf zum Katalysator gelangten und diesen beeinflussen konnte.

Diese drei verschiedenen Kurven zeigen nun, daß der relative Einfluß des Magnetfeldes auf den Umsatz um so größer ist, je höher die Anfangsaktivität war. Speziell bei der größten Anfangsaktivität steigt der Umsatz schon bei kleinen Feldern ($H <$

500 Oe) so stark, daß schon das magnetische Erdfeld einen durchaus merklichen Einfluß auf die Aktivität des Ni ausüben kann. Mit steigender Feldstärke scheint dann der magnetokatalytische Effekt einer Sättigung zuzustreben, derart, daß z. B. für Kurve I der Umsatz durch ein Feld von 18000 Oe verdoppelt wird. Diese Zahlenangabe stellt insofern einen Minimalwert dar, als die Anfangsaktivität von 41,5% nicht exakt $H = 0$, sondern infolge der Remanenz des hierbei verwendeten Boas-Magneten einem Feld von ca. 8 Oe entspricht. Diese Unsicherheit wurde später durch Benutzung des oben erwähnten Doppeltopfmagneten vermieden, der aus dem remanenzarmen Hypern O gegossen war. Versuche, das dann noch störende Erdfeld

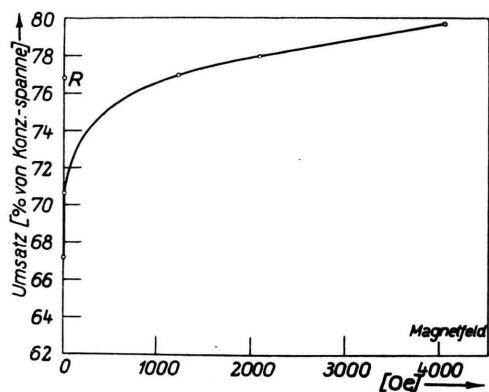


Abb. 5. Umsatz der *p*-o-H₂-Konversion in Ni-Kapillaren bei konstanter Temperatur $t = 105,2^\circ\text{C}$ und 360 cm³/min Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom angelegten äußeren Magnetfeld H_∞ [Oe].

durch Helmholtz-Spulen zu kompensieren, blieben praktisch erfolglos, weil dieses starken zeitlichen Schwankungen unterworfen war.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde das Diagramm der Abb. 5 gemessen, wobei eine Strömungsgeschwindigkeit von 360 cm³/min eingestellt wurde; wegen des unveränderten Volumens über dem Katalysator mußte die Temperatur erhöht werden (105,2°C), um trotz der 12-mal höheren Strömungsgeschwindigkeit ausreichende, gut meßbare Umsätze zu erhalten. Es handelt sich um dasselbe Ni-Rohr wie bei den Messungen nach Abb. 4, das vor Beginn der neuen Meßserie lediglich bei 105,2°C formiert wurde.

Wieder beobachtet man den zunächst beschleunigten, später linearen Anstieg des Umsatzes mit dem äußeren Feld H_∞ ; der Anfangsumsatz von 67,2% wird durch ein Feld von nur 5 Oe auf 70,6%,

durch das Höchstfeld von 4000 Oe weiter auf 79,8% gesteigert. Die Zunahme um 19% ist geringer als bei der niederen Versuchstemperatur, aber nach der minimalen Streuung der Meßpunkte experimentell gesichert.

Die Meßergebnisse der Abb. 4 und 5 enthalten aber noch einen weiteren Beweis für den unmittelbaren Zusammenhang zwischen magnetischem Zustand und Aktivität des Katalysators: sie zeigen eine ausgesprochen magnetokatalytische Remanenz. Wurde bei dem Versuch I der Abb. 4 das Höchstfeld von $H_\infty = 18300$ Oe abgeschaltet, so ging der Umsatz nicht vom Höchstwert 82% auf den Anfangsumsatz von 41,5% zurück, sondern auf den durch R bezeichneten Betrag 69%. Hierbei kann es sich nicht um die Hysteresis des Boas-Magneten handeln, denn diese müßte dann 1200 Oe betragen haben, während nur ca. 8 Oe direkt gemessen wurden. Diese 1200 Oe sind also einer Remanenz des Ni-Katalysators selbst zuzuschreiben; daß diese Remanenz bei der Formierung vor Messung der Kurven 2 bzw. 3 wieder verschwunden ist, wie die geringeren Anfangsumsätze zeigen, ist angesichts der geometrischen Form des Ni nicht verwunderlich.

Auch in der Versuchsreihe bei der höheren Temperatur tritt eine solche Remanenz auf; beim Abschalten des Höchstfeldes von 4000 Oe sinkt der höchste Umsatz nach Abb. 5 von 79,8% auf den Remanenz-Umsatz $R = 76,8\%$, entsprechend $H_\infty = 1140$ Oe. Diese Remanenz bei 105, 2°C stimmt mit $R = 1200$ Oe bei 72,8°C recht gut überein; mehr noch, entspricht der etwas geringere Wert nicht nur nach Vorzeichen, sondern sogar Betrag recht gut der Temperaturabhängigkeit der Remanenz des Ni nach Harrison¹⁰.

2. Kritik der Versuche

Wie schon das Auftreten eines remanenten magnetokatalytischen Effektes zeigt, ist die Darstellung des Umsatzes als Funktion des äußeren erregenden Feldes H_∞ nicht eindeutig; auch physikalisch ist sie insofern nicht sinnvoll, als ja die Feldstärke im Ni durch die ferromagnetische Feldverzerrung (Abb. 6) wenigstens bei niederen H_∞ vom äußeren Feld abweicht. Erst wenn es gelingt, den Umsatz als Funktion der an der katalysierenden Fläche maßgeblichen magnetischen Zustandsgröße darzustel-

len, besteht Aussicht auf Auffindung eines einfachen Zusammenhangs und theoretischen Verständnisses des Effektes.

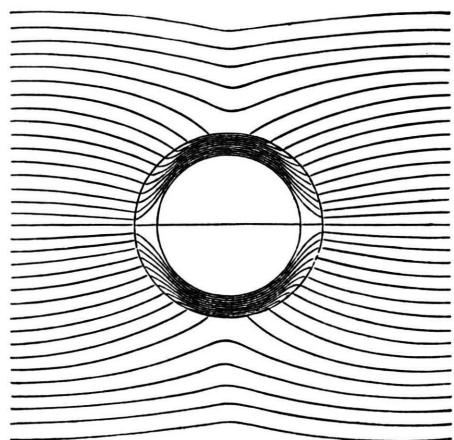


Abb. 6. Schirmwirkung eines ferromagnetischen Hohlzylinders. (Nach Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik IV/1, S. 367, Vieweg-Verlag Braunschweig 1932).

Dies sei im einzelnen an Hand der in Abb. 7 wiedergegebenen Magnetisierungskurve einer solchen Ni-Kapillare nachgewiesen, die magnetometrisch bei Zimmertemperatur gemessen wurde. Das Verhältnis Länge:Querschnitt beträgt 200, so daß der Entmagnetisierungsfaktor praktisch null ist und die Kurve nicht geschert zu werden brauchte,

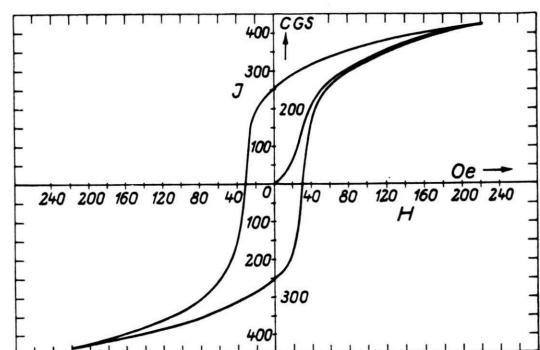


Abb. 7. Magnetisierungskurve einer Ni-Kapillare.

abgesehen von einer durch die Geometrie des Magnetometers bedingten Verminderung aller I -Werte um ca. 7%. Bei den magnetokatalytischen Versuchen dagegen wurde die Kapillare nicht längs, sondern quer magnetisiert und so gelangen wir zu der ganz flachen ungescharten Kurve der Abb. 8, in der wir den Entmagnetisierungsfaktor heuristisch

¹⁰ E. P. Harrison, Philos. Mag. (6) 8, 179 [1904].

zu $N = 2\pi$ angenommen haben. Die Koerzitivkraft bleibt unvermindert $H_{ko} = 31$ Oe, während die Remanenz $B_r = 4\pi I_r$ von 3180 auf weniger als 70 G fällt. Dieser Remanenzwert, der mit steigender Temperatur noch sinkt, ist größtenordnungsmäßig zu gering, um die remanente Magnetokatalyse (Punkte R in Abb. 4 und 5) zu erklären, denn diese entsprach ja einer äußeren Feldstärke $H_\infty = 1200$ Oe.

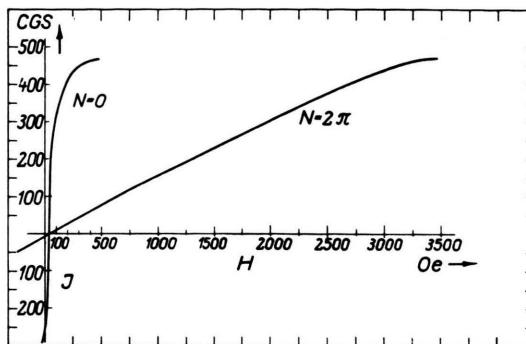


Abb. 8. Magnetisierungskurve einer Ni-Kapillare (links) mit ungescherter Kurve (rechts) für einen Entmagnetisierungsfaktor $N = 2\pi$.

Die Erklärung für diese Diskrepanz ist wohl darin zu suchen, daß man hier nicht die phänomenologischen makroskopischen Begriffe für die Zusammenhänge zwischen Feldstärke, Induktion, Entmagnetisierungsfaktor usw. benutzen darf, vielmehr die mikroskopische Struktur der katalytisch wirksamen Ni-Oberfläche mit ihren aktiven Zentren, Weißschen Bezirken, Bloch-Wänden, inhomogenen Magnetfeldern usw. in Betracht ziehen muß.

Hiervon abgesehen kann man einfachere Zusammenhänge, wenn überhaupt, so nur dann erwarten, wenn man die Geometrie des Katalysators und des erregenden äußeren Feldes derart wählt, daß das Ni möglichst *homogen* magnetisiert wird. Entsprechende Versuche, bei denen eine gestreckte Ni-Kapillare in der Achse einer Magnetisierungsspule erregt wird und gleichzeitig mit dem Umsatz die zugehörige Magnetisierung und Induktion im Ni ballistisch gemessen werden können, sind in Vorbereitung.

3. Vergleichsversuche an Ni/Fe-Katalysatoren

Um festzustellen, ob ein solcher äußerer magnetokatalytischer Effekt auch bei anderen ferromagnetischen Katalysatoren und anderen Reaktionen auftritt, wurden zunächst einige orientierende Messun-

gen mit Ni/Fe-Katalysatoren bei derselben $p\text{-}o\text{-H}_2$ -Konversion gemacht. Zunächst verwendeten wir einen durch Zersetzung eines Ni/Fe-Komplexes im Luftstrom und anschließende Reduktion im H_2 -Strom bei 400 bis 450°C gewonnenen Ni/Fe-Pulverkatalysator, der in zylindrische Pillen von 6 mm Ø und 3 mm Dicke gepreßt war. Während das Ni hierin metallisch vorlag, dürfte das Fe nur zum Teil reduziert gewesen sein. Die Pillen wurden in ein enges Glasrohr geschichtet, so daß der H_2 -Strom an ihnen einigermaßen definiert vorbeiströmen mußte.

Der Katalysator war derart aktiv, daß die Versuche zur Vermeidung vollständigen Umsatzes bei Zimmertemperatur ($17,2^\circ\text{C}$, Strömungsgeschwindigkeit = 16 cm³/min) vorgenommen werden mußten. Der Anfangsumsatz für $H_\infty = 0,3$ Oe beträgt 67,2%, wird durch ein Feld von nur 10 Oe auf 71,4% gesteigert, durch $H_\infty = 300$ Oe auf 75,0%, um dann bei einer weiteren Feldsteigerung auf 4500 Oe nur noch auf 76,0% zuzunehmen. Insgesamt ist also ein äußerer magnetokatalytischer Effekt von 13% zu verzeichnen. Auch bei diesem Versuch wurde eine magnetokatalytische Remanenz beobachtet, jedoch ist der R-Punkt in Abb. 9 nicht eingezeichnet, da er nicht durch wiederholte Messungen gesichert werden konnte.

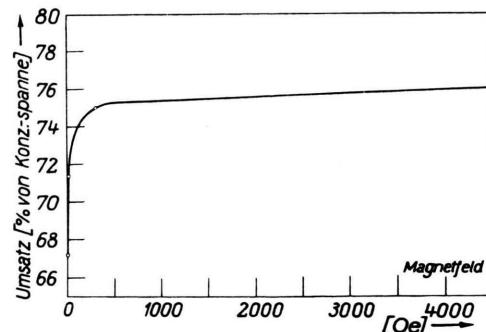


Abb. 9. Umsatz der $p\text{-}o\text{-H}_2$ -Konversion am Ni/Fe-Pulver-Katalysator bei konstanter Temperatur $t = 17,2^\circ\text{C}$ und 16 cm³/min Strömungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom angelegten äußeren Magnetfeld H_∞ [Oe].

Ähnliche Versuche wurden auch mit Ni-Fe-Legierungen vorgenommen, wie sie unter dem Namen „Thermoflux“ in Form von dünnen Blechen von der Vakumschmelze A.G., Hanau, hergestellt werden. Es standen uns solche Folien mit verschiedener Ni/Fe-Konzentration bzw. Curie-Temperaturen von 52–75°C zur Verfügung. Diese Experimente ver-

liefen aber insofern ergebnislos, als die Aktivität unterhalb der Curie-Temperatur zu gering war, um meßbare Umsätze zu erreichen.

4. Versuche mit anderen Reaktionen und Katalysatoren

a) N_2O - Zerfall, NH_3 -Zerfall und Äthylenhydrierung in Ni-Kapillaren

Unter Verwendung der gleichen Ni-Kapillaren und derselben, nur wenig abgeänderten Apparatur überprüften wir den N_2O - und NH_3 -Zerfall auf seine Verwendbarkeit für die Messung eines äußeren magnetokatalytischen Effektes.

Es zeigte sich, daß der N_2O -Zerfall wegen der während der Versuche zunehmenden Oxydation des Ni in verschiedenen Meßreihen nicht so genau reproduziert werden konnte, wie es unsere Versuche erforderten und wie es bei der *p-o-H₂*-Konversion nach Abb. 4 und 5 erreicht werden konnte. Auch die Versuche mit dem NH_3 -Zerfall verliefen insofern ergebnislos, als dieser trotz Vergrößerung der Ni-Oberfläche durch 5 m Kapillarenlänge erst oberhalb von 400°C, also erst über der Curie-Temperatur des Ni, genügend große und meßbare Umsätze erreichte.

Auch die Äthylen-Hydrierung in Ni-Kapillaren ergab keine unseren Ansprüchen genügenden reproduzierbaren Umsatzwerte. Die Katalysator-Oberfläche zeigte nach einigen Hydrierungen deutlich Ablagerungen von Sekundär-Produkten.

b) Hydrierung von Allylalkohol und Aceton in flüssiger Phase an Ni-Pulver

Außerdem haben wir auch einige orientierende Versuche über die Existenz eines äußeren magnetokatalytischen Effektes bei Reaktionen in flüssiger Phase angestellt. Hierzu untersuchten wir die Hydrierung von Allylalkohol und von Aceton in einem Autoklaven aus unmagnetischem Stahl bei 150°C und 100 Atm H_2 -Druck. Als Katalysator verwendeten wir aus Nickelformiat hergestelltes Ni-Pulver. Es gelang aber nicht, das äußere Magnetfeld durch Solenoide oder Helmholtz-Spulen so homogen zu erzeugen, daß nicht auf das Ni-Pulver ponderomotorische Kräfte ausgeübt wurden. Kontrollversuche zeigten, daß das Ni-Pulver nicht am Boden des horizontal gelagerten zylindrischen Autoklaven liegen blieb, sondern an die Seiten bewegt wurde.

Insofern sind die beobachteten Umsatzänderungen nicht eindeutig dem Einfluß des äußeren Magnetfeldes zuzuschreiben.

Wir haben deshalb versucht, einen anderen Weg zu gehen, indem wir den Ni-Katalysator aus dem Nickelformiat einmal im Erdfeld bzw. im möglichst feldfreien Raum von Helmholtz-Spulen herstellten, ein anderes Mal in einem Feld von 9300 Oe. Die Versuche mit derart verschiedenen vorbehandelten Ni-Pulvern zeigten aber keinen Aktivitätsunterschied, der auf eine remanente Magnetisierung wie bei den Versuchen nach Abb. 4 und 5 schließen ließe. Der Grund hierfür ist verständlich. Er liegt in der geringen Größe der Ni-Teilchen ($< 1\mu$), die nach den bekannten Untersuchungen von Néel¹¹ und Kittel¹² unabhängig vom äußeren Feld stets bis zur Sättigung magnetisiert sind, wenn sie nur einen einzigen Weißschen Bezirk enthalten. Erst Teilchen, die eine Vielzahl von in verschiedenen Richtungen magnetisierten Bereichen enthalten, können durch Wandverschiebungs- und Umklapp-Prozesse ein von H_∞ abhängiges magnetisches Moment wie z. B. nach Abb. 7 zeigen.

5. Diskussion

Zunächst ist zu sichern, daß die beobachteten Umsatzerhöhungen nach Abb. 4 und 5 ausschließlich oder wenigstens teilweise dem angelegten äußeren Magnetfeld zuzuschreiben sind, also nicht etwa durch eine im Verlauf der Zeit auch ohne Magnetfeld eintretende langsame Aktivitätsverbesserung vorgetäuscht sind. Eine solche Täuschung wäre insofern möglich, als diese Kurven mit zeitlich steigenden Magnetfeldern H_∞ gemessen wurden. Indessen zeigt schon das Auftreten der Remanenzumsätze R , die geringer als die vorhergehenden Maximalumsätze sind, daß der beobachtete Effekt zumindest teilweise reell ist.

Außerdem haben wir Kontrollversuche für $H_\infty = 0$ über mehrere Tage angestellt, die für verschiedene Ni-Kapillaren in verschiedenen Zuständen zeitliche Aktivitätsänderungen bis zu 50% ergaben; insbesondere sank die Aktivität erst in mehreren Stunden auf einen niedrigeren Grenzwert hinab, wenn die Meßtemperatur gesenkt wurde. Katalysatoren, die so starke zeitliche Aktivitätsänderungen aufwiesen, daß durch diese Fluktuationen der gesuchte magnetische Effekt überdeckt werden

¹¹ L. Néel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **224**, 1488 [1947]; ebd. **224**, 1550 [1947].

¹² C. Kittel, Physic. Rev. **70**, 965 [1946]; Rev. mod. Physics **21**, 541 [1949].

konnte, haben wir für die endgültigen Messungen ausgeschieden.

Die Abb. 10 gibt ein Beispiel der zeitlichen Änderung des Umsatzes während der Messungen des magnetokatalytischen Effektes, die in Abb. 4 wiedergegeben waren. Man erkennt, daß der Umsatz zunächst bei $H_\infty = 8$ Oe in mehreren Stunden nur um einige Prozent steigt und dann bei der höheren Feldstärke von 2500 Oe innerhalb der Fehlergrenzen über ca. 1 h unveränderlich bleibt. In diesem Diagramm sind ganz oben und ganz unten auch die Eichkurven eingetragen, die mit den unter II, 1 b erwähnten H_2 -Proben von 25% bzw. 42,6% *p*- H_2 -Gehalt gemessen wurden. So ist zumindest für diese Meßreihe gesichert, daß die beobachtete Umsatz erhöhung tatsächlich praktisch ausschließlich auf den Einfluß des Magnetfeldes zurückzuführen ist.

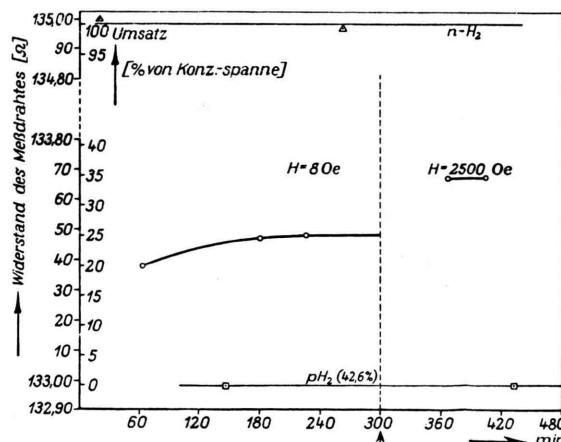


Abb. 10. Umsatz der *p*-*o*- H_2 -Konversion in Ni-Kapillaren nach Abb. 4, Kurve II in Abhängigkeit von der Zeit.

Zur Deutung des Effektes haben wir zunächst angenommen, daß er ganz oder wenigstens teilweise Gleichgewichtscharakter hat, also wenigstens grundsätzlich thermodynamisch berechenbar sei. Die Aufgabe bestände darin, über die chemischen Potentiale, die sich als Differentialquotienten der freien Enthalpie nach den Konzentrationen ergeben, das Adsorptionsgleichgewicht zu berechnen¹³.

¹³ A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik II/1, Akad. Verlagsges. Leipzig 1943, S. 66 ff.

¹⁴ A. Van Itterbeek, P. Mariëns u. J. Verpoorten, Nature [London] **155**, 668 [1945].

¹⁵ R. Suhrmann, Z. Elektrochem. **56**, 351 [1952];

Da eine quantitative Durchführung unmöglich ist, haben wir wenigstens die durch das Magnetfeld verursachte Entropie-Abnahme berechnet und in der Größenordnung von einigen 0,001 % festgestellt; danach ist die entsprechende Zunahme der freien Enthalpie bzw. Energie zu gering, um die gefundenen Effekte thermodynamisch klären zu können. Wir haben auch einige informatorische Versuche über die mögliche Beeinflussung des Adsorptionsgleichgewichtes von H_2 an Ni bei genügend niedrigen Drucken (einige 0,001 Torr) durchgeführt, die keinen meßbaren Effekt zeigten. Dies ist um so bemerkenswerter, als van Itterbeek und Mitarbb.¹⁴ einen deutlichen Knick der Adsorptionsisobaren über der Temperatur im Curie-Intervall bei $H_\infty = 0$ feststellten.

Suhrmann und Mitarbeiter¹⁵ haben die Adsorption von N_2O an Ni experimentell durch den äußeren Photoeffekt dieser Schichten untersucht und festgestellt, daß es sich um eine Einpunkt-Adsorption des unsymmetrischen N_2O -Moleküls handelt, bei der das O-Atom auf dem Ni aufsitzt, sein Elektronenoktett aus dem Ni auffüllt und dadurch seine Verbindung zu den N-Atomen schwächt, wodurch die Dissoziation erleichtert wird. Erwägt man nun, daß nach theoretischen Überlegungen die Elektronenaustrittsarbeit aus Ni im ferromagnetischen Gebiet kleiner sein muß als im paramagnetischen, wie es durch die Messungen von Cardwell¹⁶ bestätigt wird (5,05 gegen 5,20 eV), so versteht man, wieso nach den Messungen von Hedvall und Mitarbb. (Abb. 1) die Aktivierungsenergie des N_2O -Zerfallen über Ni im ferromagnetischen Zustand kleiner als im paramagnetischen ist und der oberhalb des Curie-Punktes höhere Umsatz auf eine vergrößerte Mengenkonstante im Einklang mit den Feststellungen von Cohn (Abb. 2) zurückzuführen ist¹⁷. Für die hier untersuchte *p*-*o*- H_2 -Konversion kann aber die Austrittsarbeit kaum diese Rolle spielen, weil bei dieser Umwandlung keine Elektronen aus dem Ni entnommen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Einfluß eines äußeren Magnetfeldes auf chemische Reaktionen über ferromagnetischen Katalysatoren zwar bei der *o*-*p*- H_2 -Konversion über Ni mit Sicher-

R. Suhrmann u. K. Schulz, Naturwissenschaften **40**, 139 [1953].

¹⁶ A. B. Cardwell, Physic. Rev. **76**, 125 [1949].

¹⁷ E. Justi, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von G. M. Schwab auf dem Festkörper-Reaktivitäts-Kongreß, Göteborg 1952.

heit experimentell festgestellt ist, daß aber die Existenz eines solchen äußeren magnetokatalytischen Effektes für gewöhnliche chemische Reaktionen in gasförmiger und erst recht flüssiger Phase weder positiv noch negativ bewiesen ist. Jedenfalls spricht die Auffindung eines solchen äußeren magnetokatalytischen Effektes ausdrücklich für die Auffassung Hedvalls⁵, daß der von ihm entdeckte „innere“ magnetokatalytische Effekt primär vom magnetischen Zustand der Festkörper abhängt.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, den Herren Kollegen R. Becker-Göttingen, W. Döring-Gießen,

H. P. A. Groll-Göteborg, J. A. Hedvall-Göteborg, M. Kersten-Hanau, M. Kohler-Braunschweig und R. Ochsenfeld-Braunschweig für anregende Diskussionen zu danken. Herrn H. P. A. Groll danken wir für die Herstellung geeigneter Katalysatoren und für experimentelle Ratschläge, den Herrn H. v. Klitzing und R. Ochsenfeld für die Messung der Magnetisierungskurven. Besonderen Dank schulden wir schließlich dem Direktor der Svenska Oljeslageri AB, Göteborg, Herrn H. E. Helmersson für die finanzielle Unterstützung, durch die diese Untersuchungen ermöglicht wurden; der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Leihgaben an Meßinstrumenten.

Zur Thermodynamik von Flüssigkeitsmischungen verschiedener Molekülgröße

Mischungswärmen des Systems Benzol — Diphenyl

Von G. KORTÜM, G. DREESEN und H.-J. FREIER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. 8a, 546—555 [1953]; eingegangen am 6. August 1953)

Es werden die integralen Mischungswärmen des Systems Benzol-Diphenyl bei 71,6° C über den ganzen Molenbruch gemessen; sie lassen sich durch die einkonstantige Gleichung für reguläre Mischungen innerhalb der Meßgenauigkeit wiedergeben. Mit Hilfe der daraus berechneten differentiellen Mischungswärmen und der aus neueren Messungen anderer Autoren entnommenen Aktivitätskoeffizienten des Benzols werden die differentiellen Zusatz-Mischungsentropien des Benzols ermittelt und mit den aus der Theorie der athermischen Mischungen berechneten Werten verglichen. Zwischen Experiment und Theorie bestehen beträchtliche Diskrepanzen, wie auch schon aus der Temperaturabhängigkeit der Mischungsenthalpien hervorgeht. Als mögliche Deutungen für diese Abweichungen werden die bei höheren Temperaturen zunehmenden Diskontinuitäten des Flüssigkeitsgitters und die ebenfalls temperaturabhängigen Orientierungseffekte in den reinen Flüssigkeiten diskutiert. Die Methodik kalorimetrischer Präzisionsmessungen bei höheren Temperaturen wird ausführlich beschrieben.

1. Problemstellung

Mischungen, bei denen sich die Komponenten ohne Enthalpieänderung mischen, bezeichnet man als *athermisch*. Für die thermodynamischen Mischungseffekte (bezogen auf ein Mol Mischung) gilt danach

$$\Delta \bar{H} = 0, \Delta \bar{G} = -T \Delta \bar{S}. \quad (1)$$

Unterscheiden sich die Komponenten einer solchen Mischung merklich in der Größe oder der Form der Moleküle, so ist zu erwarten, worauf zuerst Guggenheim¹ hingewiesen hat, daß die Mischungs-

entropie vom Idealwert abweicht, so daß nach (1) auch Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auftreten müssen. In der Folgezeit haben dann zahlreiche Autoren² versucht, die Mischungseffekte $\Delta \bar{S}$ und $\Delta \bar{G}$ für Moleküle verschiedener Größe auf statistisch-mechanischem Wege zu berechnen. Die Mehrzahl dieser statistischen Theorien beruht auf dem Quasi-Gittermodell der Flüssigkeiten. Jedes Molekül besetzt je nach seiner Größe einen oder mehrere Plätze des Gitters, wobei sich dieses zwar nur über kleine Bereiche erstrecken soll, aber doch als genügend ausgedehnt angesehen wird, daß man

¹ E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **33**, 151 [1937].

² Ausführliche Literaturangaben z. B. bei J. H. Hildebrand u. R. L. Scott, Solubility of Nonelectrolytes, 3. Aufl. Reinhold Publishing Corporation, New

York 1950; E. A. Guggenheim, Mixtures, University Press Oxford 1952; G. Kortüm u. H. Buchholz-Meisenheimer, Destillation u. Extraktion von Flüssigkeiten, Springer-Verlag, Heidelberg 1952.