

in guter Übereinstimmung mit dem von uns aus den Unterkühlungsmessungen an Wasser gewonnenen Wert von $0,2 \text{ erg/cm}^2 \text{ grad}$.

In Tab. I sind die nach den erwähnten Methoden erhaltenen Werte der spezifischen Grenzflächenenergie zwischen Eis und Wasser für den Temperaturbereich von 0° bis -40°C zusammengestellt: Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, liegen die von uns gemessenen Werte von σ_{12} innerhalb der Fehlergrenzen sowohl der auf Grund der H-Brückenergie berechneten und korrigierten als auch des experimentell bestimmten Wertes von Kubelka und Prokscha.

Nach den Rechnungen von Bradley³³, Benson und Shuttleworth³⁴ ist bei der vorliegenden Keimgröße von etwa fünf Molekülradien mit einer Abnahme der Grenzflächenenergie um 10 bis

15% zu rechnen. Rechnungen anderer Autoren ergeben geringere Korrekturen. Da der Fehler der theoretisch ermittelten σ_{12} -Werte mindestens auch 10% beträgt, ist der Einfluß der Keimgröße nicht feststellbar.

Die relativ gute Übereinstimmung der σ_{12} -Werte ist sowohl ein Beweis dafür, daß es sich bei unseren Unterkühlungsversuchen tatsächlich um eine homogene Eiskeimbildung handelt, als auch dafür, daß die Volmerschen Keimbildungsvorstellungen quantitativ auf den Phasenübergang Schmelze-Kristall anwendbar sind. Unterkühlungsmessungen dieser Art scheinen demnach die genaueste Methode zur Messung der spezifischen freien Grenzflächenenergie zwischen Kristallen und ihren Schmelzen zu sein.

³³ R. S. Bradley, Trans. Faraday Soc. **36**, 392 [1940].

³⁴ G. C. Benson u. R. Shuttleworth, J. Chem. Phys. **19**, 130 [1951].

Der magnetokatalytische Effekt der Ortho-Para-Wasserstoff-Konversion an Nickelkatalysatoren

Von GERHARD VIETH

Aus dem Institut für Technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **10a**, 330—339 [1955]; eingegangen am 21. Februar 1955)

In a preceding paper Justi and Vieth investigated the influence of external magnetic fields upon the catalytic activity of ferromagnetic substances. The reaction $p\text{-H}_2 \rightarrow n\text{-H}_2$ was chosen for this study because it cannot lead to secondary chemical products which might be deposited upon the catalyst, thereby altering its surface. In spite of this elimination of systematic experimental errors a considerable margin of errors still persisted owing to seemingly uncontrollable temporal fluctuations of the activity of the catalyst caused by the necessary interruptions of the gas stream. These fluctuations may, in the relatively long time intervals lapsing between consecutive withdrawals of samples for static analysis, simulate spurious systematic effects. Therefore the thermal method for measuring and registering the concentrations of *p*- and *o*-hydrogen was further developed thus that the values are measured and registered in so short time intervals that a practically continuous curve is obtained which no longer needs any arbitrary interpolation. The increase of accuracy thus achieved was used in the first instance for a renewed study of the Hedvall effects, i. e. the alterations of the activity of nickel in the Curie interval.

The diagrams obtained show with great certainty that the activation energy and the frequency factor of the *p*-*n*-H₂-conversion are smaller above than below the Curie temperature of nickel. This result is in line with the known behaviour of the adsorption of hydrogen in the transition from para- to ferromagnetism. When studying other reactions, e. g. decomposition of N₂O and formic acid, Hedvall et al. have observed an increase of the activation energy and of the temperature coefficient when transgressing the Curie temperature. This difference between their and our findings is nevertheless quite in line with Hedvall's perception of the basic changes in the catalyst underlying the phenomena observed and becomes understandable if the results of Suhrmann and Sachtler are considered, who show that alterations of the energy of electron emission may have widely differing effects upon the activation of reactions with electronegative and electropositive adsorbates respectively.



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.

I. Problemstellung

Der von Hedvall¹ entdeckte magnetokatalytische Effekt besteht bekanntlich in Anomalien der katalytischen Aktivität ferromagnetischer Katalysatoren beim Durchschreiten des Curie-Intervalls. Hauptsächlich zeigen sich zwei anscheinend wesentlich voneinander verschiedene Anomalien. Schwab² bezeichnet als Hedvall-Effekt I. Art das Auftreten einer zusätzlichen Aktivität in der Umgebung der Curie-Temperatur^{3, 4, 5}. Der Hedvall-Effekt II. Art ist die Änderung der Aktivierungsenergie beim Durchschreiten des Curie-Intervalls^{6, 7}.

Den von Hedvall⁸ vermuteten unmittelbaren Zusammenhang zwischen katalytischer Aktivität und magnetischem Zustand konnten Justi und Vieth⁹ durch die Untersuchung des Einflusses äußerer Magnetfelder auf die *p*-*o*-H₂-Konversion an Nickel bestätigen. Der von ihnen gefundene „äußere magnetokatalytische Effekt“ besteht in einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch ein äußeres Magnetfeld. Schwab und Goetzeler⁴ fanden bei der Ameisensäure-Dehydrierung an Ni in Feldern bis zu 3000 Oe keinen äußeren Effekt.

Von besonderem Interesse mußte in diesem Stadium der Forschung die Kenntnis des inneren (Hedvall-) wie des äußeren magnetokatalytischen Effektes bei ein und derselben Reaktion sein. Die meisten der für die Untersuchung des Hedvall-Effektes bisher verwendeten Reaktionen erwiesen sich jedoch als wenig geeignet zur Messung des Magnetfeldeinflusses⁹. Deshalb wurde der Hedvall-Effekt der *p*-*o*-H₂-Konversion an Ni, für die der Magnetfeldeinfluß bekannt ist, untersucht. Es zeigte sich ein Hedvall-Effekt II. Art. Während die Aktivierungsenergie bei den von Hedvall und Mitarbeitern verwandten Reaktionen oberhalb des Curie-Punktes größer war als unterhalb dieser Temperatur, wird sie für die *p*-*o*-H₂-Konversion an Ni beim Überschreiten der Curie-Temperatur klei-

ner. Ebenso verhält sich der Frequenzfaktor. Der Hedvall-Effekt I. Art wurde bei der *p*-*o*-H₂-Konversion nicht festgestellt.

II. Der magnetokatalytische Effekt der Ortho-Para-Wasserstoffkonversion an reinem Nickel

1. Durchführung der Versuche

a) Katalysatoren

Als Katalysatoren wurden wieder die schon früher benutzten Kapillaren aus sehr reinem Nickel verwendet⁹, die anfangs auch wie früher vorbehandelt wurden. Kontrollversuche in der unten beschriebenen neuen Versuchsanordnung gestatteten jedoch, die Reduktion des Katalysators messend zu verfolgen. Hierbei zeigte es sich, daß die Aktivität des Nickeloxids für die *p*-*o*-H₂-Umwandlung schon nach kurzzeitiger Oxydation bei 300°C wesentlich über der des reinen Nickels liegt. Die Reduktion wurde als beendet angesehen, wenn der *p*-H₂-Umsatz bei konstanter Temperatur einen konstanten Wert erreichte (vgl. Abb. 2). Zwischen Nickeloberflächen, die durch Reduktion unterhalb und oberhalb 300°C an demselben Katalysatorstück hergestellt worden waren¹⁰, konnte keine unterschiedliche Aktivität festgestellt werden; deshalb wurde der Katalysator in der Folgezeit immer bei 400°C reduziert.

b) Versuchsanordnung und Meßmethode

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. Ein H₂-Gemisch mit 42,6% *p*-H₂ wurde an der Aktivkohle a bei 90°K erzeugt. Das Katalysatorrohr c von ca. 45 cm Länge war mit den Enden in die passend ausgezogenen Glasrohre der Apparatur geschoben und mit weißem Siegellack vakuumdicht eingekittet.

Zur Messung der *p*-*o*-H₂-Konversion am Curie-Punkt des Nickels (360°C) mußten die Versuchsbedingungen so gewählt werden, daß die prozentualen Umsätze unter und über dieser Temperatur noch hinreichend genau meßbare Werte annahmen. Wie schon aus den Versuchsbedingungen bei der Untersuchung des äußeren magnetokatalytischen Effektes zu folgern war,

¹ J. A. Hedvall, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **41**, 445 [1935]. Zusammenfassung der Arbeiten von J. A. Hedvall und Mitarb.: J. A. Hedvall, Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Barth, Leipzig 1938.

² G.-M. Schwab, Vortrag auf dem Festkörper-Reaktivitäts-Kongreß, Göteborg 1952.

³ J. A. Hedvall u. F. Sandford, Z. phys. Chem. B **29**, 455 [1935].

⁴ G.-M. Schwab u. H. Goetzeler, Z. phys. Chem. N. F. **2**, 1 [1954].

⁵ H. Forestier u. G. Nury, Colloque sur les réactions dans l'état solide. Paris, octobre 1948, S. 164.

⁶ J. A. Hedvall, R. Hedin u. O. Persson, Z. phys. Chem. (B) **27**, 196 [1934].

⁷ G. Cohn, Svensk. kem. Tidskr. **52**, 49 [1940].

⁸ J. A. Hedvall, Einführung in die Festkörperchemie, Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1952, S. 200.

⁹ E. Justi u. G. Vieth, Z. Naturforsch. **8a**, 538 [1953].

¹⁰ A. Eucken, Z. Elektrochem. **53**, 285 [1949]; **54**, 108 [1950].

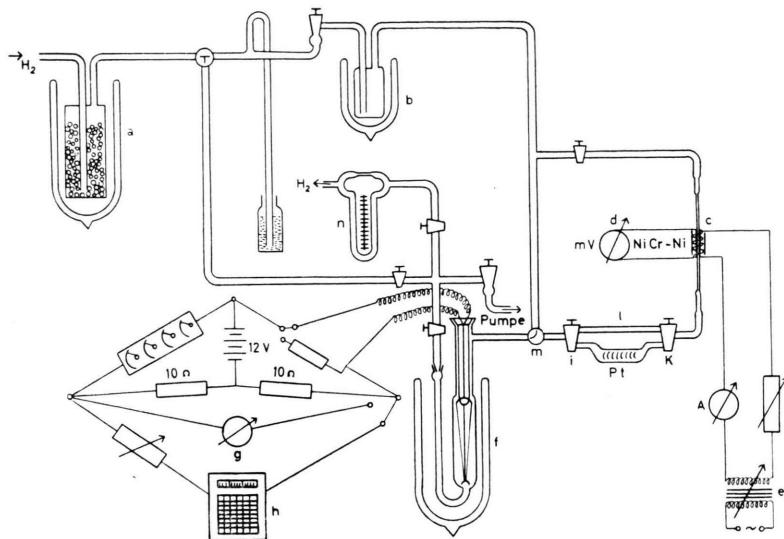


Abb. 1. Versuchsanordnung für die p - o -H₂-Konversion an Ni im Bereich der Curie-Temperatur.

kann dies durch Verminderung der Verweilzeit des Wasserstoffes im Katalysatorrohr erreicht werden. Da der Vergrößerung der Strömungsgeschwindigkeit meßtechnische Gründe (z. B. ein zu großer Strömungswiderstand der Kapillaren) entgegenstanden, blieb als einzige Möglichkeit die Verkürzung der wirksamen Katalysatorlänge. Dazu wurde in der Mitte des eingesiegelten Katalysatorrohres ein Stück von nur 10 bis 15 mm Länge mit einem Heizmantel umgeben. Dieser bestand aus zwei Schichten Wasserglas-Talkum, zwischen denen sich eine Heizwicklung aus 0,2 mm starkem Isabellin-Draht befand. Wegen des großen Temperaturkoeffizienten der p - c - H_2 -Konversion im untersuchten Temperaturbereich beteiligten sich die dem Heizmantel benachbarten Bereiche des Katalysatorrohres nicht am katalytischen Umsatz.

Zur Temperaturmessung wurde vor dem Aufbringen des Heizmantels ein NiCr-Ni-Thermoelement (Drahtstärke 0,2 mm) in der Mitte des wirksamen Katalysatorstückes so befestigt, daß es in gutem thermischen Kontakt mit dem Nickelrohr stand. Der durch die Heizwicklung fließende Wechselstrom wurde durch einen Transistor e und Vorwiderstände so geregelt, daß die Temperaturen auf $\pm 1^\circ$ genau eingestellt werden konnten.

Aus dem Katalysatorrohr gelangte der Wasserstoff in den zur Konzentrationsmessung bestimmten Teil der Apparatur. Zur Ermittlung der $p\text{-H}_2$ -Konzentration diente die Schleiermachsche Wärmeleitfähigkeitsanalyse nach Bonhoeffer und Harteck¹¹ in abgeänderter Form. Um eine kontinuierliche Untersuchung der Katalyse zu ermöglichen, wurde eine Durchflußzelle f benutzt (Bad mit flüssigem Sauerstoff; Messung bei Atmosphärendruck; Gasdurchfluß bis zu 200 cm^3).

pro min; 0,01 mm starker und 200 mm langer Platinmeßdraht; Widerstandsmessung in einer Wheatstone'schen Brücke). Als Maß für die *p*-H₂-Konzentration diente der Brückenstrom. An Stelle des Multiflex-Galvanometers *g* konnte nach Abgleich der Brücke mit *n*-H₂ ein Sechsfarben-Punktschreiber *h* eingeschaltet werden. Dieser wurde mit Hilfe eines Vorwiderstandes so eingestellt, daß ein durch die Meßzelle strömendes Wasserstoffgemisch mit 42,6% *p*-H₂ Vollausschlag ergab. An der 100°-Teilung des Schreibers und des Papierstreifens war somit direkt der Umsatz von *p*-H₂ in *o*-H₂ in % der für die *p*-H₂-Konversion zur Verfügung stehenden Konzentrationsspanne (17,6% *p*-H₂ im Gemisch) abzulesen (Punktabstand: 20 sec; Papiervorschub: 2 mm/min; vgl. Abb. 2).

Zur Einstellung der Wheatstone-schen Brücke mit Normal-Wasser-stoff wurde der vom Katalysator kommende H_2 über Pt-Asbest geleitet. Bei der Umsatzmessung strömte das Gemisch durch das die beiden Hähne i und k verbindende obere Kapillarstück l. Die Eichung mit 42,6-proz. $p\text{-}H_2$ wurde nur vor Beginn und nach Beendigung der katalytischen Messungen vorgenommen, weil dazu eine Strömungsunterbrechung im Katalysator notwendig war (vgl. Abschn. II. 2. b).

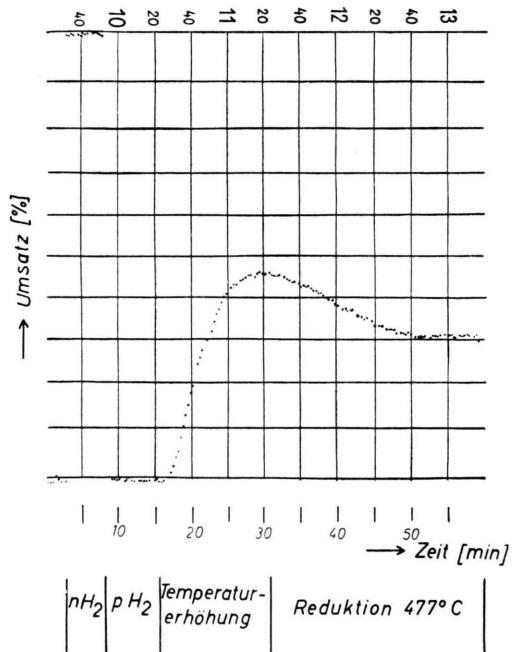


Abb. 2. Registrierstreifenprobe mit zeitlichem Verlauf einer Reduktion der Ni-Kapillare.

Das sekundlich durchfließende Gasvolumen wurde durch ein empfindliches Nadelventil genau eingestellt und mit dem Strömungsmesser gemessen. Der Meßdraht-Widerstand hing nur wenig vom Durchfluß ab, wie Kurve b in Abb. 3 zeigt, so daß kleine Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit ohne Einfluß auf die Konzentrationsmessung blieben. Die Kurve b der Abb. 3 beweist außerdem auch, daß die *p*-*o*-H₂-Konversion an der Aktivkohle im Bereich der verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten von diesen praktisch nicht beeinflußt wird.

Die *p*-H₂-Konversion wurde nach Einstellung einer neuen Versuchsbedingung bei konstanter Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit stets so lange gemessen, bis sich die *p*-H₂-Konzentration nicht mehr merklich änderte. Der Verlauf einer Änderung der Versuchsbedingungen ließ sich auf dem Registrierpapier gut verfolgen. Die Verzögerungszeit zwischen der Einstellung einer neuen Versuchsbedingung und ihrer Anzeige lag je nach Strömungsgeschwindigkeit nur zwischen einer und einigen Minuten.

c) Meßergebnisse

a) Die Reaktionsordnung der *p*-*o*-H₂-Konversion an Nickel bei Atmosphärendruck

Fast alle von anderen Autoren bisher mit der *p*-*o*-H₂-Konversion durchgeführten Untersuchungen wurden bei niedrigen Drucken unternommen und ergaben meist eine scheinbare 1. Ordnung der Reaktion. Verschiedentlich fand man auch eine gebrochene Ordnung zwischen 0 und 1.

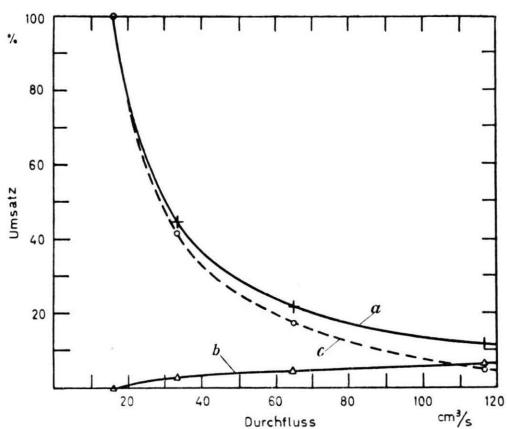


Abb. 3. Umsatz der *p*-*o*-H₂-Konversion in Abhängigkeit vom Durchfluß. Kurve a: + Meßwerte der Konzentration, $t = 55,5^\circ\text{C}$; Kurve b: Δ Strömungsabhängigkeit des Meßdraht-Widerstandes; Kurve c: \circ Wahre Abhängigkeit des Umsatzes.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Reaktionsordnung für den gewählten Reaktionsdruck von ca. 760 Torr gesondert bestimmt. Dies geschah bei $55,5^\circ\text{C}$ in einem 1 m langen Katalysatorrohr durch

Variation der Strömungsgeschwindigkeit und damit der Verweilzeit τ des Substrats. Abb. 3 zeigt die gemessenen Konzentrationswerte (a), die, mit der gemessenen Abhängigkeit des Pt-Meßdraht-Widerstandes von der Strömungsgeschwindigkeit (b) korrigiert, die wahre Abhängigkeit des Umsatzes (c) ergeben. Der für die Umwandlung zur Zeit τ noch zur Verfügung stehende Konzentrationsanteil des *p*-H₂ hängt fast linear von der Verweilzeit τ ab (Abb. 4). Das heißt, daß der Exponent

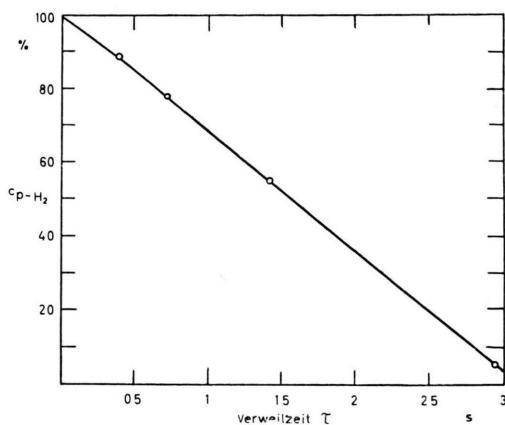


Abb. 4. Abhängigkeit der Überschußkonzentration des *p*-H₂ (17,6% im Gemisch = 100% gesetzt) von der Verweilzeit.

der allgemeinen Gleichung $-\frac{dc_{p\text{-H}_2}}{dt} = k c_{p\text{-H}_2}^n$, der die Reaktionsordnung angibt, $n \approx 0$ ist. Das hier gefundene Ergebnis bestätigt die von Eley und Rideal¹² geäußerte Vermutung, daß die *p*-*o*-H₂-Konversion bei hohen Drucken von nullter Ordnung sein dürfte. Zu beachten ist allerdings, daß die Reaktionsordnung hier nur in einem sehr kleinen Intervall der Verweilzeit gemessen worden ist und für größere Intervalle eine etwas höhere Ordnung wahrscheinlicher ist.

β) Die Temperaturabhängigkeit der *p*-*o*-H₂-Konversion an Nickel in der Umgebung des Curie-Intervalls von Nickel

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante nullter Ordnung wurde aus $\frac{dc}{dt} = k = \frac{\Delta c}{\tau}$ berechnet. Dabei ist die Abnahme der *p*-H₂-Konzentration Δc gleich dem gemessenen Umsatz und die Verweilzeit τ annähernd konstant gleich $2,35 \cdot 10^{-3}$ s pro cm Katalysatorlänge. Somit wird

¹² D. D. Eley u. E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., Lond. A 178, 429 [1941].

$$\ln k = 2,3 (\log U - \log \tau)^*.$$

$\ln k$ ist in den Abb. 5, 6 und 7 für verschiedene Meßreihen über der reziproken absoluten Temperatur aufgetragen. Da immer wenigstens drei, meistens aber mehr Punkte für die Zeichnung einer Geraden gemessen wurden, kann man ersichtlich die Temperaturabhängigkeit der p -o-H₂-Konversion durch die Arrheniussche Gleichung gut darstellen.

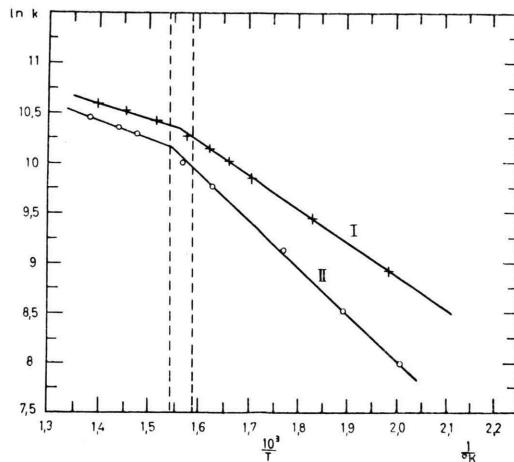


Abb. 5. Logarithmus der p -o-H₂-Konversionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken absoluten Temperatur im Bereich der Curie-Temperatur von Ni bei fallender Temperatur. Durchfluß 200 cm³/min.

In die Abb. 5 bis 7 ist mit gestrichelten, parallel zur Ordinate verlaufenden Linien das Curie-Intervall von reinem Nickel eingezeichnet. Das Intervall wurde durch den ferromagnetischen und den paramagnetischen Curie-Punkt (358°C bzw. 377°C)¹³ gekennzeichnet. Aus den Abbildungen ist mit großer Klarheit zu ersehen, daß sich im Bereich des Curie-Punktes die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor der Arrheniusschen Gleichung zum Teil beträchtlich ändern. Beide Größen sind im paramagnetischen Zustand des Katalysators kleiner als im ferromagnetischen. Die bei abnehmender Temperatur aufgenommenen Kurven I, II, III b und IV b zeigen diese Erscheinung stärker als die bei steigenden Temperaturen aufgenommenen

Kurven IIIa und IVa. Die Kurven I und II wurden an demselben, die Kurven III und IV an einem anderen Nickelrohrstück gemessen.

In Tab. I sind die aus den Kurven ermittelten Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren sowie

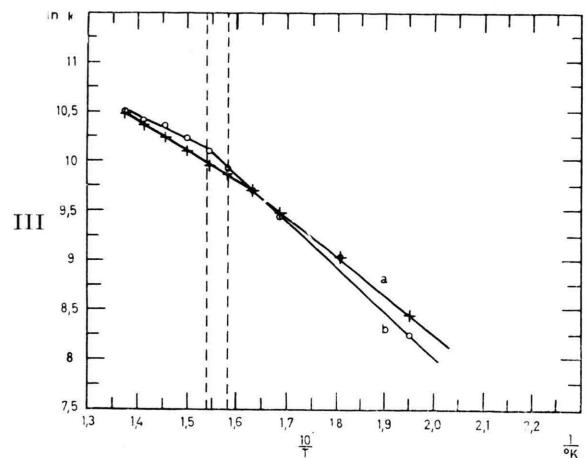


Abb. 6. Logarithmus der p -o-H₂-Konversionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken absoluten Temperatur im Bereich der Curie-Temperatur von Ni. Durchfluß 200 cm³/min, Kurve IIIa: steigende Temperatur, Kurve IIIb: fallende Temperatur.

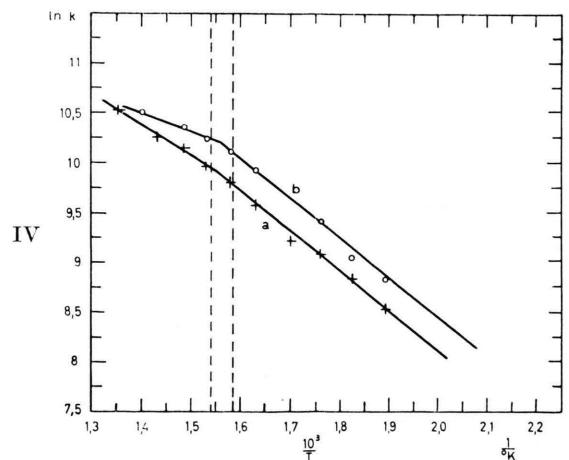


Abb. 7. Logarithmus der p -o-H₂-Konversionsgeschwindigkeit als Funktion der reziproken absoluten Temperatur im Bereich der Curie-Temperatur von Ni. Durchfluß 200 cm³/min. Kurve IVa: steigende Temperatur, Kurve IVb: fallende Temperatur.

* Die hier eingeführten Konzentrationen sind Relativzahlen, da c in % des für die Umwandlung zur Verfügung stehenden Überschuß- p -H₂ (17,6% p -H₂ im Gemisch = 100%) eingesetzt wird. Die Errechnung der Aktivierungsenergien wird dadurch nicht beeinflußt. Um jedoch Absolutwerte von k oder k_0 zu erhalten, muß man die aus den relativen Konzentrationen berechneten Werte von k und k_0 noch mit der Mol-

zahl des Überschuß- p -H₂ im Katalysatorvolumen $n = 2,7 \cdot 10^{-8}$ gMol multiplizieren. Die Frequenzfaktoren k_0 der Tab. I wurden auf diese Weise errechnet. Die Molzahlen sind damit also auf 1 cm Katalysatorlänge oder $7,85 \cdot 10^{-3}$ cm³ bezogen.

¹³ R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus, Springer, Berlin 1939, S. 27.

Versuch Nr.	$q_{\text{ferr.}}$ [kcal/Mol]	$q_{\text{par.}}$ [kcal/Mol]	Δq [kcal/Mol]	Δq [%]	$k_0 \text{ferr.}$ [Mol/s]	$k_0 \text{par.}$ [Mol/s]	Δk_0 [Mol/s]	Δk_0 [%]
I	6,7	2,9	3,8	57	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	94
II	9,3	3,5	5,9	63	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$9,1 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$	99
III a	7,8	6,1	1,7	22	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	81
III b	9,0	4,7	4,3	48	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,0 \cdot 10^{-3}$	97
IV a	8,0	6,1	1,9	24	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	78
IV b	7,9	3,6	4,3	54	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-3}$	97

Tab. 1. Meßergebnisse.

die Differenzen dieser Größen unterhalb und oberhalb des Curie-Punktes (Δq bzw. Δk_0) in % des ferromagnetischen Wertes aufgeführt. Den Unterschied zwischen den Werten der Kurven I und II muß man auf die schon erwähnte Tatsache zurückführen, daß das oxydierte Nickel aktiver als das sauber reduzierte ist. Bei der ersten Messung dürfte demnach das Oxyd trotz aller Sorgfalt noch nicht ganz beseitigt gewesen sein. Die Schwankungen der übrigen Werte sind wahrscheinlich durch unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der Katalysatorstücke verursacht. Die beobachteten Differenzen liegen außerhalb der Meßfehlergrenzen, wie man schon aus der geringen relativen Schwankung der Meßpunkte ersieht.

2. Kontrollversuche

a) Der Einfluß eines magnetischen Wechselfeldes auf die *p*-*o*-H₂-Konversion an Ni

Da die Wirkung des durch den Heizstrom (ca. 1 A) erzeugten magnetischen Wechselfeldes (50 Hz) völlig unbekannt war, mußte sie gesondert überprüft werden. Die Untersuchung erfolgte an einem 1 m langen, gestreckten Nickelrohr, das sich mit einem Temperaturbad von gleicher Länge in einer 1,1 m langen Magnetfeldspule (1 Windung pro mm) befand. Ein magnetisches Wechselfeld mit ± 50 Oe Amplitude (4 A Spulenstrom; Frequenz 50 Hz; Koerzitivkraft des Nickels 30 Oe) beeinflußte die *p*-*o*-H₂-Konversion nicht ($t = 82,1^\circ\text{C}$; 25% Umsatz). Da die Katalysatorheizung wegen der geringeren Windungszahl und des niedrigeren Stromes ein viel kleineres Magnetfeld als die Feldspule erzeugte, konnte sie also, ohne daß man eine Verfälschung der Ergebnisse befürchten mußte, in der oben beschriebenen Form (Abschn. II. 1. b) verwendet werden.

b) Die Erhöhung der *o*-H₂-Konzentration nach einer Strömungsunterbrechung

Die früheren Versuche⁹ hatten bei Verwendung der statischen Methode zur Konzentrationsmessung bisweilen zeitliche Fluktuationen der katalytischen Aktivität ergeben. Mit der jetzt verwendeten dynamischen Methode konnten die Gründe dafür aufgeklärt werden. In der Abb. 8 ist der Um-

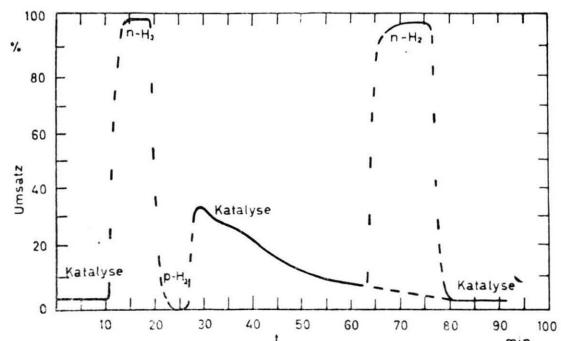


Abb. 8. Erhöhung der *o*-H₂-Konzentration nach einer Strömungsunterbrechung im Ni-Rohr während der *p*-H₂-Messung, Durchfluß 33 cm³/min.

satz in Abhängigkeit von der Versuchszeit bei abwechselnd durchgeführten Eich- und Katalysemessungen aufgetragen (Versuchsanordnung wie in Abschn. II. 2. a). Dabei mußte zur Eichung mit 42,6-proz. Para-Wasserstoff der Gasdurchfluß im Katalysatorrohr unterbrochen werden, während die Eichung mit Normal-Wasserstoff durch Umwandlung des durch das Ni-Rohr strömenden H₂ an Pt erfolgte. Es zeigte sich, daß nach der Strömungsunterbrechung (*p*-H₂) ein H₂-Gemisch mit weniger *p*-H₂ — also größerer prozentualer Umwandlung — den Katalysator verläßt, als dem temperatur- und strömungsabhängigen Gleichge-

wicht (3,5%) entspricht, und sich dieses Gleichgewicht außerdem nur sehr langsam wieder einstellt. Dagegen setzt sich die Kurve nach Unterbrechung durch eine Eichung mit Normal-Wasserstoff ohne jede Abweichung fort. Man konnte also die Konzentrationsmessung bei den katalytischen Untersuchungen ohne die Gefahr von Fehlmessungen jederzeit mit *n*-H₂ überprüfen. Dagegen beeinflußte die *p*-H₂-Eichung die Katalyseversuche erheblich, wenn man nicht hinreichend lange bis zur Einstellung des Gleichgewichts wartete. Unter den Versuchsbedingungen der Abb. 8 betrug diese Wartezeit fast 50 min. Bei kleinerer Katalysatoroberfläche ist sie wesentlich geringer (z. B. 3 min bei 1 cm Länge des Ni-Rohres). Aus den Abmessungen der Apparatur ergibt sich nun sofort, daß dieses Ergebnis durch die Anreicherung des im Katalysatorrohr ruhenden Gases mit *o*-H₂ nicht zu erklären ist. Denn das Volumen des Ni-Rohres betrug maximal 1 cm³, das der Meßzelle dagegen 12 cm³. Der im Katalysatorvolumen ruhende Wasserstoff kann also mengenmäßig die Konzentrationsmessung kaum beeinflussen und ist zudem bei einem Gasdurchfluß zwischen 30 und 200 cm³/min schon in Bruchteilen einer Minute abgeführt.

Zur Erklärung der Konzentrationserhöhung nach einer Strömungsunterbrechung muß man vielmehr die Tatsache heranziehen, daß die hier vorliegende chemische Umwandlung des *Para*- in *Ortho*-Wasserstoff zumindest bei höheren Drucken immer über physikalisch an der Nickeloberfläche adsorbierte Wasserstoffmolekülen vor sich geht. Aus der Abb. 8 ist zu schließen, daß sich die Adsorptionsschicht bei ruhendem Gas mit *o*-H₂ bis zum Gehalt des *n*-H₂ (75%) anreichert. Strömt das Gas dagegen, so wird diese Konzentration im Adsorbat nicht erreicht, weil die katalytisch aus dem adsorbierten *p*-H₂ entstandenen und in den Gasstrom desorbierten *o*-H₂-Moleküle sofort abgeführt werden. Es stellt sich also zwischen dem strömenden Gas und den adsorbierten Molekülen ein strömungsabhängiger Gleichgewichtszustand (Adsorption-Desorption) ein, was nach vorausgegangener Sättigung der adsorbierten Phase mit *o*-H₂ einige Zeit dauert.

¹⁴ K. F. Bonhoeffer u. A. Farkas, Z. phys. Chem. B **12**, 231 [1931].

¹⁵ E. K. Rideal, Proc. Camb. Phil. Soc. **35**, 130 [1939].

¹⁶ A. Farkas u. L. Farkas, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1594 [1942].

3. Diskussion

Eine Voraussetzung zur Klärung des Zusammenhangs zwischen der Aktivität und dem magnetischen Zustand des Katalysators ist die Kenntnis des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktion^{14, 15}. Für die *p*-o-H₂-Konversion an Nickel hat man nach A. und L. Farkas¹⁶ einen Austauschmechanismus zwischen physikalisch adsorbierten Molekülen und chemisorbierten Atomen anzunehmen: *p*-H₂ + NiH → NiH + *o*-H₂, wie ihn schon Wagner und Hauffe¹⁷ an Palladium vermuteten und Eley und Rideal¹² auch an Wolfram fanden. Wie diese Reaktion allerdings im einzelnen ablaufen soll, ist eine noch völlig offene Frage¹⁸.

Eine auch nur teilweise *p*-o-H₂-Konversion durch den magnetischen Umwandlungsmechanismus, d. h. das Umlappen der Kernspins innerhalb des Moleküls unter der Einwirkung stark inhomogener Felder von atomaren Dimensionen, scheint bei den hier beschriebenen Versuchen ausgeschlossen zu sein. Da die magnetische Umwandlung keine Aktivierungsenergie benötigt und nur den kleinen, negativen Temperaturkoeffizienten der physikalischen Adsorption besitzt, müßte man einen entsprechenden Anteil des Umsatzes bei hinreichend niedriger Temperatur messen können. Ein solcher Anteil war aber weder bei den Versuchen der vorliegenden Arbeit noch bei denjenigen über den äußeren magnetokatalytischen Effekt festzustellen.

Die wahre Reaktionsgeschwindigkeit wurde gemessen, wenn sie nicht durch Transportphänomene begrenzt war. Eine zu geringe Geschwindigkeit der Längs- oder Querdiffusion der Moleküle im Gasraum konnte unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht eintreten¹⁹. Im Katalysatorrohr herrschte bei den meisten Versuchen stark turbulente Strömung, denn die kritische Reynoldssche Zahl $Re_{Kr} \approx 2000$ ist bereits bei einem Durchfluß von ca. 30 cm³/min erreicht. Die wichtigsten Katalyseversuche wurden aber bei einem Durchfluß von 200 cm³/min, also bei wesentlich größerer Reynoldsscher Zahl und damit stark turbulenter Strömung durchgeführt.

¹⁷ C. Wagner u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. an- gew. phys. Chem. **45**, 409 [1939].

¹⁸ D. D. Eley, Advances in Catalysis, Academic Press Inc., New York 1948, Bd. I, S. 180.

¹⁹ G.-M. Schwab, Advances in Catalysis, Academic Press Inc., New York 1950, Bd. II, S. 251.

Die Strömungsgeschwindigkeit beeinflußte die Messungen ebenfalls nicht, da sie die Reaktion nur hemmen kann, wenn sie zu klein ist, und sich dadurch der vorhandene Überschuß-*p*-H₂ stets vollständig umsetzt. Daß dies nicht eintritt, zeigen die Messungen.

Auf Grund obiger Überlegungen ist also mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß die gemessene Änderung der kinetischen Größen im Bereich des Curie-Punktes wirklich eine solche Reaktion *p*-H₂ + NiH → NiH + *o*-H₂ ist.

Obgleich ein Zusammenhang zwischen Aktivität und magnetischem Zustand sehr plausibel erscheint, da ja auch andere Größen, z.B. die spezifische Wärme oder der elektrische Widerstand, vom magnetischen Zustand beeinflußt werden, so scheitert doch die Erklärung dieses Zusammenhangs vorläufig noch an der Unvollkommenheit der Kenntnisse über den Reaktionsablauf und den ferromagnetischen Zustand. Der Vergleich mit den bisher von anderen Autoren^{4, 7} bei der Untersuchung des magnetokatalytischen Effektes erzielten Ergebnissen kompliziert das Bild vollends. Die unterschiedlichen Befunde brauchen sich aber in Wirklichkeit durchaus nicht zu widersprechen, da sie ja an verschiedenen Substraten oder Katalysatoren gemessen wurden.

Hinsichtlich der *p*-*o*-H₂-Konversion sind die von van Itterbeek und Mitarb.²⁰ gemessenen Isobaren der aktivierte Adsorption von Wasserstoff an Nickel interessant. Sie zeigen am Curie-Punkt einen deutlichen Knick, und zwar so, daß der Temperaturkoeffizient der Adsorption beim paramagnetischen Nickel kleiner ist als beim ferromagnetischen. Einen Zusammenhang dieses Ergebnisses ebenso wie desjenigen von Post und Ham²¹ (s. unten) mit dem Hedvall-Effekt vermutete bereits Selwood²². Die vorliegende Messung des Hedvall-Effektes mit der *p*-*o*-H₂-Konversion scheint diese Vermutung nachdrücklich zu bestätigen. Da nämlich die aktivierte Adsorption auch beim chemischen Mechanismus der *p*-*o*-H₂-Konversion mit Sicherheit eine wesentliche Rolle spielt, ja wahrscheinlich sogar der geschwindig-

keitsbestimmende Schritt ist, besteht zwischen dem Befund von van Itterbeek und der hier gefundenen anomalen Verringerung des Temperaturkoeffizienten der *p*-*o*-H₂-Konversion über dem Curie-Punkt eine zumindest qualitative Übereinstimmung.

Eine weitere Anomalie im System Wasserstoff-Nickel fanden Post und Ham²¹. Sie konnten zeigen, daß die Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs in Nickel sich im Temperaturbereich von 150° bis 1100°C vollkommen regulär verhält mit Ausnahme einer scharfen Diskontinuität am Curie-Punkt. Dieser Befund ist möglicherweise mit dem an Nickel bei 360°C beobachteten Maximum der thermischen Ausdehnung^{23, 24} zu erklären und könnte die Begründung des Hedvall-Effektes I. Art geben.

Daß der Unterschied der Elektronenaustrittsarbeit von Ni unter (5,05 eV) und über dem Curie-Punkt (5,20 eV), wie ihn Cardwell²⁵ gemessen hat, wahrscheinlich mit dem magnetokatalytischen Effekt zusammenhängt, wurde bereits in einer früheren Arbeit am Beispiel des von Hedvall untersuchten N₂O-Zerfalls diskutiert^{9, 26}. Bei der *p*-*o*-H₂-Konversion steht aber jetzt im paramagnetischen Zustand des Katalysators der höheren Elektronenaustrittsarbeit eine kleinere Aktivierungsenergie der Reaktion gegenüber. Dies ist für die Chemisorption eines elektropositiven, also elektronenspendenden Adsorbats jedoch kein Widerspruch. Denn wenn der Austritt von Elektronen aus dem Metall durch Veränderung des Elektronenniveaus erschwert ist, wird die Bindung eines Elektronen abgebenden Atoms an das Metall erleichtert. Die zur Aktivierung der Moleküle notwendige thermische Energie kann daher kleiner sein^{27, 28}. Da bei der *p*-*o*-H₂-Konversion diese Aktivierungsenergie der Chemisorption oder eines ähnlichen Vorgangs auch diejenige des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes und damit der Reaktion selbst sein dürfte, sind die Ergebnisse von Cardwell und die hier gefundenen vermutlich in gleicher Weise eine Folge der Veränderung des magnetischen Zustandes des Katalysators.

²⁰ A. van Itterbeek, P. Mariëns u. J. Verpoorten, Nature, Lond. **155**, 668 [1945].

²¹ C. B. Post u. W. R. Ham, J. Chem. Phys. **6**, 598 [1938].

²² P. W. Selwood, Chem. Rev. **38**, 41 [1946].

²³ C. Williams, Phys. Rev. **46**, 1011 [1934].

²⁴ P. W. Selwood, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York 1943, S. 216.

²⁵ A. B. Cardwell, Phys. Rev. **76**, 125 [1949].

²⁶ E. Justi, Diskussionsbemerkung zum Vortrag von G.-M. Schwab auf dem Festkörper-Reaktivitätskongreß, Göteborg 1952.

²⁷ G.-M. Schwab, Transact. Chalmers Univ. Göteborg, Nr. **81**, S. 11 [1949].

²⁸ R. Suhrmann u. W. Sachtler, Z. Naturforschg. **9a**, 14 [1954].

Wie diese Veränderung im einzelnen aussieht und wie man sich ihre Wirkung auf die Kinetik der katalytischen Reaktion vorzustellen hat, ist noch wenig geklärt. Ansatzpunkte zur Aufhellung dieser Zusammenhänge bieten jedoch bereits die an Legierungskatalysatoren durchgeführten Untersuchungen. So stellten Couper und Eley²⁹ an Pd-Au-Legierungen fest, daß die Aktivierungsenergie der *p*-*o*-H₂-Konversion so lange einen niedrigen Wert (3,5 kcal) besitzt, wie ein Legierungsbestandteil (Pd) noch freie d-Elektronenniveaus in einer inneren Schale³⁰ besitzt. Erst wenn durch immer weitere Zulegierung von Au diese d-Löcher vollkommen aufgefüllt sind (bei 40 Atom-% Pd), wodurch die paramagnetische Suszeptibilität der Legierung verschwindet, steigt die Aktivierungsenergie plötzlich auf einen vergleichsweise hohen Wert (8,5 kcal). Ähnlich verhält sich die Aktivierungsenergie der *p*-*o*-H₂-Konversion an Pd-Wasserstoff- und nach einer Arbeit von Rienäcker und Sarry³¹ auch an Pt-Cu-Legierungen. Analoge Zusammenhänge konnten Dowden und Reynolds³² außerdem an Legierungsreihen von Ni-Fe und Ni-Cu mit anderen Reaktionen feststellen.

Durch die somit als katalytisch wirksam erkannten freien Elektronenniveaus in einer inneren d-Schale entstehen bei den Atomen des Ni und anderer Metalle nicht abgesättigte Spins, deren Kopplung die starken inneren Felder der ferromagnetischen Stoffe verursacht. Am Curie-Punkt wird diese Spin-Kopplung durch die hinreichend angewachsene thermische Störenergie aufgehoben. Ob sich gleichzeitig dabei auch die Elektronenniveaus innerhalb der Atome verändern, ist leider nicht bekannt. Ähnliche Schlüsse, wie sie sich nach Couper und Eley für Reaktionen an Mischkatalysatoren ergaben, lassen sich deshalb für die Änderung der Aktivierungsenergie am Curie-Punkt des Ni nicht ziehen. Will man überhaupt Vergleiche anstellen, so wären jeweils die Zustände mit kleiner oder großer Aktivierungsenergie in Beziehung zu setzen. Das heißt aber, daß der paramagnetische Zustand des Ni dem paramagnetischen Zustand der Legierung entspräche, da beide die kleinere Aktivierungsenergie erfordern. Der Zustand der Legierung mit gefüllten d-Löchern wäre dann

weiter dem ferromagnetischen Zustand des Ni hinsichtlich der reaktionskinetischen Wirkung gleichzusetzen. Man könnte die größere Aktivierungsenergie der Spin-Kopplung zuschreiben. Derartige Annahmen sind jedoch beim augenblicklichen Stande der magnetokatalytischen Forschung noch nicht zu begründen.

III. Zum Einfluß kleiner, longitudinaler Magnetfelder auf die *p*-*o*-H₂-Konversion in Nickelrohren

Die früher durchgeführten Untersuchungen zum äußeren magnetokatalytischen Effekt⁹ wurden so vorgenommen, daß das Nickelrohr quer zu seiner Achse magnetisiert war. In der Diskussion der Ergebnisse hatten die Verfasser bereits auf die Zweckmäßigkeit einer Anordnung des Nickelrohres im äußeren Magnetfeld hingewiesen, wie sie hier in Abschn. II. 2. a) beschrieben wurde. Bei dieser war, um eine möglichst homogene Magnetisierung des Ni zu erreichen, eine gestreckte Kapillare mit umgebendem Temperaturbad axial in einer Magnetisierungsspule befestigt. Direkt auf die Kapillare war außerdem eine Induktionsspule von 5000 Windungen gewickelt, die in Verbindung mit einem Siemens-Super-Galvanometer die ballistische Messung der Ni-Magnetisierung erlaubte. Die homogenen Felder der gleichmäßig gewickelten Magnetisierungsspule (1 Wind. pro mm) wurden aus den Dimensionen der Spule errechnet. Für ein in dieser Anordnung maximal mögliches Magnetfeld von ca. 190 Oe mußte dann ein Strom von 15 A durch die wassergekühlte Spule fließen. Die Temperierung des Katalysators erfolgte mit einem Hoepller-Thermostaten.

Die hiermit durchgeführten Messungen schienen anfänglich darauf hinzuweisen, daß die Magnetisierung die für die Umsatzerhöhung entscheidende Größe ist. Jedoch ließen sich die Ergebnisse, hauptsächlich aus apparativen Gründen, nicht gut reproduzieren. Die zur Vorbereitung der Kapillaren notwendigen Temperaturen um 300°C konnten nämlich nach Einbau des Katalysators nicht mehr angewandt werden, da die Isolation der Induktionsspule sonst zerstört worden wäre. So mußten die Oxydation und Reduktion durchgeführt wer-

²⁹ A. Couper u. D. D. Eley, *Discuss. Faraday Soc.* **8**, 172 [1950].

³⁰ E. Justi u. M. Kohler, *Abhandlungen der Braunschweigischen Wiss. Ges.* **III**, 44 [1951].

³¹ G. Rienäcker u. B. Sarry, *Z. anorg. Chem.* **257**, 41 [1948].

³² D.-A. Dowden u. P. W. Reynolds, *Discuss. Faraday Soc.* **8**, 184 [1950].

den, bevor der Spulendraht auf das Nickelrohr gewickelt wurde. Beim Einbau ließ sich dann nicht immer ganz vermeiden, daß kleinere Luftmengen in das wasserstoffgefüllte Katalysatorrohr ein drangen. Es wird vermutet, daß dadurch die nur geringe oder auch ganz wegbleibende Umsatz erhöhung im Magnetfeld verursacht wurde.

Andererseits besteht auch die Möglichkeit, daß die hier angewandte Längsmagnetisierung des Katalysatorrohres einen kleineren Effekt bewirkt als die Quermagnetisierung der früheren Versuche.

Es ist dem Verfasser eine angenehme Pflicht, seinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Justi, für die Anregung zu dieser Arbeit, für das anhaltende Interesse und viele Ratschläge zu danken. Besonderen Dank schuldet der Verfasser auch den Herren Prof. Dr. J. A. Hedvall-Göteborg, Prof. Dr. M. Kohler-Braunschweig, Dr. H. P. A. Groll-Göteborg, Dr. R. Ochsenfeld-Braunschweig und Dr. H. v. Klitzing-Braunschweig für anregende Diskussionen und dem Direktor der Svenska Oljeslageri AB, Göteborg, Herrn H. E. Helmersson, für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft dankt der Verfasser für Leihgaben an Meßinstrumenten.

The Statistics of 29000 Stars Observed in Nuclear Emulsions in Kenya

By K. R. DIXIT

The Institute of Science, Mayo Road, Bombay 1, India

(Z. Naturforschg. 10a, 339—341 [1955]; eingegangen am 14. März 1955)

29182 stars observed at mountain altitudes in Kenya are analysed statistically. The analysis gives:—(1) An absorption thickness of 149 g/cm² near the geomagnetic equator. (2) The star frequency as a function of the total number of prongs in a star is the result of the composition of the emulsion. (3) The empirical formula of Teucher for the energy of the star producing particle can be used in our experiments. (4) The variation in the number of shower particles with the complexity of the star and the altitude appears to be in agreement with the Heisenberg theory of the plural production of mesons.

Nine stacks of Ilford G 5 nuclear emulsions were exposed to cosmic rays in Kenya, during the months of August, September and October, 1953. Out of these nine stacks three were exposed for 30 days on the top of mount Kilimanjaro- Gilmans point (37.20 E, 3.05 S and altitude 5964 M). In one stack the plates were all horizontal and 400 μ thick, in the second all the plates were inclined at 60° to the horizontal and were 200 μ thick, while in the third the plates were all vertical and only 100 μ thick. Another lot of three stacks was exposed for a period of 66 days on the top of mount Meru (36.45 E, 3.15 S and altitude 4566 M) and the remaining were exposed for 85 days at Nairobi (36.28 E, 0.35 S and altitude 1676 M). The arrangement and composition of the individual stacks at mount Meru and Nairobi were exactly similar to that at Kilimanjaro. A sufficient amount of emulsion, taking a few cc from each of the nine stacks, has been scanned. This has given us 12143 stars at Kilimanjaro, 10307 stars at Meru and 6732 stars at Nairobi; a total of 29182 stars.

Our exposures were carried out at mountain altitudes almost on the geomagnetic equator and the first thing that is interesting is the absorption

thickness. The collected data are given in Table 1 and in Fig. 1. The other line in Fig. 1 represents Roederer's¹ data obtained at 21°S in Argentina.

Place	Height in M	Pressure in m. b.	Number of stars in m. l. per day
Kilimanjaro	5964	475	27.6
Meru	4566	565	15.1
Nairobi	1676	811	2.9

Table 1.

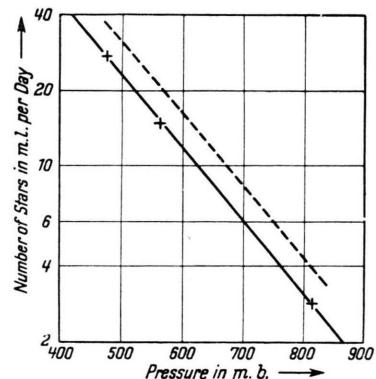


Fig. 1. Shows the frequency of stars as a function of the barometric pressure. Our observations — + — obtained near the geomagnetic equator. Roederer's observations --- obtained at 21°S.

¹ J. G. Roederer, Z. Naturforschg. 7a, 765 [1952].