

Aktivierungseffekte an festen Stoffen, insbesondere durch Bestrahlung und Änderung des magnetischen Zustandes*)

Von Prof. Dr. Dr. h. c. Dr.-Ing. e. h. J. ARVID HEDVALL, Technische Hochschule Göteborg, Schweden

I. Einleitung.

Die Reaktionsfähigkeit ist immer an eine Wanderung von reaktionsfähigen Partikeln gebunden. Im Innern der festen Stoffe ist nun aber die Ablösarbeit normalplacierter Gitterbausteine so groß, daß diese für den Materialtransport im Kristall nicht in Frage kommen. Die Erhöhung der Temperatur ist das bekannteste Mittel, die innere Diffusion zu fördern, denn durch Temperatursteigerung entsteht eine Erhöhung der Konzentration von thermodynamisch bestimmten Fehlbaustellen.

In den letzten Jahrzehnten ist nun gezeigt worden, daß in festen Stoffen auch Fehlbaustände existieren können, die Gleichgewichten nicht entsprechen. Es wurde vor allem gefunden, daß aktivierte Zustände auftreten bei Kristallen, die infolge von Herstellungsart oder Umwandlungsprozessen irgendwie unvollständig ausgebildet sind. Im letzteren Fall kann bekanntlich unter Umständen während der Dauer des Umwandlungsvorganges ein Maximum der Reaktionsfähigkeit beobachtet werden. Es fragt sich nun, worauf solche Effekte zurückzuführen sind.

Man kann verschiedene Möglichkeiten in Betracht ziehen. So entsteht bei der Umwandlung eine neue Phase, die möglicherweise größere Umsetzungsfähigkeit besitzen könnte. Das ist aber in der Regel nicht der Fall, und zwar deshalb, weil diese Phase einen neuen stabilen Zustand des Kristalls darstellt. Es wäre ferner denkbar, daß bei solchen Reaktionen im festen Zustand der Anstieg der Reaktionsfähigkeit einfach auf die normale Steigerung der Reaktionsfähigkeit der Ausgangsphase mit der Temperatur zurückzuführen wäre. Dem widerspricht aber der meist sehr steile Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Maximum; der Unterschied zum normalen Anstieg geht auch besonders aus der logarithmischen Darstellung hervor. Mit Recht kann ferner hervorgehoben werden, daß die Umwandlung sehr häufig mit einer bei Umwandlungen oft stattfindenden Kornverfeinerung, d. h. einer Oberflächenvergrößerung, verbunden ist, die eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit zur Folge haben könnte. Jedoch ist aus vielen Beispielen belegt, daß eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit auch in solchen Fällen eintritt, bei welchen entweder gar keine Kornverfeinerung stattfindet oder bei denen die Versuche so ausgeführt werden, daß das gleiche Pulver in beiden Richtungen mehrmals umgewandelt wird. Dies zeigt, daß auch dieser Erklärungsversuch nicht den Kern der Sache trifft. Die genannten Vorgänge spielen aber zweifelsohne sehr oft mit, ebenso wie solche Effekte, die mit veränderten Keimentwicklungsprozessen zusammenhängen.

Daß dem Umwandlungseffekt auch andere, tiefere Ursachen zugrunde liegen, geht aus einer Reihe von besonderen Reaktionseffekten und auch aus dem in verschiedener Weise von *Fricke* und *Hüttig* gemessenen, abnorm hohen Energieinhalt der Übergangsphasen hervor. Wir wissen heute auch, daß nicht nur Ionen durch Auflockerungsvorgänge reversibler oder irreversibler Art wanderungsfähig gemacht werden können, sondern auch Moleküle oder molekulähnliche Gebilde. Vor allem ist dies an äußeren oder inneren Oberflächen möglich. Auch eine Strukturstörung an sich kann durch das Innere wie bei einem Billardspiel fortgepflanzt werden, bis sie eine Oberfläche erreicht hat¹⁾.

Es war nur ein natürlicher Schritt weiter, zu erforschen, ob nicht auch andere Veränderungen des Kristallinnern veränderte Aktivitäten herbeiführen könnten, so wie sie durch Temperaturerhöhung oder durch wahre kristallographische oder andere Phasenumwandlungen erreicht werden können.

So ließ sich vor einigen Jahren nachweisen, daß die Umsetzungsfähigkeit oder die Oberflächenaktivität auch durch folgende Prozesse beeinflusst werden können:

- Einbau von Fremdpartikeln²⁾,
- Änderung des magnetischen Zustandes (magnetokatalytischer Effekt)³⁾,
- Änderung des elektrischen Zustandes (elektrischer Curieeffekt)⁴⁾,
- Bestrahlung (Photoadsorptionseffekt)⁵⁾.

Das Gemeinsame in allen diesen Fällen ist, daß der innere Zustand in bezug auf die Partikel- oder die Elektronenlagen oder die davon abhängigen Blockeinteilungen irgendwie geändert wird, und daß dies sich notwendigerweise auch auf die Eigenschaften der existierenden oder neugebildeten äußeren oder inneren Oberflächen und ihre chemische Resonanz mit der Umgebung auswirken muß.

Unter diesem zusammenfassenden Gesichtspunkt läßt sich also das ganze Gebiet dieser Forschung heute einheitlicher darstellen, als es noch vor einigen Jahren möglich war. Im folgenden seien nur einige Beispiele von Aktivierungseffekten beschrieben, die entweder neu sind oder aber durch neuere Untersuchungen genauer erforscht worden sind.

II. Über den Einfluß der Bestrahlung auf den Zustand der Oberfläche fester Körper.

1. Photoadsorptionseffekte.

A. Allgemeines.

Die Lichtabsorption besteht primär immer in einer Änderung im Elektronenzustand; über den Verlauf dieses Vorganges ist man nur in Ausnahmefällen genauer orientiert. In manchen Fällen wird der ursprüngliche Zustand des Gitters durch die Folgeprozesse nach der Lichtabsorption nicht wiederhergestellt; dann können folgende Effekte auftreten:

1. Es wird eine bleibende chemische Veränderung im Kristall selbst hervorgerufen.
2. Die absorbierte Energie wird zu chemischen Prozessen in Molekülen verwendet⁶⁾, die an der Kristalloberfläche adsorbiert sind.
3. Der Energiezustand der Oberfläche wird geändert und damit auch die Geschwindigkeit oder sonstwie der Verlauf von Vorgängen, die von der Oberflächenaktivität abhängig sind (Sorption, Katalyse).

Der Unterschied zum vorhergehenden Fall (2) ist der, daß von der aufgenommenen Energie nicht diskrete Anteile auf die an der Oberfläche befindlichen Moleküle übertragen werden. Die Lichtabsorption bewirkt vielmehr die Ausbildung von Zwangszuständen, auf die das Gitter mit einer Änderung des gesamten Energiezustandes, d. h. auch des der Oberfläche, reagiert⁷⁾, solange die Bestrahlung anhält. Im folgenden wird nur von Beispielen des letzteren Falles (3) gesprochen.

B. Versuche mit CdS und HgS.

Adsorption von Farbstoffen an CdS. Zuerst soll über einige Ergebnisse von Untersuchungen über die Adsorption von polaren organischen Verbindungen an Sulfiden der Gruppe II des Periodischen Systems in bestrahltem Zustand und im Dunkeln berichtet werden. Schon früher führten wir Versuche über die Adsorptionsfähigkeit von Phosphoren in bestrahltem Zustand und im Dunkeln aus⁸⁾. Bei diesen Ver-

¹⁾ Nach Vorträgen zur Tagung der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDOh Prag, 15. Mai 1941, und vom Bezirksverein Groß-Berlin u. Mark des VDOh am 20. Mai 1941.
²⁾ J. A. Hedvall, vgl. Forsch. u. Fortschr. 17, 322 [1941].

³⁾ J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, Leipzig 1938, S. 133.

⁴⁾ Ebenda S. 104.

⁵⁾ Ebenda S. 170.

⁶⁾ Ebenda S. 175.

⁷⁾ Vgl. bei J. A. Hedvall, G. Borgström u. G. Colm, Kolloid-Z. 24, 57 [1941].

⁸⁾ A. v. Hippel, Z. Physik 101, 680 [1936].

⁹⁾ J. A. Hedvall: Reaktionsfähigkeit fester Stoffe, S. 175—185.

suchen bestand eine gewisse Unbestimmtheit darin, daß die Lichtabsorptionsgebiete von Adsorbens und Adsorbendum nicht genügend getrennt waren. Dadurch war die Möglichkeit nicht auszuschließen, daß nicht nur das Adsorbens, sondern auch die Farbstoffmoleküle durch die Bestrahlung aktiviert wurden und somit auch, daß ein (kleiner) Teil des Effekts auf letztere Erscheinung zurückgeführt werden könnte. Immerhin wurde jedoch festgestellt, daß die angewandten Farbstoffe in freiem Zustand völlig lichtecht waren.

Eine orientierende Untersuchung wurde neulich über die Wirkung des Lichtes auf die Adsorption von Phthaleinen an Cadmiumsulfid unternommen; in diesem System fällt die bei dem -vorigen Beispiel bestehende Unsicherheit über die Art des Primäraktes der Lichtabsorption fort; denn die Absorptionsgebiete von CdS und Phenolphthalein liegen in der benutzten Lösung weit auseinander, und es wurde mit weißem Licht gearbeitet, dessen kürzeste Wellenlänge bei 370 m μ lag, so daß Phenolphthalein in Lösung nicht erregt werden konnte. Auch in diesem System fanden wir einen deutlichen Belichtungseffekt, der allerdings in anderer Richtung lag; die Farbstoffadsorption wird nämlich durch Belichtung weitgehend unterbunden⁹⁾, wie aus folgenden Versuchsdaten hervorgeht:

An 200 mg des benutzten Präparates wurden im Dunkeln nach 45 min aus einer Lösung von 1 mg Phenolphthalein in 20 cm³ etwa 10% adsorbiert (das Adsorptionsgleichgewicht war nach dieser Zeit praktisch erreicht), bei Bestrahlung betrug diese Menge nur etwa 1%. Wurde das CdS nach der Belichtung weiter mit der Phenolphthaleinlösung im Dunkeln behandelt, so stieg die adsorbierte Menge wieder innerhalb 1 h auf 7%. Umgekehrt gab im Dunkeln bereits mit Phenolphthalein belegtes CdS nach 2stündiger Bestrahlung wieder Phenolphthalein ab, so daß die adsorbierte Menge nur noch 3,5% betrug. Gleichgewichte waren hierbei natürlich nicht erreicht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß durch Belichtung tatsächlich der Oberflächenzustand des CdS verändert wird. Es bestünde allerdings die Möglichkeit, daß Phenolphthalein zwar nicht in Lösung, jedoch im adsorbierten Zustand durch Lichtabsorption so verändert wurde, daß die Abnahme der im Gleichgewicht adsorbierten Menge dadurch zustande käme. Wie aus den Einzelheiten des Berichts über diese Versuche hervorgeht, ist das aber nicht der Fall⁶⁾. Der Grund des erhaltenen Photoeffektes ist daher eindeutig darin zu suchen, daß der gestörte Elektronenzustand im Kristallgitter des Adsorbens das Kraftfeld der Oberfläche und dadurch auch die Resonanz zwischen dieser und den polaren Molekülen in der Adsorptionsschicht beeinflusst. Ähnliche Effekte wurden auch mit anderen substituierten Phthaleinen erhalten (Thymol-, Tetrachlorphenol- und Orthokresolphthalein), wobei auch eine Einwirkung der Substitutionsart festzustellen ist.

Einfluß des chemischen Zustandes des CdS. Von Interesse ist die Abhängigkeit des Photoeffektes von der Art der CdS-Präparate. Es wurden zwei CdS-Präparate verschiedener Herstellung, aber der gleichen Kristallstruktur (Wurtzitgitter) benutzt. Das eine war reinstes CdS von Kahlbaum (CdS_K) unbekannter Vorgeschichte und das andere ein Präparat von der Auergesellschaft von ganz besonderer Reinheit (CdS_A).

Die Bedeutung des S-Gehalts wurde folgendermaßen nachgewiesen: Beim Schütteln von CdS_K mit Pyridin wurde eine schwach gelbliche Lösung erhalten, die bei Zusatz von wenig Natronlauge grün gefärbt und bei weiterem Laugenzusatz wieder entfärbt wurde. Durch Wasser kann der gelöste Schwefel kolloid ausgefällt werden. Cadmium ging nicht in nachweisbarer Menge in Lösung. Auch mit Äthanol und Anilin konnte der Überschußschwefel des CdS_K extrahiert werden. Alle derart entschwefelten Präparate waren praktisch nicht mehr fähig, Phenolphthalein zu adsorbieren, und damit entfällt natürlich die Möglichkeit für einen Photoeffekt im hier beschriebenen Sinne.

In Übereinstimmung mit den sonstigen Erfahrungen auf diesem Gebiet stellte sich nun heraus, daß die Photoaktivität des CdS keine charakteristische Eigenschaft der ganz reinen Kristalle ist. Die Voraussetzung größerer Effekte ist sogar ein Gehalt von locker gebundenem Schwefel, der lediglich im CdS_K enthalten war. Das CdS_A-Präparat besaß keine nennenswerten Adsorptionsfähigkeit und zeigte daher auch keinen Photoeffekt.

Völlig negativ in bezug auf Adsorption oder Photoeffekt erwies sich auch gepulverter und durch ein Sieb mit 6400

Maschen pro Quadratzentimeter gesiebter Schwefel, so daß der dem Cadmiumsulfid zugeschriebene Belichtungseffekt nicht etwa von freiem Schwefel hervorgerufen worden ist.

Erst der Wiedereinbau von Schwefel in dieses Cadmiumsulfidpräparat ergab ein photoaktives System. Es war also möglich, durch Behandeln von entschwefelten CdS_K-Präparaten mit gelbem Ammoniumsulfid die Adsorptionsfähigkeit für Phenolphthalein und den Photoeffekt wieder herzustellen. Die Desaktivierung durch Schwefelentzug und die Reaktivierung durch Schwefeleinbau läßt sich beliebig oft ausführen. Dieser Cyclus war nicht nur mit entschwefeltem CdS_K durchführbar, bei dem die Wiederaufnahme von Schwefel auf die ursprünglichen Plätze von vornherein wahrscheinlich war, sondern auch bei CdS_A. Behandeln mit Ammoniumsulfid erzeugte Adsorptionsvermögen und Belichtungseffekt, beides verschwand wieder durch Extraktion mit Pyridin.

Adsorption von Farbstoffen an HgS. Orientierende Versuche ähnlicher Art wurden auch mit drei HgS-Präparaten und Phenolphthalein ausgeführt. Zwei schwarze HgS-Präparate wurden durch Fällung aus Lösungen verschiedenen Säuregehaltes selbst hergestellt; als rotes HgS wurde das reinste Präparat von Kahlbaum benutzt. Alle Präparate adsorbieren Phenolphthalein, und in diesem Falle bemerkenswerterweise im Licht mehr als im Dunkeln. Entschwefelung setzt wie beim CdS die Adsorption herab, Wiederschweifung wirkt auch bei diesen Präparaten aktivierend in bezug auf Adsorption und Licht-Dunkel-Effekt. Ein Herausfiltern des vom roten HgS absorbierbaren grünen Lichts bewirkt, wie erwartet, daß der Unterschied zwischen Licht- und Dunkelversuch verschwindet.

2. Vorgänge bei der Bestrahlung von Cd-Halogeniden.

An zahlreichen Beispielen von photochemischen Zersetzungs- und Aktivierungsvorgängen in festen Stoffen ist gezeigt worden, daß anwesende kleine Wassermengen eine wesentliche Rolle spielen¹⁰⁾. Solche Befunde bedeuten, daß die betreffenden Störungen des Gitterbaus als Ergebnis eines Zusammenspiels zwischen dem Lichtabsorptionsprozeß und der Aktivierung von an Kristallflächen adsorbierten Wasserschichten betrachtet werden müssen.

In allen Fällen, bei welchen der photochemische Prozeß als eine Zusammenwirkung von Strahlungsabsorption und Aktivierungszustand der adsorbierten mitwirkenden Moleküle aufzufassen ist, muß daher das Ergebnis bei konstanten Belichtungsbedingungen von dem Grad oder der Art der Aktivierung der Adsorptionsschicht, hier also der HOH-Schicht, abhängig sein. Der Adsorptionszustand und somit auch die Aktivierung der betreffenden Molekülschicht wechselt natürlich mit der Art und Stärke der Oberflächenkräfte des Adsorbens. Infolgedessen müssen auch photochemische Prozesse, die in Analogie mit katalytischen Prozessen von solchen Resonanzzuständen bedingt oder abhängig sind, in diesem Sinne strukturempfindlich sein. Dies bedeutet wieder, daß die photochemische Empfindlichkeit eines Kristalls mit kristallographischen Unterschieden seiner Oberflächen wechseln kann. Unter sonst unveränderten Bedingungen kann man erwarten, daß solche Unterschiede sich am leichtesten an schichtengittermäßig aufgebauten Kristallen nachweisen lassen müssen. Wegen der großen Unterschiede im Bindungszustand innerhalb der Schichten (starke Bindungen) und zwischen denselben (schwache, restvalenzartige Kräfte) und der dadurch bedingten Ungleichheit der entsprechenden Oberflächenkräfte ist es vor allem wahrscheinlich, daß besonders zwischen Basis- und Prismenflächen merkliche Unterschiede dieser Art auftreten. In besonders günstigen Fällen schien es uns sogar möglich, daß die Prismenflächen von ähnlichen Kristallen einer Verbindungsgruppe mit nachweisbar verschiedener Empfindlichkeit auf die Bestrahlung ansprechen. Dies haben wir in der Tat auch nachweisen können.

Als Versuchsmaterial dienten die verschiedenen Cadmiumhalogenide. Von diesen Verbindungen kristallisieren nur CdJ₂, CdBr₂ und CdCl₂ als Schichtengitter; CdF₂ hat Fluoritgitter. Von den ersten drei Stoffen sind die Gitter von CdCl₂ und der gewöhnlichen CdBr₂-Modifikation gleich (C 19), mit rhomboedrischer Achse und ähnlicher Anordnung der Halogenionen. Etwas verschieden ist das Schichtengitter von CdJ₂ mit hexagonaler Achse (C 6). Durch Druck oder Zerreiben kann

⁹⁾ Es handelt sich hier, wie immer in solchen Systemen, um Resonanzerscheinungen. Das einzige, was vorausgesetzt werden kann, ist, daß die Änderung des Energiezustandes des Adsorbens eine Änderung des Adsorptionsverlaufs herbeiführen muß. Ob der Effekt positiv oder negativ wird, hängt von der Stoffkombination ab.

¹⁰⁾ Vgl. z. B. B. R. Hilsch u. R. W. Pohl, Trans. Faraday Soc. **34**, 883 [1938]; C. F. Goodeve u. J. A. Kitchener, ebenda S. 903; R. Lippa-Cramer, ebenda S. 890, P. Weiß, ebenda S. 909.

ein dem CdJ_2 entsprechender Gittertyp (C 6) auch von CdBr_2 erzeugt werden. Sämtliche Verbindungen lassen sich in kristallwasserfreien, basisbegrenzten, wohlausgebildeten Prismen herstellen.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß entweder derartige Kristalle (Größe der Basis- und Prismenoberflächen rund 2 mm^2) oder daraus erzeugtes schuppenförmiges Pulver der Strahlung einer Quarz-Quecksilber-Lampe (15 cm Abstand) ausgesetzt wurden. Die Präparate befanden sich dabei in einem nötigenfalls drehbaren Rohr aus Quarzglas. Zur Untersuchung des Einflusses der umgebenden Atmosphäre konnten Gase verschiedener Zusammensetzung oder Feuchtigkeit durch das Rohr geleitet werden. Die Temperatur wurde konstant bei $+20^\circ$ gehalten.

Es zeigte sich, daß die Bestrahlung eine Dunkelfärbung der CdJ_2 -Kristalle hervorruft. Dies ist aber nur bei den Prismenflächen der Fall; die Basisflächen parallel der Cd^{2+} -Schicht-

ten bleiben nach stundenlanger Bestrahlung weiß bzw. werden nur an den Korngrenzen geschwärzt, wenn das Korn aus mehreren Kriställchen besteht. Eine Bedingung ist aber, daß die umgebende Atmosphäre wenigstens Spuren von Feuchtigkeit besitzt. Im ganz trockenen Luft-, N_2 - oder H_2 -Strom tritt eine sichtbare photochemische Wirkung niemals auf. Damit ist einmal bewiesen, daß eine Mitwirkung von H_2O notwendig ist, um den Effekt hervorzurufen, ferner, daß sich die vorausgesagten Unterschiede an verschiedenen Flächenarten bei dieser günstigen Stoffwahl tatsächlich nachweisen lassen. Freies Cd oder J_2 konnte niemals, nicht einmal nach sehr langer Bestrahlung von feinen oberflächenreichen Pulvern im rotierenden Quarzrohr, nachgewiesen werden. Man darf daher wohl annehmen, daß die Bestrahlung, wenigstens unter den angewandten Versuchsbedingungen, keinen wirklichen Zerfall der CdJ_2 -Ketten hervorruft, sondern nur eine innere Lockerung vielleicht in Verbindung mit pendelndem Valenzwechsel oder Störungen der normalen Elektronenverteilung.

Bei den anderen Präparaten tritt Schwärzung oder Dunkelfärbung nur bei der CdJ_2 -ähnlichen Form von CdBr_2 auf, und auch hier nur an den Prismenflächen. Auch nach mehrstündiger Bestrahlung von CdCl_2 , von gewöhnlichem CdBr_2 (C 19) und von CdF_2 , welches letzteres regulär kristallisiert, tritt keine sichtbare Wirkung der Bestrahlung auf. Eine „Vergiftung“ der Oberflächen in bezug auf Wasseradsorption durch Vorbehandlung der Kristalle in Dämpfen von Verbindungen, wie z. B. Pyridin und ortho-Toluidin, welche intensiver adsorbiert werden als Wasser, machen die Präparate unempfindlich gegen Bestrahlung auch in feuchten Gasen.

Es zeigte sich überdies, daß bei Bestrahlung eine geringere Widerstandsfähigkeit der Prismenflächen auch gegen chemische Reagentien vorhanden ist, es wird z. B. die Auflösungsgeschwindigkeit dieser Flächen bei Bestrahlung mit von CdJ_2 absorbierbarem Licht bedeutend erhöht¹¹⁾.

III. Das Wesen des magnetokatalytischen Effekts.

Vor einigen Jahren hat Verfasser (Prag 1937, Rom 1938) über den damals neuen magnetokatalytischen Effekt berichtet. Es war seinerzeit nicht möglich, etwas Näheres über den gefundenen Zusammenhang zwischen dem magnetischen Zustand des Katalysators und seinem Katalysiervermögen auszusagen. Die Fortsetzung der Untersuchungen hat nun weitere Einblicke verschafft. Es wurde schon betont, daß jede energetische Änderung des Gitterzustandes auch auf die Oberflächenaktivität einwirken muß; infolgedessen war die Existenz eines magnetokatalytischen Effekts zu erwarten. Dieser Gedanke bildete auch den Ausgangspunkt beim Suchen nach der betreffenden Erscheinung. Ob sich der Effekt als groß oder klein herausstellen würde, war eine andere Frage, die übrigens von der Wahl der Kombination von Katalysator und Substrat abhängen mußte. Es zeigte sich bald, daß bei geeigneten Versuchsbedingungen der Effekt sich sehr deutlich nachweisen ließ. Inwiefern der wahre magnetokatalytische Effekt von eventuell gleichzeitig auftretenden Strukturauswirkungen überdeckt sein könnte, ließ sich natürlich erst durch eine kinetische Untersuchung beurteilen. Vor kurzem wurde in unserem Laboratorium eine solche Arbeit ausgeführt¹²⁾; es wurde der Zerfall von HCOOH über einem Pd-Co-Kontakt (85 Atom-%

Pd, Curie-Intervall $152\text{--}160^\circ$) studiert. Die genannte Reaktion verläuft nach nullter Ordnung, infolgedessen kann die wahre Aktivierungswärme nach dem Ausdruck

$$\frac{d \ln k}{d 1/T} = -q/R$$

berechnet werden. Auch bei diesen Untersuchungen zeigte sich der bisher immer auftretende Verlauf der Umsetzungstemperaturkurve: oberhalb des Curie-Punktes besaß die Kurve eine steilere Steigung, die also einer vermehrten Ausbeute im paramagnetischen Zustand entspricht. Die Aktivierungswärme wurde im paramagnetischen Zustand um etwa 5 kcal größer als im ferromagnetischen gefunden. Der paramagnetische Katalysator ist also vom energetischen Gesichtspunkt aus schlechter. Daß seine Aktivität trotzdem höher ist als im ferromagnetischen Zustand, muß so erklärt werden, daß der paramagnetische Zustand durch eine relativ größere Anzahl aktiver Zentren charakterisiert ist, welche aber eine geringere Qualität besitzen als die kleinere Zahl quantitativ höherwertiger Zentren im ferromagnetischen Zustand. Dieses Ergebnis zeigt den direkten Einfluß der magnetischen Ordnungsänderungen auf die Oberflächenaktivität, wie er von vornherein anzunehmen war. Von anderen möglichen Einwirkungen sind wenigstens Einflüsse von Korngrößenunterschieden und kristallographischen Phasenänderungen ausgeschlossen, weil letztere überhaupt nicht eintreten und erstere durch die wiederholten Anwendungen desselben Katalysatorpräparates wohl auch ausgeschlossen sind. Eine theoretisch vollständige Freilegung des Einflusses des Strukturfaktors A und der Energiegröße q im Ausdruck

$$k = A \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

ist allerdings außerordentlich schwer.

In letzter Zeit sind von verschiedenen Forschern auf anderen Gebieten Ergebnisse erhalten worden, die auch in diesem Zusammenhang von Interesse sind. So haben Ornstein und van der Veen¹³⁾ gefunden, daß das Reflexionsvermögen des Eisens beim Curie-Punkt in einer von der Wellenlänge abhängigen Art geändert wird, was ebenfalls auf einen Zusammenhang zwischen Elektronenzustand und magnetischer Ordnung hinweist. Die Ergebnisse von Rienäcker¹⁴⁾ über die katalytischen Eigenschaften von Legierungen in verschiedenen Ordnungszuständen zeigen, daß die geordneten Zustände bisher ausnahmslos durch eine energetisch höhere Qualität (kleinere Aktivierungswärme) charakterisiert sind, was mit unseren Ergebnissen über den magnetokatalytischen Effekt übereinstimmt.

IV. Schluß.

Die mitgeteilten Versuche zeigen also zusammenfassend folgendes: Die Adsorptionsfähigkeit von Cadmium- und Quecksilbersulfid für Farbstoffe ist von der Belichtung abhängig, falls diese Sulfide etwas überschüssigen Schwefel enthalten. Wahrscheinlich ist allgemein bei Stoffen, die Photoadsorptionseffekte zeigen, die Stärke dieser Effekte von stöchiometrischen Schwankungen in der Zusammensetzung abhängig. Die Verfärbung von Cadmiumhalogeniden bei Belichtung ist abhängig sowohl vom Gittertyp als auch von der kristallographischen Orientierung; Der Effekt verschwindet, wenn die H_2O -Adsorption verhindert wird. Endlich konnte durch eine eingehende kinetische Untersuchung des Ameisensäurezerfalls an einem Pd-Co-Kontakt oberhalb und unterhalb des Curie-Intervalls ein weiterer Beitrag zur Kenntnis des Wesens des magnetokatalytischen Effekts gewonnen werden. Gemeinsam ist allen Effekten die Erscheinung, daß Zustandsänderungen der festen Stoffe sich auf deren Oberflächeneigenschaften auswirken. Im Rahmen unserer Kenntnisse von den festen Stoffen überhaupt und speziell von der Reaktionsfähigkeit und den mannigfaltigen Möglichkeiten der Aktivierung fester Stoffe sind die Ergebnisse von Interesse und von Bedeutung.

Die Ausführung dieser Untersuchungen wurde durch Mittel aus dem Nobel-Fond der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften und dem Chalmersschen Forschungsfond ermöglicht.

Eingeg. 12. Juni 1941. [A. 69.]

¹¹⁾ Vgl. J. A. Herwall, P. Wallgren u. S. Mansson, Kolloid-Z. **95**, 34 [1941].

¹²⁾ Günther Cohn, Svensk kem. Tidskr. **52**, 49 [1940] (auf Deutsch).

¹³⁾ L. S. Ornstein u. J. H. van der Veen, Philips Physica **6**, 439 [1939].

¹⁴⁾ G. Rienäcker u. Mitarbeiter, Z. anorg. allg. Chem. **227**, 353 [1935], **238**, 252 [1938]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 369 [1940].