

einträchtigt. Dousek hat nun beobachtet, daß Raney-Nickel nach dem Herauslösen des Aluminiums mit Hilfe von 5 N KOH und anschließender Neutralisation mit Weinsäure (bis pH = 6,5) Wasserstoff abgibt. Beim Erhitzen auf 90 °C in destilliertem Wasser verläuft die Desorption sehr rasch. Nach dieser schonenden Behandlung ist der Katalysator weiterhin aktiv, ohne pyrophor zu sein. Elektroden, die analog dem Bacon-Typ mit diesem Katalysator durch Sintern bei 450 °C in H<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellt wurden, gaben gute Stromspannungskurven für die H<sub>2</sub>-Oxydation und waren im Dauerversuch über 10000 Std. stabil.

R. Jasinski (Waltham, Mass., USA) wies darauf hin, daß Nickelborid der Zusammensetzung Ni<sub>2</sub>B ein aktiver Katalysator für die Wasserstoff- und Hydrazin-Anode ist. Seine optimale Betriebstemperatur beträgt 90 °C. Im Fall der Hydrazin-Elektrode übertrifft die Aktivität des Ni<sub>2</sub>B die des Pd und Pt.

Die Nickelboride NiB, Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>B und Ni<sub>3</sub>B wurden von H. Jahnke (Stuttgart) röntgenographisch und metallurgisch untersucht. In ein Ni- oder Au-Gerüst eingebettet, erweist sich Ni<sub>3</sub>B als bester Katalysator der Wasserstoff- und Methanol-Oxydation. Ternäre Ni/B/Al-Legierungen wurden durch Sintern gewonnen und wie Raney-Legierungen akti-

viert. Die Polarisation der Methanol-Elektrode an einem solchen Katalysator bei 80 °C und 50 mA/cm<sup>2</sup> beträgt 215 mV gegenüber 330 mV an Ni<sub>3</sub>B. Da Raney-Nickel selbst die Methanol-Oxydation nicht katalysiert, führt Jahnke die Aktivität auf das eingelagerte NiB<sub>12</sub> und B zurück.

Auch I. Lindholm (Västerås, Schweden) prüfte die Eignung katalytisch wirksamer Nickelboride als Wasserstoffelektroden. Aus einer NiCl<sub>2</sub>-Lösung fällt mit NaBH<sub>4</sub> ein schwarzes Nickelborid der Summenformel Ni<sub>2,35</sub>B mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 31,7 m<sup>2</sup>/g aus. Im Kontakt mit Kalilauge wird Bor zum Teil herausgelöst, dabei nimmt die spezifische Oberfläche zu. Der Katalysator wird im Vakuum bei 100 °C getrocknet und danach mit dem das Stützgerüst bildenden Ni-Pulver gemeinsam gesintert. Lindholm hat auch durch Fällen des NiB<sub>2</sub> in dem Sinternickelkörper funktionsfähige Wasserstoff-Anoden erhalten. Bei 80 °C und 150 mA/cm<sup>2</sup> beträgt die Polarisation 100 mV. Im Dauerversuch an Einzelzellen fiel die Zellspannung unter Belastung mit 50 mA/cm<sup>2</sup> in 4000 Std. von 0,9 auf 0,8 V. Der Ersatz des Edelmetalls in Niedertemperaturzellen durch den aktiven Nickelborid-Katalysator senkt die Kosten ganz erheblich. Die Gesamtkosten einer Batterie lassen sich jedoch heute nicht angeben.

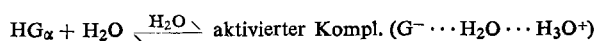
[VB 952]

## Zur Säure-Base-Katalyse der Mutarotation der Glucose

Hermann Schmid (Vortr.) und Günther Bauer, Wien (Österreich)

Max-Planck-Gesellschaft, Fritz-Haber-Institut, Berlin-Dahlem, am 29. Juni 1965

Die negative Aktivierungsentropie der Wasser-Katalyse der Glucose-Mutarotation wird darauf zurückgeführt, daß der Aktivierungsvorgang im Übergang des Protons von der Hydroxylgruppe des dem Brückensauerstoff benachbarten Kohlenstoffatoms Nr. 1 zum Wassermolekül besteht und daß das elektrische Feld zwischen den entstandenen Ionen den im aktivierten Komplex enthaltenen Lösungsmitteldipol auszurichten trachtet.



[HG $\alpha$  bedeutet  $\alpha$ -Glucose, G<sup>-</sup> das Glucosat-Ion im aktivierten Komplex].

Die Aktivierungsenthalpie der Ammoniak-Katalyse ist um nahezu 4 kcal niedriger als die der Wasser-Katalyse, entsprechend der stärkeren Basizität des Ammoniaks. Die Aktivierungsentropie der Ammoniak-Katalyse ist weniger negativ als die der Wasser-Katalyse, da das bei der Aktivierung der  $\alpha$ -Glucose/Ammoniak-Reaktion entstandene Ammonium-Ion eine schwächer richtende Wirkung auf den Lösungsmitteldipol im aktivierten Komplex ausübt als das bei der Aktivierung der  $\alpha$ -Glucose/Wasser-Reaktion entstandene Hydronium-Ion.

Die Aktivierungsenthalpie der Wasserstoffionen-Katalyse ist identisch mit der der Wasser-Katalyse; ihre Aktivierungsentropie ist weniger negativ als die der Wasserkatalyse. Die Wasserstoffionen-Katalyse erweist sich als Wasser-Katalyse, bei der der in den aktivierten Komplex eintretende Lösungsmitteldipol durch das als Katalysator zugefügte Wasserstoff-Ion „vorgeordnet“ ist. Die Aktivierungsenthalpien der durch Anionen (Formiat, Acetat,  $\alpha$ -Glucosid, OH<sup>-</sup>) katalysierten Glucose-Mutarotation entsprechen der Aktivierungsenthalpie der Wasser-Katalyse. Die Katalysen unterscheiden sich nur in den Aktivierungsentropien. Sie erweisen sich als Was-

ser-Katalysen, wobei primär die Hydrathülle der Ionen mit der  $\alpha$ -Glucose in Reaktion tritt.

Die Geschwindigkeiten der Mutarotation der Glucose in Wasser wurden mit und ohne feinverteiltem Kupferpulver unter sonst gleichen Bedingungen verglichen. Die Aktivierungsenergien wurden nach Arrhenius ermittelt; sie betragen für reines Wasser 17,8 kcal/Mol, für die „Kupferkatalyse“ 19,0  $\pm$  1,5 kcal/Mol. Diese heterogene Katalyse ist ebenfalls eine Wasserkatalyse, die dadurch zustandekommt, daß die Wassermoleküle an der Kupferoberfläche ausgerichtet sind. Die Glucose-Mutarotation verläuft nicht über den offenen Aldehyd, vielmehr klappt das aktivierte  $\alpha$ -Glucosid-Ion in das  $\beta$ -Glucosid-Ion um.

Tabelle 1. Katalysekoeffizienten der Glucose-Mutarotation.

Katalysator	Katalysekoeffizienten [sec <sup>-1</sup> ]		
	5 [°C]	15 [°C]	25 [°C]
NH <sub>3</sub>	—	6,26·10 <sup>-2</sup>	0,142
H <sub>2</sub> O	—	1,72·10 <sup>-6</sup>	4,90·10 <sup>-6</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	—	2,23·10 <sup>-3</sup>	6,67·10 <sup>-3</sup>
HCOO <sup>-</sup>	—	3,06·10 <sup>-4</sup>	8,63·10 <sup>-4</sup>
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	1,52·10 <sup>-4</sup>	4,88·10 <sup>-4</sup>	1,48·10 <sup>-3</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	0,114	0,336	1,00
OH <sup>-</sup>	9,18	27,8	90,7

Tabelle 2. Eyringsche Aktivierungsgrößen der Glucose-Mutarotation.

Katalysator	$\Delta G^*$ [kcal/Mol]			$\Delta H^*$ [kcal/Mol]	$\Delta S^*$ [cal/grad·Mol]
	5 [°C]	15 [°C]	25 [°C]		
NH <sub>3</sub>	—	18,4	18,6	13,3	-17,6
H <sub>2</sub> O	—	24,4	24,7	17,2	-24,9
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	—	20,3	20,4	17,2	-10,7
HCOO <sup>-</sup>	—	21,5	21,6	17,1	-15,2
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	21,1	21,2	21,3	18,2	-10,4
C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	17,4	17,4	17,4	17,3	-0,4
OH <sup>-</sup>	15,0	14,9	14,8	18,3	+11,8

Die Mutarotation der Glucose wurde polarimetrisch verfolgt; die Messungen wurden unter Anwendung der Ausgleichs- und Fehlerfortpflanzungsrechnung ausgewertet.

[VB 942]