

Die belgische Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie hatte die Fachleute auf dem Gebiet der Brennstoffzellen-Entwicklung zu einer Tagung nach Brüssel eingeladen. Die Veranstaltung wurde zum bisher größten Kongreß dieses Fachgebietes auf europäischem Boden. Vom 21. bis 24. Juni 1965 wurden 380 Teilnehmern 60 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

## I. Nieder- und Mitteltemperaturzellen

C. Berger (Newport Beach, Calif., USA) berichtete über organische und anorganische Ionenaustauscher-Membranen. Einfachmembran-Zellen verlocken durch die leichte Herstellbarkeit und kompakte Bauweise. (Kenngrößen z. B. 0,72 V; 75 mA/cm<sup>2</sup>; 110 kW/m<sup>3</sup>; 80 W/kg). Die Probleme liegen in der schwierigen Temperatur- und Feuchtigkeitskontrolle. In den Doppelmembran-Zellen, die zwischen den zwei mit den Elektroden verbundenen Austauschermembranen beweglichen Elektrolyt enthalten, hat man versucht, diese Schwierigkeiten zu umgehen; die Leistungsdichte fällt dabei auf 46 kW/m<sup>3</sup>. Den organischen Austauschermembranen gemeinsam ist ihre Unbeständigkeit bei erhöhter Temperatur und gegen oxydativen Angriff. Auf der Suche nach einem zwischen 25 und 150 °C beständigen Austauscher ist man auf die anorganischen Austauscher, insbesondere das Zirkonylphosphat gestoßen. Membranen sind sowohl aus dem rein anorganischen Material, als auch durch dessen Einbettung in organische Träger präpariert worden. Zur Regelung des Wasserhaushalts können noch Zeolithe eingebaut werden. Die Ergebnisse über Langzeitversuche über 300 Std. bei 150 °C sind vor allem für den nur bei höherer Temperatur möglichen direkten Umsatz von Kohlenwasserstoffen von Interesse: Mit Propan und Butan an Platinelektroden und anorganischer Austauschermembran wurden Stromdichten von etwa 10 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,4 V Zellspannung erzielt. Das ist ein ermutigender Anfang. Eine sparsame Verwendung von Platin wird durch direktes Imprägnieren der Membranflächen mit dem Pt-Katalysator angestrebt.

K. Schwabe (Dresden) sprach über Sauerstoffelektroden für Brennstoffelemente. Nur im stark alkalischen Gebiet läßt sich die Reduktion von Sauerstoff an katalysatorfreien Kohlelektroden mit hohen Stromdichten durchführen. Im sauren Bereich war eine Pt-Belegung erforderlich. Eine Verminderung des Pt-Gehaltes von 10 bis 20 mg/cm<sup>2</sup> auf ein Zehntel konnte Schwabe bei gleicher Aktivität der Elektrode durch anschließendes Aufbringen eines Al-V-Spinells bei 1000 °C erreichen. Die einwandfreie Belastbarkeit im Dauerversuch ist wesentlich von der Art und Menge des Hydrophobierungsmittels und dem Imprägnierungsverfahren abhängig. Das Aufbringen einer 3-proz. Polyäthylen-Lösung in Toluol hat sich gut bewährt.

O. Vohler und R. Martina (Meitingen b. Augsburg) haben einen neuen Weg zur Herstellung von Kohlelektroden für Brennstoffzellen mit einem scharfen Maximum in der Porenverteilungskurve eingeschlagen. Sie können auf ein fremdes Bindemittel verzichten, indem sie von Cellulose einheitlicher Korngröße ausgehen. Nach deren Verkokung können Körper mit ausreichender Festigkeit erhalten werden. Das integrale Porenvolumen und der Porendurchmesser lassen sich durch den Preßdruck und flüssige Preßhilfen (z.B. H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) beeinflussen. Mit der Preßhilfe kann gleichzeitig ein Katalysator in die Elektrode gebracht werden. Es ist nach dieser Methode gelungen, Doppelschicht-Kohlelektroden mit zwei Schichten unterschiedlicher Porengröße herzustellen. Die Kohlekörper haben ein elektrolyt-zugängliches Porenvolumen bis zu 75 %; ihre spezifische Oberfläche liegt je nach den Herstellungsbedingungen bei 5 bis 10 m<sup>2</sup>/g.

Nach J. M. Auclair (Marcoussis, Frankreich) können durch Sintern hergestellte Ni/Ag-Elektroden ohne Aktivierung sowohl auf der O<sub>2</sub>- als auch der H<sub>2</sub>-Seite einer Knallgasbatterie eingesetzt werden. Mit H<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> handelsüblicher Reinheit ist die Stromdichte 50 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,75 V Zellspannung und 20 °C. Bei Temperaturerhöhung auf 80 °C steigt die Stromdichte auf 300 mA/cm<sup>2</sup>. CO-Gehalte von 1 bis 5 % im Gas stören nicht; selbst bei 20 bis 30 % CO ist die Stromabnahme reversibel. Im unterbrochenen Betrieb (10 % der Zeit unter Last) beträgt die Lebensdauer der Zellen 22 Monate, unter Dauerlast (50 mA/cm<sup>2</sup>) 6 Monate.

H. A. Liebhafsky (Schenectady, USA) befaßt sich mit dem Problem der Kohlenwasserstoffe unmittelbar verbrennenden Zelle. Die anodische Oxydation von Kohlenwasserstoffen verläuft in vielen Teilschritten: Adsorption, Spaltung der C-H- und C-C-Bindungen, Ladungsaustausch, Reaktion der Zwischenprodukte mit dem Lösungsmittel und Abtransport der Reaktionsprodukte. Da die C-H-Bindungen am Katalysator sehr viel leichter als die C-C-Bindungen aufgebrochen werden, besteht die Gefahr, daß sich dort C-reiche Zwischenverbindungen ansammeln und blockierend wirken. Daher war es unerwartet, bei unverzweigten, gesättigten Kohlenwasserstoffen eine vollständige Oxydation zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu beobachten. Als Anode ist im General Electric-Laboratorium eine Netzelektrode mit eingelagertem Platinschwarz als Katalysator entwickelt worden. Eine gasseitige dünne und poröse Teflonschicht sorgt für eine stationäre Lage der Dreiphasengrenze innerhalb der Elektrode. Die Reaktivität steigt vom Methan zum Propan und Butan und fällt dann mit wachsender Kettenlänge wieder. Diese Elektrode eignet sich ebenfalls als Kathode. Wegen der kurzen Diffusionswege ist der Betrieb mit Luft an Stelle von O<sub>2</sub> ohne wesentlichen Leistungsverlust möglich. Mit 85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> als Elektrolyt und bei 150 °C werden in kompletten Zellen mit Methan oder Propan schon Stromdichten von etwa 20 mA/cm<sup>2</sup> bei 0,5 V Zellspannung erhalten. Versuche, den sauren Elektrolyten durch andere „CO<sub>2</sub>-abstoßende“, aber weniger korrosive Elektrolyte zu ersetzen, scheiterten bisher. Die schwierigste Aufgabe sieht Liebhafsky in der Verminderung des Platingehaltes der Elektroden, der Verstärkung der Aktivität durch Zusätze zum Platin oder gar dem vollständigen Ersatz des teuren Edelmetalls. Zur Zeit würde man für eine installierte Leistung von 1 kW etwa 500 g Pt benötigen.

H. Binder, A. Köhling und G. Sandstede (Frankfurt/Main) untersuchten die anodische Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Säuren. In 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist die direkte Oxydation von Methan, Äthan und Propan schon bei 90 °C und +500 mV (reversible Wasserstoff-Elektrode) vollständig durchzuführen. Äthylen wird nur zu 90 % zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O umgesetzt, wie sich nach Messungen an porösen, nicht gasdichten Goldelektroden, die 100 mg/cm<sup>2</sup> Raney-Platin als Katalysator enthalten, ergab. Unter den Alkanen sind Äthan und Propan am reaktivsten. Die Polarisierungsspannungen sind in 3 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 100 °C kleiner als in 26 N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bei 120 und 155 °C. Im Ruhezustand wird eine geringe Reformierung zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> beobachtet; Methan wird dagegen nicht gefunden. Mit Äthylen führt die Reformierung zu CO<sub>2</sub> und Äthan. Propan vermag einen Teil des adsorbierten Wasserstoffs von der Pt-Oberfläche zu verdrängen. Das konnte der Vortragende aus Stromspannungskurven nach der potentiostatischen Dreieckspannungs-Methode folgern. Die Oxydation des Kohlenwasserstoffs findet an der unbedeckten Oberfläche, im Doppelschicht-Teil, statt.

## II. Hochtemperaturzellen

G. H. J. Broers und M. Schenke (Amsterdam, Holland) befaßen sich mit Hochtemperaturzellen mit Schmelzelektrolyt. Diese Zellen wurden hinsichtlich Lebensdauer und Belastbarkeit in den letzten Jahren wesentlich verbessert, wenn auch –

nach den Worten *Broers* – bis zur Betriebsreife noch ein weiter Weg zurückzulegen ist. Bei der hohen Betriebstemperatur, etwa 720 °C, werden an die Stabilität des pastenförmigen Elektrolyten (Alkalicarbonat/MgO) und Elektroden höhere Ansprüche gestellt als in Niedertemperaturzellen. An Zellen mit porösen Ni-Anoden und Ag- oder CuO-Kathoden wurden Puls- und Impedanzmessungen durchgeführt. Der Transport im Elektrolytfilm an den Elektroden ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Ohmsche Spannungsabfall  $i \cdot R$  in der Zelle macht den Hauptteil der Gesamtpolarisation aus. Im Langzeitversuch steigt  $i \cdot R$  durch Verdampfungsverluste der Carbonat-Elektrolyten an, während die übrigen Polarisationsanteile nach zwei Monaten konstant werden. Kleine Zellen ließen sich über 6 Monate mit 100 mA/cm<sup>2</sup> belasten. Die Zellspannung sank während dieser Zeit von 750 auf 480 mV. In zehn hintereinander geschalteten Stufen kann aus einem Gemisch von 1 Teil H<sub>2</sub> + 1 Teil CO<sub>2</sub> 90 % des Brennstoffs genutzt werden, wenn die Elektroden mit 62 mA/cm<sup>2</sup> belastet werden. Für das Gas an der Kathode, 2,5 Teile Luft + 1 Teil CO<sub>2</sub>, ist die Ausbeute unter gleichen Bedingungen 94 %.

In dem Bestreben, Erdgas als Brennstoff elektrochemisch zu nutzen, entwickelt – wie *P. Loy* (La Plaine-St. Denis, Frankreich) mitteilte – die Gaz de France seit 1961 Hochtemperaturzellen mit Alkalicarbonatschmelzen. Die Korrosion der porösen Ag-Kathode hat man durch Aufbringen einer 0,1 mm dicken, gesinterten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht unterdrücken können. Wahrscheinlich werden sich die stoßempfindlichen Elektroden aber nicht in Filterpressenart stapeln lassen. Es werden jetzt konzentrische Elektrodenanordnungen erprobt. Ein palladium-aktiviertes Kohlerohr ist Anode; darauf ist die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fritte mit dem Elektrolyten und dann die Ag-Elektrode angebracht. Das Kohlerohr wird vom Brenngas durchströmt, während die außen liegende Kathode vom Luft/CO<sub>2</sub>-Gemisch umspült wird. Die mechanische Beständigkeit der Anordnung ist befriedigend, das elektrochemische Verhalten dagegen noch nicht. Bei 600 °C und 20 mA/cm<sup>2</sup> beträgt die Lebensdauer nur einige Tage.

### III. Zellen mit festem Elektrolyt

Wie *D. W. White* (Schenectady, USA) ausführte, hat mit 7 bis 10 Mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiertes ZrO<sub>2</sub> bei 800 bis 900 °C eine höhere Leitfähigkeit als ZrO<sub>2</sub> mit 11 bis 14 Mol % CaO. Der allmähliche Leitfähigkeitsabfall kann durch kurzzeitiges Aufheizen auf 1200 bis 1400 °C rückgängig gemacht werden. Eine Zelle mit diesem Elektrolyten in Tiegelform und flüssigem Silber im Innern als Sauerstoff-Kathode hat *White* 5 Monate lang mit Erdgas als Brennstoff betrieben. Das Methan pyrolysiert an der äußeren Wandung; der pyrolytische Kohlenstoff wird elektrochemisch zu CO oxydiert. CO und H<sub>2</sub> entweichen aus der Zelle und müßten in anderen Zelltypen umgesetzt werden.

Als zweckmäßige Konstruktion einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle schlagen *H. H. Möbius* und *B. Rohland* (Greifswald) ein Bündel von 2500 je 1 m langen Rohren pro m<sup>2</sup> vor, die innen mit Brenngas und außen mit Luft versorgt werden. Große Einheiten lassen nur dann einen hohen Wirkungsgrad erwarten, wenn die Verlustwärme und die restliche Verbrennungswärme in einer angeschlossenen Wärmekraftmaschine nutzbar gemacht werden. Problematisch ist die Herstellung stabiler Elektroden. Die Autoren schlagen die Erhöhung der Elektronenleitfähigkeit durch Zugabe von Ce-, U- und Pr-Oxyden zu den Oberflächenbezirken des ZrO<sub>2</sub> vor. Die Kontaktierung der oxydkeramischen Elektroden könnte dann durch punktförmig aufgelegte metallische Abnehmer erfolgen.

### IV. Porenfreie Elektroden

Wenn man die Reformierung nach *M. A. Vertes* und *A. J. Harner* (New York, USA) innerhalb der Zelle, und zwar im Gasraum einer porenfreien Palladium-Silber-Folienelektrode, ablaufen läßt, dann kann man die in der Zelle ent-

wickelte „Verlustwärme“ für die endotherme Reaktion im Gasraum ausnutzen. Da die Folienelektrode schon bei niederm H<sub>2</sub>-Partialdruck zufriedenstellend arbeitet, genügen 200 bis 250 °C im Reformierungsraum. Ein Nickel-Trägerkatalysator katalysierte den Kohlenwasserstoff-, ein Zink/Kupferoxyd-Katalysator den Methanol-Umsatz. Mit n-Hexan hat *Vertes* bei 250 °C eine Grenzstromdichte von 85 mA/cm<sup>2</sup> bestimmt. Mit Methanol/Wasserdampf-Gemischen ließen sich schon bei 200 °C Stromdichten von 100 bis 200 mA/cm<sup>2</sup> bei sehr kleiner Polarisation messen. In kompletten Zellen mit 85-proz. KOH als Elektrolyt fungierten Bacon-Elektroden als Sauerstoff-Kathoden. Mit Benzin und Sauerstoff gespeist, ist die Zelle bei 250 °C und 0,7 V mit 100 mA/cm<sup>2</sup> belastbar.

*S. M. Chodosh* und *H. G. Oswin* (New York, USA) untersuchten die Aktivierung porenfreier Pd/Ag-Elektroden als Wasserstoffanoden. Der Eintritt des Wasserstoffs in die Pd-Phase ist kinetisch stark gehemmt, wie seit Jahrzehnten bekannt ist. *Chodosh* diskutierte die verschiedenen Möglichkeiten der Aktivierung der gasseitigen Folienoberfläche, so das Ätzen, die oxydierende und reduzierende Behandlung bei höherer Temperatur, das Aufrauen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver und das Aufbringen von porösen Pd- oder Pt-Schichten. Aktivierende Edelmetallschichten wurden galvanisch oder auch stromlos durch Eintauchen der wasserstoff-beladenen Palladiumfolie in die Edelmetall-Lösung erzeugt. Auf diese Weise aktivierte Folienanoden von 40 bis 400 µ Dicke zeigten diffusionsbedingte Grenzströme, die der Foliendicke reziprok waren. Die Beständigkeit der Aktivierungsschicht wurde bei 250 °C über einige hundert Stunden bei einer Belastung von 100 mA/cm<sup>2</sup> verfolgt.

*A. Küssner* (Erlangen) untersuchte irreversible Veränderungen in porenfreien Palladium/Silber-Folienelektroden für Wasserstoff. Das Nachlassen der Aktivität und der Belastbarkeit von Wasserstoff-Folienelektroden im Dauerversuch haben zur Entdeckung irreversibler Vorgänge in der Folie geführt. Bei der Aufnahme von Wasserstoff in die Palladium/Silber-Legierung tritt eine kontinuierliche Gitteraufweitung ein. Wenn die Folienelektrode nun sprunghaftem Belastungswechsel unterworfen wird, so verursacht der in der Nähe der Folienoberfläche auftretende Druckgradient plastische Verformung des Folienmaterials. Die Wasserstoff-Diffusion wird durch die resultierende Gefügestörung beeinträchtigt. Dies konnte durch Schlifffbilder belegt werden. Durch die wechselweise Dehnung und Kontraktion kommt es außerdem lokal zum Abheben der Aktivierungsschicht vom Grundmaterial. Abhilfe läßt sich durch Härtung des Materials erhoffen.

### V. Elektrokatalyse

*C. E. Heath* (Linden, N.J., USA) ging von der Annahme aus, daß die Methanol-Oxydation am Platinkontakt über Oberflächenoxyde läuft. Da das übliche Platinschwarz in saurer Lösung die Reaktion an der Elektrode ungenügend beschleunigt, wurde versucht, die Platinoberfläche durch Einbau von Fremdmetallen zu modifizieren, d. h. die spezifische Oberfläche zu vergrößern, die Bandstruktur zu verändern oder Defektstellen einzuführen. Die Experimente hatten nicht den gewünschten Erfolg. Aktivierend wirkte dagegen der Einbau unbeweglicher Redoxpaare in die Katalysatoroberfläche, die dann das Potential der Elektrode bestimmen. Mit einem Platin/Ruthenium-Katalysator wurden Methanol/Luft-Zellen gebaut, die bei 40 bis 60 °C und einer Zellspannung von 0,5 V mit 50 mA/cm<sup>2</sup> belastbar sind. In einer 16-zelligen Batterie werden etwas niedrigere Zellspannungen gefunden.

Nach *F. P. Dousek* (Prag, Tschechoslowakei) ist die Handhabung von Raney-Nickel-Wasserstoffelektroden durch den pyrophoren Charakter dieses Katalysators erschwert. Diese Erschwernis läßt sich beseitigen, wenn man die Hauptmenge des adsorbierten Wasserstoffs austreibt, entweder durch anodisches Polarisieren oder durch Behandeln mit organischen hydrierbaren Verbindungen. In jedem Fall aber wird die katalytische Aktivität durch diese Nachbehandlung be-

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 Füllen 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.

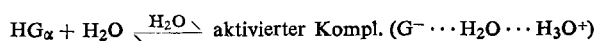
[VB 952]

## 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]