

einer zusätzlich in die Analysenlösung eingetauchten unpolarisierten Bezugselektrode, z. B. einer Kalomelektrode.

Die Ausführungsform A) liefert für elektrochemisch reversible Titrationsreaktionen eine Indikationskurve (Potential/Volumen-Kurve), die durch eine scharfe Spitze gekennzeichnet ist, und für irreversible Systeme steil ansteigende Kurven, die im Aussehen etwa den potentiometrischen vergleichbar sind. Maximum bzw. Wendepunkt liegen am chemischen Äquivalenzpunkt.

Die Ausführungsform B) führt unabhängig von der Reversibilität des chemischen Vorgangs zu einer steil ansteigenden Potential-Volumen-Kurve; ihr Wendepunkt liegt jedoch nicht genau am Äquivalenzpunkt. Die Abweichung, die positiv oder negativ sein kann, je nachdem, ob der Indikationsvorgang an der Anode oder der Kathode abläuft, nimmt mit steigender Verdünnung der Analysenlösung zu. Der Vorteil dieser Technik liegt somit mehr auf dem Gebiet des Studiums von Elektrodenreaktionen als auf dem der Indikation.

Unabhängig von der Ausführungsform besteht bei der voltametrischen Indikation ein Zusammenhang zwischen der Polarisationsstromdichte an den Elektroden und der Konzentration der Analysenlösung. Optimale Verhältnisse sind gegeben, wenn für die Titration mit 0,1 N Maßlösungen eine Polarisationsstromdichte von etwa 0,05–0,1  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  vorliegt, für die Titration mit 0,01 N und 0,001 N Lösungen eine Polarisationsstromdichte von etwa 0,02–0,05  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$  bzw. 0,005–0,02  $\mu\text{A}/\text{mm}^2$ .

Meist ist die voltametrische Indikation (Ausführungsform A) der potentiometrischen überlegen und liefert, z. B. bei der Titration von Ce(IV) oder V(V) mit Fe(II), noch mit 0,0001 N Maßlösungen gut auswertbare Kurven. Komplexometrische Titrationsen etwa von Cu, Pb, Zn oder Ca, die potentiometrisch nicht direkt indizierbar sind, lassen sich mit solcher Schärfe indizieren, daß eine höhere Analysengenauigkeit erreicht werden kann als mit den üblichen Farbindikatoren. [VB 985]

## Zur heterogenen Katalyse mit elementarem Bor und mit Nickelboriden

H.-J. Becher, Münster

GDCh-Ortsverband Marl, am 9. März 1966

In Fortführung früherer Versuche<sup>[1]</sup> wurde die katalytische Dehydratisierung von Isopropanol-Dampf an elementarem Bor, hergestellt nach verschiedenen Methoden<sup>[\*]</sup> und an technischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakten in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit vergleichend gemessen. Der wirksamste Katalysator war feinteiliges Bor der  $\alpha$ -Modifikation mit einer Oberfläche von 15 bis 30  $\text{m}^2/\text{g}$ , das den wirksamsten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kontakt, bezogen auf die Kontaktmenge um das zweifache, bezogen auf die Flächeneinheit um das 50-fache übertraf.

Aus der Bestimmung des Sauerstoffgehaltes und der mit  $\text{D}_2\text{O}$  austauschfähigen Protonen in feinverteiltem  $\alpha$ -Bor folgt, daß pro Boratom in der Oberfläche im Durchschnitt eine OH-Gruppe vorhanden ist. Bei der Dehydratisierung von  $\text{CD}_3\text{CH}(\text{OD})\text{CD}_3$  und  $\text{CH}_3\text{CD}(\text{OH})\text{CH}_3$  an  $\alpha$ -Bor wird das Wasserstoffatom des sekundären Kohlenstoffs praktisch überhaupt nicht abgespalten oder ausgetauscht, im Gegensatz zu den Wasserstoffatomen der  $\text{CD}_3$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Austauschversuche zwischen  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$  und  $\text{D}_2\text{O}$  bei 300 °C zeigten ebenfalls, daß in Gegenwart des  $\alpha$ -Bor-Kontakts vorwiegend H-Atome der  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppe ausgetauscht werden; ohne  $\alpha$ -Bor findet unter sonst gleichen Bedingungen

kein Austausch statt. Diese Beobachtungen stehen mit der Modellvorstellung von Eucken und Wicke<sup>[2]</sup> zur katalytischen Dehydratisierung an Metalloxiden in Übereinstimmung. Feinverteiltes  $\alpha$ -Bor ist demnach durch seine BOH-Gruppen in der Oberfläche ein schwach saurer, oxidischer Dehydratisierungskatalysator, wobei die hohe Wirksamkeit der BOH-Gruppen hervorzuheben ist, die offensichtlich durch die besondere Anordnung<sup>[\*]</sup> der Boratome im  $\alpha$ -Bor-Gitter verstärkt wird, da Borsäure selbst unter diesen Bedingungen Isopropanol nicht dehydratisiert, sondern mit ihm einen Ester bildet.

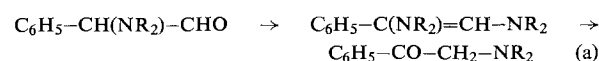
Die Nickelboride  $\text{Ni}_3\text{B}$ ,  $\text{Ni}_2\text{B}$  wirken auf Alkohole dehydrierend. Ihre Wirksamkeit ist bei der heterogenen Gaskatalyse geringer als die feinpulvrigen Nickels (Carbonyl-Nickel). Dagegen zeigen Elektroden aus Nickelboriden in einer Brennstoffzelle bei der anodischen Oxidation von Wasserstoff und Methanol günstigere Eigenschaften als Nickelelektroden<sup>[3]</sup>. Durch Umsetzung der Nickelboride mit Aluminium bei 675 °C werden diese in binäre Nickel-Aluminium-Phasen und sehr borreiche Nickelboride übergeführt, von denen ein  $\text{NiB}_{12}$  charakterisiert wurde. Diese Legierungen können mit Natronlauge in ein Gemisch aus Raney-Nickel und  $\text{NiB}_{12}$  übergeführt werden, aus dem Elektroden für Brennstoffzellen hergestellt wurden, die bei der anodischen Methanol-Oxidation einer Elektrode aus  $\text{NiB}_{12}$ -freiem Raney-Nickel überlegen waren<sup>[3]</sup>. [VB 989]

## Umlagerungen bei $\alpha$ -substituierten Aldehyden

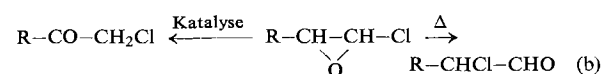
A. Kirrmann, Paris (Frankreich)

GDCh-Ortsverband München, am 19. Februar 1966

Der Angriff nucleophiler Reagentien auf  $\alpha$ -halogenierte Aldehyde findet primär an der Carbonylgruppe statt. Dies kann mit den nucleophilen Partnern  $\text{OH}^-$ ,  $\text{OR}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  und  $\text{CN}^-$  zu Favorski-Umlagerungsprodukten führen, oder zu stabilen Epoxiden, z. B. bei Alkoholaten und besonders bei Cyaniden. Zunächst entstandene substituierte Aldehyde ( $\text{SH}$ ,  $\text{SR}$ ,  $\text{SAR}$ ,  $\text{NR}_2$ ) sind oft wenig stabil und lagern sich in Ketone um, manchmal spontan, z. B.  $\text{RCH}(\text{NR}_2)\text{CHO} \rightarrow \text{R-CO-CH}_2\text{-NR}_2$ , oder unter saurer (Substituent: OH, OR, SR) oder basischer Katalyse (Substituent: OH, OAc), oder durch Amine über Endiamine gemäß Gl. (a).

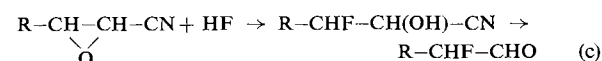


Entsprechend substituierte Epoxide sind oft sehr instabil und lagern sich thermisch in Aldehyde (Substituent: OAc, Cl), katalytisch<sup>[\*\*]</sup> in Ketone um (Substituent: OR, Cl) [siehe Gl. (b)]. Die katalytische Umlagerung verläuft über Enole.



Die Reaktion mit Alkalien und Aminen ist nur bei verzweigten  $\alpha$ -Chloraldehyden bimolekular. Bei unverzweigten  $\alpha$ -Halogenaldehyden muß man ein Zwischenprodukt mit zwei Aldehydmolekülen annehmen.

Epoxynitrile erlauben die Synthese sonst schwer zugänglicher, z. B.  $\alpha$ -fluorierter Aldehyde, gemäß Gl. (c).



[VB 990]

[1] H. J. Becher, L. Marosi u. H. Widmann, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Freiburg/Brsg. 1964; Angew. Chem. 76, 574 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 644 (1964).

[\*] Untersucht wurde feinpulvriges  $\alpha$ -Bor, hergestellt durch Reduktion von  $\text{BBR}_3$  in der Gasphase mit  $\text{H}_2$ , sowie amorphes Bor der Firmen Borax Consolidated Comp., London, und des Consortiums für elektrochemische Industrie, München.

[\*] Vgl. B. F. Decker u. J. S. Kasper, Acta crystallogr. 12, 503 (1959).

[2] E. Wicke, Angew. Chem. 59, 34 (1947).

[3] Nach Messungen in den physikalisch-chemischen Laboratorien der Robert Bosch GmbH, Stuttgart-Feuerbach. – Vortrag H. Jahnke, Stuttgart-Feuerbach, bei den „Journées Internationales d'Etude des Piles à Combustible“, Brüssel 1965.

[\*\*] Katalysatoren: Brönsted- oder Lewis-Säuren.