

Die Banden des Wassers, der  $-\text{SO}_3^-$  und der  $\text{>CH-}$ -Gruppen, ferner bei der Säureform mit zunehmender Trocknung neu auftretende Banden und insbesondere eine Kontinuumsabsorption liefern folgendes Bild der Hydratationsverhältnisse: In den Salzformen lagert sich nahezu alles Wasser, auch das erste, an das Kation an. Erst bei großer Feuchtigkeit findet man wenig andersartig angelagertes Wasser. In der Säureform liegen bei großen Feuchtigkeiten

$-\text{SO}_3[\text{H}_2\text{O}_4]^{+}$ -Komplexe vor. Sie gehen beim Abbau zunächst in  $-\text{SO}_3[\text{H}_2\text{O}]^{+}$ -Komplexe über. Beim weiteren Abbau verändern sich die  $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen tiefgreifend. Es bilden sich entweder  $-\text{SO}_2\text{OH}$ -Gruppen oder das Anhydrid. Innerhalb der  $-\text{SO}_3[\text{H}_2\text{O}]^{+}$ - und  $-\text{SO}_3[\text{H}_2\text{O}_4]^{+}$ -Komplexe fluktuiert das Proton stark und hält sich bei letzterem bevorzugt in der Nähe der  $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe auf. [VB 485]

## Frühjahrstagung der Electrochemical Society

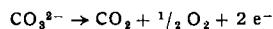
### Symposium über Brennstoffelemente

1. und 2. Mai 1961 in Indianapolis, Indiana, USA

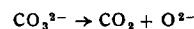
Aus den Vorträgen:

*G. J. JANZ und F. SAEGUSA, Troy, NY., USA: Mechanismus der anodischen Sauerstoff-Entwicklung in Carbonat-Schmelzen.*

Carbonat-Schmelzen (meist eutektische Mischungen aus Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbonat nach Broers und Chambers) sind zwischen 500 und 800 °C Elektrolyte guter Leitfähigkeit. Bei diesen Temperaturen laufen die Elektrodenreaktionen praktisch ohne Polarisation ab; auch die Auswahl von Katalysatoren ist nicht kritisch. Derartige Elektrolyte sind daher für Elemente geeignet, in denen relativ reaktionsträge Brennstoffe (z. B. Kohlenoxyd, Methan, Äthan) elektrochemisch mit Sauerstoff umgesetzt werden sollen. Bei der Sauerstoff-Entwicklung an Edelmetallektroden unterteilt sich die Bruttoreaktion



in die rasche Teilreaktion



und den geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt



Als Vergleichselektrode diente ein sauerstoff-umspültes Platinblech. Die Experimente wurden durch Korrosionserscheinungen stark beeinträchtigt: So wurden Elektrolysegefäß aus Nickel in kurzer Zeit zerstört. Selbst an den Platin-Elektroden waren Veränderungen der Metallocberfläche zu beobachten. Nickel-Chrom-Legierungen sind dagegen hinreichend beständig.

*E. JUSTI und A. WINSEL, Braunschweig: Elektroden für Brennstoffelemente nach dem DSK-System.*

DSK-Diffusionselektroden für Wasserstoff und Sauerstoff bestehen aus einem Trägerskelett aus Sintermetall (Nickel oder Silber), dem als Katalysator Raney-Nickel (für Wasserstoff) bzw. Raney-Silber (für Sauerstoff) eingelagert ist. Beide Elektrodenarten besitzen eine feinporöse Deckschicht (Doppelschichtelektroden), um das Durchperlen von Gas zu vermeiden. Auf diese Weise wird das zugeführte Gas zu mehr als 95 % an der Dreiphasen-Grenze Gas-Katalysator-Elektrolyt elektrochemisch umgesetzt. Bei 40 °C und 100 mA/cm² zeigen Doppelschichtelektroden aus Nickel mit Wasserstoff eine Polarisation von 100 mV. Für eine mit Sauerstoff beschichtete Silber-Einschicht-Elektrode beträgt die Polarisation für 20 °C und 150 mA/cm² 600 mV. Bei den (ohne Gasverlust arbeitenden) Sauerstoff-Doppelschichtelektroden sind die Stromdichten bei gleicher Polarisation geringer.

Bei Dauerversuchen bei 30 °C mit einer Belastung von 100 mA/cm² und einem Elektrodenabstand von 4 mm blieb während eines Jahres die Klemmspannung des Elementes konstant bei etwa 0,6 V.

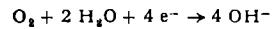
*E. A. OSTER und L. E. CHAPMAN, Lynn, Mass., USA: Entwicklung einer tragbaren Brennstoffelement-Einheit, die mit Luftsauerstoff gespeist wird.*

In der tragbaren 200 W-Batterie sind nach dem Filterpressenprinzip 37 Zellen in Serie geschaltet. Die Einzelzelle besteht aus einer sauren Ionenaustauschermembran, der zu beiden Seiten Elektroden in Form einer dünnen Katalysatorschicht (Dicke etwa 50  $\mu$ ) nach einem Spezialverfahren aufgebracht sind. Auf der Wasserstoff-Seite dient Palladium als Katalysator, auf der Sauerstoff-Seite eine Mischung von Palladium und Platin. Das durch die elektrochemische Knallgasreaktion gebildete Wasser tropft nach unten ab. Der Wasserstoff wird in einem kleinen Generator aus Natiumborhydrid und Schwefelsäure hergestellt. Die Luft wird mit einem Ventilator der Sauerstoffseite zugeführt. Im Anschluß an die Membran ist auf dieser Seite ein Kühlrippensystem angebracht, an dem die Luft entlang geführt wird, um eine zu starke Erwärmung der Membranoberfläche zu unterbinden. Zusätzlich sorgen über die Membranoberfläche verteilte Dichte für einen konstan-

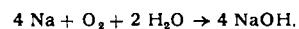
ten Feuchtigkeitsgehalt der Membran. Mit dieser Anordnung sind Dauerbelastungen von 10 mW/cm² möglich. Die Lebensdauer der Einheit beträgt etwa 1000–2000 h. Während Kohlenoxyd als Katalysator gut wirkt, können dem Wasserstoff bis zu 70 % Stickstoff oder Kohlendioxid beigemischt werden.

*E. YEAGER, Cleveland, Ohio, USA: Alkalische Amalgamsauerstoffelemente.*

Der negative Pol dieses Elements besteht aus einer vertikalen Stahlelektrode, an der kontinuierlich flüssiges Amalgam herabfließt. Das Amalgam wird außerhalb der Zelle durch Auflösung von Natrium oder anderen Alkalimetallen in Quecksilber hergestellt. Von unten wird im Gegenstrom Wasser zugeführt. Als Elektroden dienen einschichtige Sauerstoff-Diffusionselektroden aus gesintertem Silber. Durch die Reaktion an der Sauerstoffseite entstehen  $\text{OH}^-$ -Ionen, die für eine ausreichende Leitfähigkeit des Elektrolyten sorgen:



Die Bruttoreaktion der Zelle ist



Natrium ist somit der kontinuierlich zugeführte Brennstoff dieses Elementes.

Die Ruhespannung des Elementes beträgt etwa 1,9 V. Bei 20 °C und 200 mA/cm² erhält man eine Klemmspannung von 1,4 V. Strombelastungen bis zu 500 mA/cm² sind möglich. Das in der Luft enthaltene  $\text{CO}_2$  ist ungefährlich, da die gebildete Lauge abgeführt wird. Über Versuche mit einer 5-Zellen-Einheit von mehreren 100 W wurde berichtet. Das Zellengewicht pro erzeugtes Kilowatt beträgt etwa 60 kg, davon entfallen 12 kg auf das im Kreis geführte Quecksilber. Vorteile des Elementes sind die relativ große Klemmspannung sowie die günstigen Stromdichten. Schwierigkeiten entstehen z. B. durch die Bildung von Amalgambutter.

*W. VIELSTICH, Bonn: Probleme mit sauerstoff-haltigen Kohlenwasserstoffen als Brennstoffe in galvanischen Elementen.*

Die elektrochemische Oxydation von Alkoholen, Aldehyden und Säuren läuft meist in mehreren Teilschritten ab. Auch rein chemische Reaktionen können beteiligt sein. Es ist im allgemeinen schwer zu entscheiden, ob es sich um eine vorgelagerte rein chemische Dehydrierung und anschließende Wasserstoff-Oxydation als elektrochemischen Teilschritt handelt oder ob der „flüssige Brennstoff“ selbst in Form eines Elektron-Radikal-Mechanismus am potentialbestimmenden Vorgang beteiligt ist.

Die von Knorr und Will entwickelte Dreiecksspannungsmethode ist gut geeignet, einen qualitativen Überblick über die Art der an den Elektroden ablaufenden Vorgänge zu erhalten. Legt man gegenüber einer Vergleichselektrode eine periodische Dreiecksspannung mit Hilfe eines Potentiostaten an die Meßelektrode, so erhält man ein Spektrum in Form eines Strom-Spannungs-Diagramms (mit Maxima an den die Elektrodenreaktionen kennzeichnenden Potentialen), das für den jeweiligen Brennstoff charakteristisch ist.

Die Vollständigkeit des Reaktionsablaufes sowie die Zahl der pro Molekül umgesetzten Protonen kann durch Aufnahme von Potential-Zeit-Kurven bei vorgegebenem konstantem Elektrolysestrom verfolgt werden. Bei der Umsetzung von Methanol in alkalischer Lösung über Formaldehyd und Formiat zu Carbonat wurden mehr als 5,5 Elektronen pro Molekül festgestellt. Bei der anodischen Oxydation von Formaldehyd in alkalischer Lösung wird gleichzeitig mehr oder minder stark molekularer Wasserstoff entwickelt. Neben den Platinmetallen sind auch Gold und Silber als Katalysatoren wirksam. Zusätzliche Untersuchungen mit Wasserstoff an Silber haben gezeigt, daß die elektrochemische Oxydation von atomarem Wasserstoff durchaus möglich ist, obwohl molekularer Wasserstoff sich wie ein Inertgas verhält.

*O. BLOCH, M. PRIGENT und J. C. BALACEANU, Paris: Alkohol-Elemente; Studium der schrittweisen Oxydation des Brennstoffes.*

Untersuchungen mit Methanol, Formiat, Formaldehyd und Propanol in stark alkalischer Lösung wurden in kompletten Elementen bei 60 °C ausgeführt. Als Elektrolyt diente 6 n KOH. Die mit Sauerstoff beschickte Kohle-Elektrode wurde durch ein Diaphragma von dem Brennstoff-Elektrolyt-Gemisch abgetrennt. Die Brennstoffelektrode bestand aus einer porösen Kohle, die mit 40-proz. Platinchlorid- und 2-proz. Rhodiumchlorid-Lösung imprägniert und anschließend im Wasserstoffstrom bei 150 °C reduziert worden war. Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte wurden laufend analytisch bestimmt.

Isopropanol wird quantitativ in Aceton übergeführt. Mit n-Propanol erhält man überwiegend Kaliumpropionat, und nebenbei etwa 1,25 g/Mol Aldehyd-Polymerisate. Methanol reagiert in drei Schritten über Formaldehyd und Formiat zu Carbonat. Hierbei ist die Formiatreaktion der langsamste Schritt. Formaldehyd als Ausgangsmaterial lässt sich bei 60 °C in alkalischer Lösung quantitativ schlecht untersuchen, da durch Polymerisation ein großer Teil des Aldehyds verbraucht wird. Außerdem vergiften die adsorbierten Polymerisationsprodukte die Elektrodenoberfläche.

#### Aus den Diskussionen:

In einer abschließenden Diskussion wurde erörtert, welche Entwicklung für die Brennstoffelemente in den nächsten Jahren zu erwarten ist. Für besonders aussichtsreich hält man die Verwertung des industriellen Abfall-Wasserstoffs in Wasserstoff-Sauerstoff-Elementen. Auch den Notstrombedarf könnte man mit Wasserstoff-Sauerstoff-Elementen befriedigen. Im übrigen werden den  $H_2-O_2$ -Zellen noch weitere Anwendungsmöglichkeiten eingeräumt,

wenn diese mit vorgeschaltetem Ammoniak-Zerleger als Wasserstoffversorgung und Luftsauerstoff arbeiten. Hier wird an den elektrischen Antrieb von Fahrzeugen und Zugmaschinen, vor allem in der Industrie, gedacht.

Von den anderen Zelltypen werden für den Bereich niedriger Temperaturen die Methanol-Zellen für sauren und alkalischen Elektrolyten genannt. Für Hochtemperaturzellen kommt die Verwendung von Synthesegas aus der Kohlekonvertierung und der Methan-Crackung in Betracht.

Diese Entwicklungen werden vermutlich durch Herstellung billiger Gleichstrom-Motore und Verbesserung der Gleichstrom-Wechselstrom-Umwandler unterstützt.

Für militärische Zwecke haben die Brennstoffelemente nach E. M. Cohn vorläufig keine besondere Bedeutung; derzeit werden Photozellen und herkömmliche Batterien verwandt. Andererseits sind die im Auftrag der U. S. Navy entwickelten 200 W-Membran-Batterien der General Electric Co. im Stadium der technischen Erprobung.

Für die Amalgam-Sauerstoff-Zellen verspricht man sich eine industriell interessante Anwendungsmöglichkeit in der Kombination dieser Zellen mit der Chloralkali-Elektrolyse.

Von besonderem Interesse für Forschung und Entwicklung von Brennstoffelementen sind die ersten Erfolgsmeldungen über die elektrochemische Umsetzung von Kohlenwasserstoffen wie Äthan, Äthylen und Propan bei Temperaturen unter 100 °C. L. R. Griffith von der California Research Co. berichtete über Versuche mit Äthylen und Propan in Schwefelsäure bei 80 °C an platiniertem Platin. In Dauerversuchen wurden 80 bis 90 % zu  $CO_2$  umgesetzt. Bei General Electric erhielt man mit Äthylen und Propan bei Zimmertemperatur Stromdichten von 2 bis 4 mA/cm<sup>2</sup>.

[VB 487]

## Berg- und Hüttenmännischer Tag der Bergakademie Freiberg

24. bis 27. Mai 1961

#### Aus den Vorträgen:

*M. v. ARDENNE, Dresden: Hochvakuumsschmelzen mit dem Dresden-Elektronenstrahl-Mehrkammerverfahren.*

Von anderen Elektronenstrahl-Schmelzverfahren unterscheidet sich das Dresden durch die Anordnung des Elektronenstrahlers (Zweipolssystem) außerhalb der eigentlichen Vakuumkammer, in der der Umschmelzprozeß vor sich geht. Der elektronenoptisch gebündelte Elektronenstrahl gelangt durch mehrere Blenden kleinen Durchmessers in den Vakuumkessel. Der Raum zwischen jeweils 2 Blenden wird gesondert evakuiert; dadurch haben Druckanstiege durch Gasausbrüche keinen Einfluß auf die Gleichmäßigkeit des Elektronenstrahls (24 kV, 60 kW). Zwischen Kathoden- und Schmelzraum darf ein Druckverhältnis von 1:100 bestehen. Deswegen kann im Schmelzraum je nach Bedarf ein Druck zwischen  $10^{-2}$  und  $< 10^{-4}$  Torr vorgegeben werden. Es ist möglich, den Strahl zu bündeln und zusätzlich zu bewegen. Es können Brennfleckdurchmesser zwischen 5 und 50 mm eingestellt werden; die maximale Leistungsdichte ist 300 kW/cm<sup>2</sup>. Das Umschmelzgut wird im allgemeinen als stabförmiger Körper von der Seite in den Strahl hineingeschoben. Der Strahl erwärmt das eine Ende, das aufgeschmolzene Gut tropft in eine darunter stehende Kokille, die u. U. durch einen Teil des Strahls erwärmt werden kann. Durch die intensive Bewegung des aufgeschmolzenen Materials vor dem Abtropfen ergibt sich eine gute Entgasung. Temperaturen bis 7000 °C können erreicht werden. Der Wirkungsgrad ist abhängig vom geschmolzenen Material.

Bisher wurden folgende Substanzen geschmolzen: Ti, W, Ta, Mo, Nb, Zn, Fe, Ni, Cu, Cd, Si, Ge,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ . Mögliche Verfahren: Schmelzen (massive oder geprägte Stäbe, Granula, Schwamm), Gießen, Sintern und Verdampfen.

Es ist geplant, das diskontinuierliche Verfahren zum kontinuierlichen zu entwickeln und die Leistung von 60 über 200 auf 1000 kW zu steigern; dabei soll die Strahlspannung nicht über 35 kV gesteigert werden.

*H. FÖRSTER, Dresden: Über einige mit dem Dresden-Elektronenstrahl-Mehrkammerverfahren erzielte Schmelzergebnisse.*

Im vorstehend beschriebenen Ofen wurden Knüppel aus Wälz-lagerstahl umgeschmolzen. Es ergab sich eine Verringerung des Schlagkengehaltes, eine Verringerung von Mn, S, Cu, N, H und O. Si- und Cr-Gehalte blieben konstant. Das gleiche gilt für höher-legierte Chrom-Molybdän- und Mangan-Chrom-Stähle.

Im Vakuumlichtbogenofen geschmolzener Titan-Schwamm konnte durch Umschmelzen im Dresden Ofen von einer Härte

$HV 30 = 190$  auf  $HV 30 = 170$  kp/mm<sup>2</sup> gebracht werden. Ging man gleich von gepreßtem Ti-Schwamm (Qualität TG 1) aus, so lag die Härte bei 159 kp/mm<sup>2</sup>.

*M. GÖHLER, Freiberg: Über die Abscheidbarkeit der bei der Desoxydation mit Mangan-Silicium-Aluminium-Legierungen gebildeten Oxyde.*

Durch komplexe Desoxydationsmittel wird eine bessere Entfernung des im flüssigen Stahl gelösten Sauerstoffs erzielt. Die Zusammensetzung des Desoxydationsmittels bestimmt näherungsweise die Zusammensetzung der entstehenden oxydischen Schlacken. Als wesentlicher Faktor für das Aufsteigen der bei der Desoxydation gebildeten Schlacken aus dem Stahlbad wird die Größe der Grenzflächenspannung zwischen Schlacke und flüssigem Stahl angesehen. Sie wurde für das System  $MnO-SiO_2-Al_2O_3$  bestimmt. Dazu wurden Schlacken verschiedener Zusammensetzung aus den Oxyden erschmolzen und aus der Tropfenform einer geschmolzenen Schlackensplitters die Oberflächenspannung berechnet. Außerdem wurden die Randwinkel eines auf einer Weicheisen-Schmelze schwimmenden Schlackentropfens gemessen. Aus dem Randwinkel, der Oberflächenspannung der Schlacke und der Oberflächenspannung von Stahl kann man die Grenzflächenspannung errechnen. Mit steigendem Mn-Gehalt der Schlacke sinkt die Grenzflächenspannung bzw. nimmt die Benetzbareit zu. Das gleiche gilt auch für steigenden Mangan-Gehalt der Stahlschmelze. Eine Erhöhung des  $Al_2O_3$ -Gehaltes der Schlacke verringert die Benetzbareit, verbessert also die Abscheidung.

*J. CZEKEL, K. HERFURTH und R. MAI, Freiberg: Über den Zirkon-Effekt bei Aluminium-Legierungen.*

Bei technischen Gußstücken wird ein feinkristallines Gefüge angestrebt. Durch Zr-Zusätze ergibt sich eine Kornfeinung. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Einflusses von Zr auf das Makrogefüge wurden Zr-Gehalt, Gieß- und Haltetemperaturen sowie Erstarrungsbedingungen variiert. Ausgewertet wurden die makroskopischen Erscheinungsbilder der geätzten Querschnitte von quaderförmigen Versuchspröben. Je nach den Versuchsbedingungen treten feines Korn oder Stengelkristalle auf (Stengelkristalle können bei quaderförmigen Proben ungestört wachsen, bei Rundproben hindern sie sich gegenseitig).

Für Gießen in Graugußkokillen bei 800 °C ergab sich mit steigendem Zr-Gehalt bis 0,57 % Zr eine Verringerung des Stengelkornanteils bzw. eine Zunahme der Zahl der Kristallite; mit weiterer Erhöhung des Zr-Gehaltes nimmt die Zahl der Kristalle wieder ab (erneute Vergrößerung), und es finden sich wieder Stengel-