

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.

Isoopropanol 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 vorgesetztem 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/cm².

[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 (Zweipolsystem) 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 evakuert; 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/cm². 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 Schlackengehaltes, 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/mm² gebracht werden. Ging man gleich von gepreßtem Ti-Schwamm (Qualität TG 1) aus, so lag die Härte bei 159 kp/mm².

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 eines 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 Mangangehalt der Stahlschmelze. Eine Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes der Schlacke verringert die Benetzbareit, verbessert also die Abscheidung.

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

Bei technischen Gußstücken wird ein feinkristallines Gefüge angestrebt. Durch Zr-Zusatze 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 Versuchsproben. 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-

kristalle (transkristalline Zonen). Dieser Effekt ist abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit: bei 0,47 % Zr ergab sich bei 14,7 °C/sec feinkörniges Gefüge, bei 0,075 °C/sec im Blockoberteil grobes, im Blockunterteil feines Gefüge. Mit der langsamsten Abkühlung war eine Zr-Seigerung verbunden (oben niedriger, unten hoher Zr-Gehalt).

Ähnliche Effekte treten auch bei Aluminium mit geringen Gehalten an Ti, W, Nb, Cr, Mo auf. Die binären Systeme zeigen an der Al-Seite ein Peritettikum sowie eine steil ansteigende Liquiduskurve für die Ausscheidung der auf Al folgenden intermetallischen Verbindung. Daraus wird auf eine nur langsam erfolgende Auflösung der intermetallischen Verbindung beim Schmelzen geschlossen. Das hat einen Einfluß auf die Verteilung der intermetallischen Verbindung, die bei der Kristallisation als Keim wirkt. Auf der Oberfläche der Kristalle der intermetallischen Verbindung läuft die peritaktische Umwandlung ab, die den Kristallisationsansatz für die α -Mischkristalle liefert.

Durch die peritaktische Umwandlung tritt also eine Erleichterung der Keimbildung für die Mischkristalle ein. Das Gefügebild wird dann beeinflußt durch die Verteilung der intermetallischen Verbindung und durch die Temperaturverhältnisse während der Erstarrung.

J. CIBULKA, Prag: *Die Erzeugung von Blei-Konzentraten aus den Rückständen der Zink-Laugung durch Flotation.*

Es wurde über ein Verfahren zur Verarbeitung von Rückständen der hydrometallurgischen Zink-Gewinnung berichtet, die einen relativ geringen Zink-Gehalt, jedoch noch einen relativ hohen Blei-Gehalt aufweisen. Für die vorausgehende Zink-Gewinnung wurden die Cu-Zn-Pb-Fe-Konzentrate oxydierend geröstet und sauer gelaugt, anschließend wurden die Laugenrückstände sulfatisierend geröstet und ebenfalls sauer gelaugt. In den Rückständen der zweiten Laugung liegt Blei als Bleisulfat vor. Nach einer Sulfidierung wird mit Kaliummethylxanthogenat flotiert. Die Adsorptions-Isothermen wurden an einem Gemisch von Pyrit und Bleiglanz mit ^{35}S -markiertem Kaliumxanthogenat ermittelt. Die Kaliumxanthogenat-Adsorption ist am Bleiglanz zunächst wesentlich höher als am sulfatisierten Produkt, doch steigt mit zunehmender Xanthogenat-Konzentration die Adsorption am Bleisulfat beträchtlich an, während die Adsorption am Bleiglanz einem konstanten Endwert zustrebt und an den übrigen festen Stoffen weiterhin gering bleibt. Entsprechend verhält sich auch das Ausbringen der betreffenden Produkte. Damit ist eine Flotation des sulfatisierten Produktes neben Bleiglanz und eine Abtrennung vom Fe_2O_3 auch unter Betriebsbedingungen möglich.

A. LANGE und J. BARTHEL, Freiberg: *Neue Erkenntnisse beim Schmelzen und Verflüchtigen in der Schwebe.*

Die Eignung des Schmelzens und Verflüchtigens in der Schwebe für die Verarbeitung bituminöser, unreiner Kupferkonzentrate und Feinerze aus dem mitteldeutschen Raum wurde untersucht. Als Kupferkonzentrate dienten Flotationskonzentrate mit 5 %, teilweise auch Schieferkläre mit 1,2 % Cu. Die halbtechnische Versuchsanlage arbeitete mit einer Tagesleistung von 7 t Konzentrat. Das Feststoff-Gas-Luft-Gemisch wurde mit einer Geschwindigkeit von 140–180 m/sec eingebracht, wobei die flüchtigen Metalle schlagartig verflüchtigt werden. Der anfallende Stein weist einen Kupfergehalt von etwa 40 % auf. Aus den Filteroxyden lassen sich bei Verwendung von Flotationskonzentraten Zink und Blei mit einer Ausbeute von 24 bzw. 12 % gewinnen, was mit zunehmender Durchsatzleistung noch verbessert werden kann. Ein wesentlicher Unterschied zur bisherigen Schachtofenpraxis besteht

darin, daß sich die Nebenmetalle, wie Nickel, Kobalt, insbesondere aber Molybdän und Vanadin, günstiger ausbringen lassen. Der anfallende Stein enthält 0,6 bis 0,9 % Nickel und 0,1 % Kobalt. Molybdän, das mit etwa 600 g/t im Konzentrat vorliegt, wird beim Schwebeverfahren zu 80–90 % verflüchtigt. Aus den Filteroxyden können bei schwefelsaurer Laugung bis zu 95 % des darin enthaltenen Molybdäns gewonnen werden. Vanadin geht vorwiegend in die Schlacke und kann durch elektrothermische Nachbehandlung in die Eisensau überführt werden. Auf Grund des jetzigen Aufkommens an Flotationskonzentraten und Feinerzen könnte der Bau von Öfen bis zu 1000 t/24 h erwogen werden.

S. ZIEGENBALG und E. SCHEFFLER, Freiberg: *Über die Anwendung von Ionenaustauschern zur Abtrennung von Indium aus technischen Lösungen.*

Indium reichert sich bei der Verarbeitung von Zinkerzen in Zwischenprodukten, z. B. in Flugstäuben an, aus denen es mit Mineralsäuren herausgelöst werden kann. Bei Verwendung von Salzsäure entstehen stark chloridhaltige Lösungen, in denen das Indium, aber auch die meisten anderen Metalle, als anionische Chlorokomplexe vorliegen. Das Adsorptionsverhalten der Komponenten an den stark basischen Anionenaustauschern $^{\circ}\text{Wofatit SBW}$ und $^{\circ}\text{Wofatit L 150}$ wurde untersucht. Die austauschaktive Gruppe des Wofatit SBW ist eine quartäre Ammonium-Gruppe, die des Wofatit L 150 eine Imino-Gruppe. Am Wofatit SBW wird Indium praktisch nicht gebunden, sehr stark dagegen am Wofatit L 150. Da die meisten übrigen Metalle am Wofatit SBW sehr stark adsorbiert werden, gelingt mit Hilfe dieses Harzes in der ersten Trennstufe eine weitgehende Trennung des Indiums von Zink, Cadmium, Zinn, Antimon und Wismut. In der zweiten Trennstufe, am Wofatit L 150, wird das Indium durch selektive Adsorption und Elution von Blei und Arsen getrennt. Die technische Anwendung erscheint rentabel.

W. HOFMANN, Braunschweig: *Neue Beobachtungen über die Wirkung von Wasserstoff bei der Verarbeitung von Stahl.*

Eine Wasserstoff-Aufnahme beim Lichtbogenschweißen tritt besonders dann ein, wenn Elektroden mit kalkbasischer Umhüllung in feuchter Luft gelagert werden. Bei Lichtbogentemperatur erfolgt Dissoziation des Wassers und Wasserstoff-Aufnahme durch das Metall. Mit sinkender Temperatur tritt der Wasserstoff aus der metallischen Lösung in vorhandene Hohlräume ein, bis sich der Gleichgewichtsdruck in den Poren eingestellt hat. Es konnten quantitative Zusammenhänge zwischen Ausgangskonzentration des Wasserstoffs, Temperatur, Poredurchmesser und dem sich einstellenden Wasserstoff-Druck in den Poren in Abhängigkeit von der Zeit gefunden werden. Weiterhin konnte die Wasserstoff-Effusion und damit der Wasserstoff-Effusionskoeffizient berechnet werden. Um die Frage zu klären, welcher Wasserstoff-Druck in den Poren notwendig ist, um die beim Recken hoch wasserstoffhaltiger Stähle entstehenden irreversiblen Schäden, wie Fischaugebildung, Erniedrigung der Dauerfestigkeit, zu erzeugen, wurden Zerreißversuche bei gleichzeitiger äußerer Einwirkung molekularen Wasserstoffs vorgenommen und die Sprödbruchneigung in Abhängigkeit von der Zerreißgeschwindigkeit untersucht. Die bisher vielfach vertretene „Sprengwirkungs“-Hypothese läßt sich nicht aufrecht erhalten. Zur Deutung wurde unter Berücksichtigung der Suermannschen Arbeiten über die Chemisorption von Wasserstoff an Nickel-Filmen eine Arbeitshypothese aufgestellt, wonach die Ursache im wesentlichen auf eine aktivierte Adsorption des Wasserstoffs und das Eindringen von Elektronen und Protonen in das Metallgitter zurückgeführt wird. [VB 488]

Deutsche Glastechnische Gesellschaft

16.–18. Mai 1961 in Konstanz

Aus den Vorträgen:

H. TOBER, Augsburg: *Über das Rotbeizen von Gläsern mit Silber-Verbindungen.*

Durch Variation der Zusammensetzung eines handelsüblichen antimon-haltigen Bleiborosilikat-Glases wurde untersucht, welchen Einfluß die Komponenten auf die Farbe des gebeizten Glases haben. Mit steigendem Tonerdegehalt ändert sich die Farbe über Rot nach Blau und Violett. Es wurde weiter festgestellt, daß die rote Farbe nur bei der Bildung von Silbersulfat auftritt. Erklärt wird dies durch die Entstehung von Silberkristallen infolge eines Kationen-Austausches an der Grenzfläche. Die Größe der kompakten Silberteilchen ist für die Intensität der Farbe verantwortlich (ihre Existenz wurde von E. Wiegel, Braunschweig, in Frage gestellt).

D. BLANCK, Braunschweig: *Ultraschallbearbeitung von Glas.*

Ein mit Ultraschallfrequenz schwingendes Werkzeug gibt seine Impulse über ein Läppmittel an das Werkstück ab. Die Bearbeitungsart kann deshalb als „Stoßläppen“ bezeichnet werden. Wird die Läppmittelsuspension durch das hohle Werkzeug stetig von der Bearbeitungsfläche abgesaugt, zeigen die Versuchsergebnisse nicht mehr unzulängliche Streuungen, wie sie bisher bei ähnlichen Versuchen auftreten. Die theoretische Analyse des Stoßimpulses zeigt seinen wesentlichen Einfluß auf den Abtragvorgang. Da bei kleiner Amplitude des Werkzeuges die Läppkörper nicht mehr ungehindert unter die Werkzeugstirnseite eindringen können, tritt neben dem Einfluß des Stoßimpulses noch ein sog. „Korngrößenefekt“. Versuche bestätigen eine aus diesen Erkenntnissen abgeleitete Formel.