

strömenden Luft aufgenommen werden kann. Die Luft heizt sich an der Elektrode auf, so daß die Zirkulation durch einen Schornsteineffekt begünstigt wird. Der Wirkungsgrad beträgt 50 %. Die Stromdichte kann 120 mA/cm<sup>2</sup> erreichen. Eine Brennstoffzellenbatterie mit einer Nennleistung von 300 W ist 8000 Stunden bei einer Belastung mit 15 W gelauf.

### 3. Zellen mit gelöstem Brennstoff

*W. Vielstich* (Universität Bonn) teilte die Katalysatoren für die anodische Hydrazin-Oxidation in drei Gruppen. Die Raney-Metalle bewirken ein negativeres Potential als das der Wasserstoffelektrode und liefern beim Wasserstoffpotential schon einen meßbaren Strom. Edelmetalle wie Platin stellen das Wasserstoffpotential ein, während Silber, Gold und Aktivkohle erst bei sehr positiven Potentialen zu anodischen Strömen führen. – Man kann für die Hydrazin-Oxidation zwei Mechanismen diskutieren. Nach dem einen bildet sich ein Mischpotential, nach dem anderen erfolgt vor dem Ladungsdurchtritt die katalytische H-Abspaltung. Der Versuch, aus der Analyse des bei einer bestimmten anodischen Stromstärke entwickelten Gases zu einer Entscheidung zu kommen, blieb erfolglos. Die Störung der O<sub>2</sub>-Kathode durch Hydrazin konnte dagegen mit einer O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Mischelektrode erklärt werden.

*H. H. von Döhren, D. Sparbier und G. Wolf* (Varta AG., Kelkheim) erinnern daran, daß Skelettnickel unterhalb 80 °C für die Beschleunigung der Methanol-Oxidation untauglich ist. Dagegen erhält man mit Platin auf Carbynylnickel als Träger in 8 N KOH bei 18 mA/cm<sup>2</sup> eine Zellenspannung von 0,4 V. Eine 55-W-Batterie enthält 15 elektrisch in Reihe geschaltete Zellen mit silberkatalysierten O<sub>2</sub>-Elektroden. Januskathoden erlauben einen höheren O<sub>2</sub>-Druck, etwa 1 atü. Dadurch ist eine Leistungssteigerung möglich. Während Formaldehyd an dem beschriebenen Katalysator sehr schnell reagiert, reichert sich das Zwischenprodukt Formiat während der Entladung im Elektrolyten an und wird erst mit abnehmender Methanol-Konzentration umgesetzt.

Auch *M. Futterer, H. G. Plust und C. G. Telschow* (Brown Boveri & Cie., Baden, Schweiz) haben in Methanol-Batterien Platin auf porösem Nickel als Anode gewählt, als Kathode dagegen eine hydrophobierte Kohle-Luftelektrode. Die Selektivität dieser Elektrode für die O<sub>2</sub>-Reduktion wurde so verbessert, daß die Selbstentladung nur noch einem Strom von 18–20 µA/cm<sup>2</sup> entspricht. Langzeitbelastungen von 20-W-Methanol-Luft-Batterien wurden mit 1 bis 5 mA/cm<sup>2</sup> durchgeführt. Die Wärmeisolation der Batterien läßt Außentemperaturen bis –30 °C zu.

### 4. Zellen mit geschmolzenem Carbonat als Elektrolyt

Wenn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit einem Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Überschuß auf 650 °C erhitzt wird, entsteht ein Schmelzelektrolyt mit Lithiumaluminat als Matrix, der nach *A. Salvadori, M. Louichon und C. Lebras* (Gaz de France, La Plaine Saint-Denis, Frankreich) bedeutende Vorzüge gegenüber den bisherigen pastenförmigen Elektrolyten hat. Auch bei dieser hohen Betriebstemperatur läßt sich Erdgas nicht direkt, sondern erst nach Reformierung oxidieren. In der Anode ist Nickel der aktive Bestandteil. Auf der Kathodenseite verhindert das dem aktiven Silber zugemischte Kupferoxid die unerwünschte Kornvergrößerung. Die Löslichkeit des O<sub>2</sub> interessiert wegen des dadurch ermöglichten chemischen Kurzschlusses auch in Schmelzelektrolyten.

*M. Schenke und G. H. J. Broers* (C.T.I.-T.N.O., Amsterdam, Holland) gelang die analytische Bestimmung durch amperometrische Titration mit festem Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Bei 700 °C und 1 atm Sauerstoff werden in Alkalicarbonat-Gemischen 0,4 × 10<sup>–6</sup> mol O<sub>2</sub>/cm<sup>3</sup> gefunden. Im Verlauf von Studien der Kathodenkorrosion wurde die Löslichkeit von Silber und Kupferoxid bestimmt und auch rechnerisch abgeschätzt. Die Löslichkeit des Ag<sup>+</sup>-Ions ist etwa 4 × 10<sup>–5</sup> g/cm<sup>3</sup> bei 700 °C

und stimmt etwa mit dem errechneten Wert überein. Die CuO-Löslichkeit ist kleiner als die von Ag<sup>+</sup>, aber höher als es der Abschätzung entspräche.

### 5. Brennstoffzellen mit Reformer

*W. Frie* (Siemens AG., Erlangen) hat die thermodynamischen Gleichgewichte berechnet, die bei der Erzeugung von Wasserstoff durch Umsatz von Methanol mit Wasserdampf existieren können. Folgende Komponenten wurden in die Betrachtung einbezogen: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>2</sub>O, HCOOH, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O und Ruß. Die Selektivität eines Katalysators kann durch die thermodynamischen Rechnungen nicht erfaßt werden. Die Kurven, die ohne Berücksichtigung von Methan und Ruß erhalten werden, geben jedoch die experimentellen Werte befriedigend wieder.

*M. Prigent, C. Dezael und O. Bloch* (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Frankreich) haben die direkte Methanol-Oxidation mit der Oxidation nach vorgesetzter Dampfreformierung verglichen. Mit Kupferchromit und Ferrit als Katalysator konnten schon bei 200 °C vollständige Umsätze des Methanols erzielt werden. Dank der niedrigen Reaktionstemperatur liegt der CO-Gehalt im Reformat zwischen 0,2 und 0,8 %. Den Autoren erscheint ein Wirkungsgrad von 70 % für den Reformer, von 60 % für die Brennstoffzelle und damit von etwa 40 % für die gesamte Anlage bei einem Gewicht von 30 kg/kW erreichbar. Dagegen kommt die direkte Methanol-Zelle bei einer Zellenspannung von 0,4 V nur auf einen Wirkungsgrad von etwa 30 % und ein Gewicht von etwa 33 kg/kW. Auch der Vergleich der in den Anoden aufzuwendenden Platinmengen fällt zu Gunsten der Zelle mit Reformer aus.

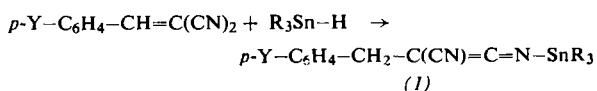
*F. L. Gray* (Texas Instruments Inc., Dallas, USA) hat die Dampfreformierung und die partielle Oxidation als vorbereitende Prozesse vor dem Einleiten des Brennstoffgases in die Zellen mit eutektischer Carbonatschmelze und Oxid-Matrix studiert. Die neuen Zellen mit zweiseitigen Kathoden leisten 20 mW/pro cm<sup>2</sup>. Eine 500-W-Batterie ist an einen Propan-Reformer angeschlossen. Die partielle Oxidation von Benzin soll in einer 1-kW-Brennstoffzellen-Anlage erprobt werden. Eine Lebensdauer der Batterie von 1000 h scheint erreichbar. Die Anlaufzeit aus dem kalten Zustand beträgt 40 min, der Gesamtwirkungsgrad 15 %. [VB 99]

## Neuere Ergebnisse in der organischen Chemie des Zinns und Bleis

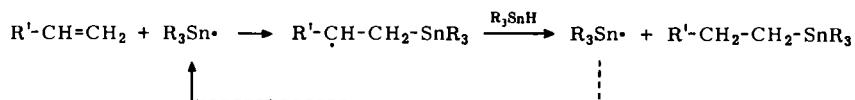
Von *W. P. Neumann* [\*\*]

Die neue Entwicklung der organischen Chemie des Zinns ist gekennzeichnet durch überraschende Reaktionsmöglichkeiten, besonders der Verbindungen mit Sn–H-, Sn–N- und Sn–O-Gruppen. Das Interesse verlagert sich mehr und mehr auf die Anwendung zinnorganischer Verbindungen für Synthesen in der organischen Chemie und das Studium der Reaktionsmechanismen [1].

Die lange Sn–H-Bindung (1,70 Å) ist nicht stark polar, wohl aber stark polarisierbar. Dies bedingt drei Reaktionstypen: Mit einer *Hydrid-Übertragung* beginnt die glatte 1,4-Addition zu N-Stannylketenimininen (1), Y = z.B. –NR<sub>2</sub>, –OR, –H, –Cl, –NO<sub>2</sub>, die sich mit zahlreichen Verbindungen ROH, RX und R–COX umsetzen:

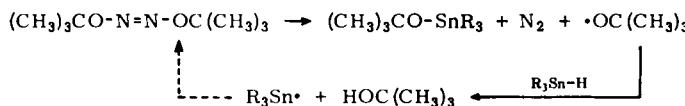


*Radikalisch* verlaufen zahlreiche Hydrostannierungen. Die Sn–H-Gruppe erweist sich dabei als sehr starker Radikalfänger:



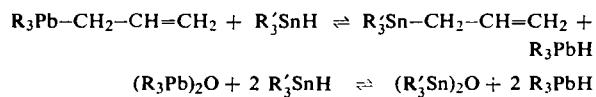
Als *Proton* wird der Wasserstoff abgelöst bei der Kondensation mit Stannylyl-Verbindungen  $R_3Sn^{\delta+}-X^{\delta-}$ . Vorteilhaft ist hierbei  $X = -N(C_2H_5)_2$ .

Der radikalische Zerfall von Diacylperoxiden wird durch Stannylyradikale sehr stark induziert. Diese greifen, wie  $^{18}O$ -Markierung erwies, an der O-O-Brücke an, um so stärker, je mehr diese durch Substituenteneinflüsse an Elektronen verarmt. Der radikalische Zerfall zahlreicher Azoverbindungen  $R-N=N-X-R$  oder  $R-X-N=N-X-R$  wird ebenfalls stark induziert, z.B.:



Auch hier ist ein Elektronenmangel bei X wesentlich. In jedem untersuchten Fall liegt ein Synchronmechanismus ( $S_{R2}$ ) vor.

Auch die organische Chemie des Bleis entwickelt sich nach Überwindung experimenteller Schwierigkeiten jetzt rascher [2]. Fußend auf der Beobachtung, daß negative Substituenten X am Blei leicht substituiert werden können [2], werden empfindliche Organobleihydride jetzt nicht mehr rein dargestellt, sondern in situ durch folgende Gleichgewichte:



Sie sind gut zu spezifischen Hydrierungen, aber auch zu Additionen an  $C=C$ ,  $C\equiv C$ ,  $SCN$ - und  $OCN$ -Gruppen geeignet (bei konjugierten Systemen sind 1,4-Additionen möglich), ferner als Katalysatoren für Polyadditionen.

Plumbyl-dialkylamine, z.B.  $R_3Pb-N(C_2H_5)_2$ , sind ebenfalls zu zahlreichen 1,2- oder auch 1,4-Additionen fähig, z.B. an Isocyanate, Nitrile, Isonitrile, Aldehyde, Carbodiimide. Entstehen dabei  $-O-Pb-$  oder neue  $-N-Pb-$ Gruppen, so sind weitere Synthesen leicht möglich.

[GDCh-Ortsverband Hamburg am 30. Juni 1967] [VB 97]

[\*] Prof. Dr. W. P. Neumann

Institut für Organische Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

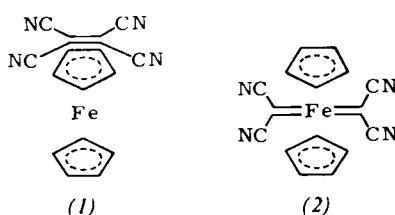
[1] Neue Übersicht: *W. P. Neumann*: Die Organische Chemie des Zinns. Enke Verlag, Stuttgart 1967.

[2] *W. P. Neumann u. K. Kühlein*, Vortrag beim 2nd International Symposium on Organometallic Chemistry, Madison/Wisc., 3. Sept. 1965, teilweise referiert in Angew. Chem. 77, 808 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 784 (1965).

## RUNDSCHAU

Die Bindungsverhältnisse im Ferrocen-Tetracyanäthylen (TCNE)-Addukt (1:1) klärten *R. L. Collins* und *R. Pettit* durch Mössbauer-Spektroskopie des  $^{57}Fe$ -Kerns (10 mCi-Quelle;  $^{57}Co$  in Cu), nachdem man seit 1962 Ferrocenium-tetracyanäthylenid- und Charge-transfer-Strukturen diskutiert hat. Die bei  $77^{\circ}K$  aufgenommenen Spektren des freien Ferrocens und des TCNE-Addukts sind außerordentlich ähnlich (Isomerieverziehung:  $+0,475 \pm 0,01$  bzw.  $+0,465 \pm 0,01$  mm/s, rel. Fe; Quadrupolaufspaltung:  $2,400 \pm 0,02$  bzw.  $2,397 \pm 0,02$  mm/s; Karyagin-Effekt: 1,14:2 bzw. 0,81:1),

Ringschluß von Dimethyl-bis(3-carbomethoxypropyl)silan mit Natrium in Toluol lieferte ein Gemisch von 1,1-Dimethyl-6-hydroxy-silacyclonanon-5-on und 1,1-Dimethyl-silacyclonan-5-ol (Ausb. 47%). Der Acyloin-Ringschluß von Dimethyl-bis(2-carbomethoxyäthyl)silan gab 1,1-Dimethyl-5-hydroxy-silacycloheptan-4-on (Ausb. 28%); durch Reduktion (Einwirkung von Propanthiol,  $ZnCl_2$  und  $HCl$ -Gas in Benzol, dann von  $HgCl_2-CdCO_3$  in wäßrigem Aceton) entstand daraus 1,1-Dimethyl-silacycloheptan-4-on. / J. org. Chemistry 32, 395 (1967) / -Ma. [Rd 686]



während das als Ferrocenium-Salz gesicherte Ferrocenium-dichlor-dicyan-p-benzosemichinoid ein gänzlich anderes Spektrum zeigt. Der Fe-Kern wird also durch den Partner TCNE nur wenig beeinflußt. Eine symmetrische und überdies salzartige Struktur (2) ist daher zugunsten einer Charge-transfer-Struktur (1) unter Wechselwirkung des TCNE „von außen her“ mit nur einem benzoiden Ring auszuschließen. / J. inorg. nuclear Chem. 29, 503 (1967) / -Jg. [Rd 728]

Die Dampfdrücke über der Calciumcarbid-Phase haben *R. L. Faircloth*, *R. H. Flowers* und *F. C. W. Pummer* zwischen  $1250$  und  $1950^{\circ}K$  für Gleichgewichtsverhältnisse nach der Knudsen'schen Effusionsmethode bestimmt:

$$4,575 \cdot \log p = (-49000 \pm 950)/T + (13,3 \pm 0,6).$$

Reines Calciumcarbid,  $CaC_{2,05 \pm 0,03}$ , wurde in einer He-Atmosphäre aus Graphit und Calcium (Reinheit: 99,9%; Verunreinigungen Mg und Al) gewonnen. Die Gasphase enthält praktisch nur einatomiges Ca (Target-Mengen: 1 bis  $20 \mu g$ ); Kohlenstoff verdampft nicht in nennenswerter Menge. Im Bereich  $CaC_2$  bis  $CaC_{3,5}$  hängt der Dampfdruck nicht vom C-Überschuß ab, d.h. für  $Ca:C > 1:2$  liegt eine selbständige C-Phase vor. Da die Verdampfungswärme des Ca ( $L_{298} = 42,4 \pm 0,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und die spezifische Wärme des  $CaC_2$  recht gut bekannt sind, kann man mit den gemittelten Bildungsenthalpien (nach 2. und 3. Hauptsatz),  $\Delta H_{298}^{\circ} = 55,5 \pm 1,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , für die Reaktion



die Standard-Bildungswärme des  $CaC_2$ ,  $-(\Delta H_{298}^{\circ} - L_{298}) = -13,1 \pm 1,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , sehr genau berechnen ( $CaC_2$ :  $-20,2 \pm 3$ ;  $BaC_2$ :  $-19,5 \pm 3$ ). / J. inorg. nuclear Chem. 29, 311 (1967) / -Jg. [Rd 727]

7-, 8- und 9-gliedrige silacyclische Hydroxy- und Oxo-Verbindungen mit funktionellen Gruppen synthetisierten erstmals *R. A. Benkeser* und *R. F. Cunico*. Die Pyrolyse (400–500 °C) des Dimethyl-bis(3-carbomethoxypropyl)silans in Gegenwart von  $ThCl_4$  gab 1,1-Dimethyl-silacyclooctan-5-on (2,4-Dinitrophenylhydrazone:  $F_p = 134,5$ – $135^{\circ}C$ ). Der Acyloin-