

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 gelaufen.

### 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., Kelheim) erinnerten daran, daß Skelettnickel unterhalb 80 °C für die Beschleunigung der Methanol-Oxidation untauglich ist. Dagegen erhält man mit Platin auf Carbonylnickel 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 hydrophobisierte 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 vorgeschalteter 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.

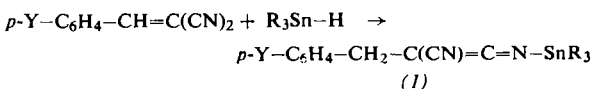
*F. L. Gray* (Texas Instruments Inc., Dallas, USA) hat die Dampfreformierung und die partielle Oxidation als vorbereitende Prozesse vor dem Einleiten des Brennstoffgases in die Zellen mit eutektischer Carbonatschmelze und Oxid-Matrix studiert. Die neuen Zellen mit zweiseitigen Kathoden leisten 20 mW/pro 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:

