

Zuckers erhaltenen Säurelactons konnte gezeigt werden, dass es sich sehr wahrscheinlich um D-Cymarose handelt.

Corotoxigenin-acetat wurde zum Dihydro-corotoxigenin-acetat (XIX) hydriert. Dieses liess sich durch Reduktion nach *Wolff-Kishner* in Dihydro-uzarigenin überführen, wodurch die trans-Verknüpfung der Ringe A und B sowie die Stellung der 14-Oxygruppe und des 17-Butenolidringes bewiesen sind.

Pharmazeutische Anstalt und Organisch-chemische Anstalt  
der Universität Basel.

## 91. Zur Trennung von Cadmium-Zink-Legierungen durch Vakuumsublimation

von Walter Scheller und W. D. Treadwell.]

(8. II. 52.)

Über den Verlauf der Liquiduskurve des Schmelzdiagramms im binären System Cd-Zn, dessen cadmiumreiche Seite in Fig. 1 dargestellt ist, liegen von mehreren Autoren<sup>1)</sup> übereinstimmende Angaben vor. Dagegen sind die Soliduskurve  $S_1$  und die Sättigungskurve  $S_2$  des cadmiumreichen Mischkristalls noch nicht eindeutig festgelegt.

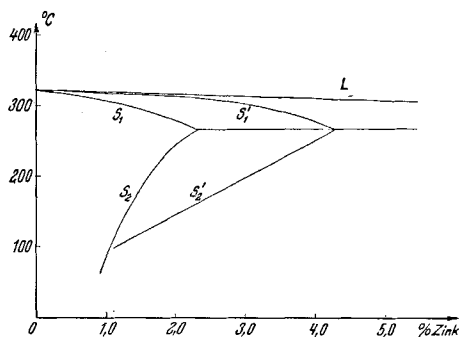


Fig. 1.

So fanden *G. Grube & A. Burkhardt*<sup>2)</sup> aus Widerstands-Temperaturkurven den in Fig. 1 durch  $S'_1$  und  $S'_2$  dargestellten Verlauf. Bei der eutektischen Temperatur von 265° C bestimmten die Autoren den Zinkgehalt des gesättigten, cadmiumreichen Mischkristalls zu 4,3 Gewichts-% Zn. Aus mikroskopischen Untersuchungen der Ge-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. *M. Hansen*, Der Aufbau der Zweistofflegierung (1936).

<sup>2)</sup> *G. Grube & A. Burkhardt*, Z. Metallk. **21**, 231 (1929).

fügestruktur erhielt *C. H. M. Jenkins*<sup>1)</sup> dagegen die durch  $S_1$  und  $S_2$  dargestellte Solidus- bzw. Sättigungskurve. Nach seinen Angaben enthält der gesättigte Mischkristall bei 266° C 2,3% und bei 60° C noch ca. 0,9% Zn. Die von *D. Stockdale*<sup>2)</sup> ebenfalls aus mikroskopischen Gefüge-Untersuchungen erhaltenen Werte nehmen eine Mittelstellung zwischen den Daten von *Grube & Burkhardt* und *Jenkins* ein.

Bei 266° C fand *Stockdale* im gesättigten Mischkristall 2,95% Zn und eine lineare Abnahme dieses Gehaltes bis auf 0,7% Zn bei 140° C. Es scheint uns nicht ganz ausgeschlossen, dass Spuren von Fremdmetallen in der Legierung hemmend auf die zeitliche Einstellung der Phasengrenze einwirken, so dass hierdurch zum Teil die etwas divergierenden Angaben erklärt werden könnten. Zu unsern Versuchen wurden durch Sublimation gewonnenes Zink und Cadmium von sehr hoher Reinheit verwendet.

Nach übereinstimmenden Angaben mehrerer Autoren<sup>3)</sup> beträgt die eutektische Zinkkonzentration 17,4 Gew.-%.

Für die Beurteilung der im folgenden mitgeteilten Trennungsversuche war es wichtig, eine Wahl zwischen den beiden erwähnten Sättigungskurven  $S_2$  und  $S_2'$  zu treffen. Zu dem Zweck haben wir versucht, einen Punkt der Kurve bei 250° C dadurch zu ermitteln, dass der Zinkgehalt der Dampfphase in Funktion der Zusammensetzung des Bodenkörpers messend verfolgt wurde.

Aus dem Schmelzdiagramm von *Jenkins* ist zu ersehen, dass bei 250° C bis zu einem Gehalt von 2% die Legierung aus einer Phase, nämlich dem cadmiumreichen Mischkristall besteht. Bei höheren Zinkgehalten tritt dann als neue Phase der gesättigte zinkreiche Mischkristall mit ca. 2% Cd auf. Wenn die beiden gesättigten Mischkristalle miteinander im Gleichgewicht sind, so muss dies auch für die Tension ihrer Metallkomponenten der Fall sein.

Durch eine Veränderung des Zinkgehaltes in diesem Zweiphasengebiet wird bei konstanter Temperatur nur die relative Menge der beiden gesättigten Mischkristalle geändert, während die Tensionen der Metallkomponenten konstant bleiben. Im Einphasengebiet des cadmiumreichen Mischkristalls dagegen muss die Zinkkonzentration in der Dampfphase mit zunehmendem Zinkgehalt der Legierung solange ansteigen, bis die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalls erreicht ist. Der Eintritt in das Zweiphasengebiet muss daher durch einen Knickpunkt im Zinkgehalt der Dampfphase angezeigt werden. Da bei 250° C die Verdampfung der Legierung schon genau messbar ist, war zu erwarten, dass anhand des Zinkgehaltes der Dampfphase ein zuverlässiger Punkt der Sättigungskurve bestimmt werden kann.

<sup>1)</sup> *C. H. M. Jenkins*, J. Inst. of Met. London **36**, 63 (1926).

<sup>2)</sup> *D. Stockdale*, J. Inst. of Met. London **44**, 75 (1930).

<sup>3)</sup> *M. Hansen*, l. c.

## Ausführung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Legierungen wurde reinstes Zink und Cadmium des Handels verwendet. Diese Metalle wurden in der Apparatur von Fig. 2 entgast und in Stabform gebracht. Zu dem Zweck wurde die Legierung unter Kontrolle der Temperatur in dem elektrisch geheizten Ofen HW im Vakuum eingeschmolzen, wobei das in die Schmelze tauchende Rohr G zuvor vollständig ausgepumpt worden war. Durch Einlassen von Kohlendioxyd wurde das Metall in das Rohr G gepresst und dort zu Stäben erkaltet gelassen.

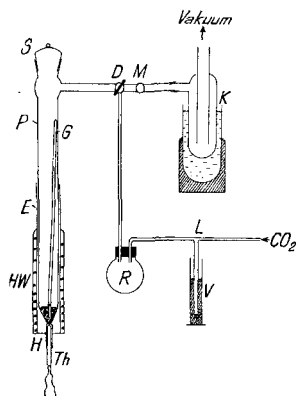


Fig. 2.

Aus solchen Stäben wurde in dem Röhrenofen von Fig. 3, der an seinen beiden Enden die Wasserkühler WK trägt, durch Sublimation des Metalls auf Stahlfolien reinstes gasfreies Zink resp. Cadmium hergestellt<sup>1)</sup>.

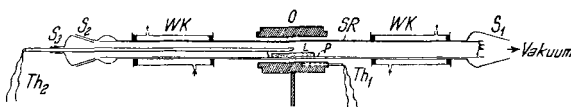


Fig. 3.

Aus den sublimierten Metallen wurden die Legierungen der gewünschten Zusammensetzung durch Einschmelzen in einer kleinen evakuierten Pyrexampulle hergestellt; durch längeres Schütteln im Schüttelofen wurden sie homogenisiert und hierauf durch Anblasen mit Kohlensäureschnee schroff abgeschreckt, um eine Entmischung zu vermeiden. Kontrollanalysen der gewonnenen stabförmigen Legierungen ergaben, dass die Zusammensetzung der Legierungen von der Randzone bis zur Mitte keine merkliche Änderung aufwies. Die Unterschiede zwischen Rand und Mitte betragen weniger als  $1/10\%$ .

Die stabförmigen Legierungsproben wurden nun in ähnlicher Weise, wie dies mit den Reinmetallen geschehen war, unter genauer Konstanthaltung der Temperatur in dem Röhrenofen von Fig. 3 der Sublimation unterworfen. Das Vakuum wurde dabei so hoch gewählt (ca.  $10^{-5}$  mm Hg), dass die Tension der Restgase infolge der von W. Kroll<sup>2)</sup> beobachteten Stauwirkung gegenüber dem Druck der Metaldämpfe zu vernachlässigen war.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit bei der Versuchstemperatur von  $250^{\circ}$  C betrug ca. 6–10 mg pro  $\text{cm}^2$  Oberfläche und Stunde. Die Kondensate zinkarmer Legierungen zeigten einen tafelförmigen Bau mit charakteristischen Glanzwinkeln, im Gegensatz zu Subli-

<sup>1)</sup> Für Einzelheiten der Arbeitsweise sei auf die Dissertation von W. Scheller (ETH. 1950) verwiesen.

<sup>2)</sup> W. Kroll, Z. El. Ch. **42**, 873 (1936).

maten der zinkreicheren Legierungen, welche spröde, graue Kondensate bildeten<sup>1)</sup>. Um die Zusammensetzung des Bodenkörpers nicht merklich zu ändern, wurde jeweils nur etwa 1 Gew.% der vorgelegten Legierung wegsublimiert und nun die Kondensate zur Zinkbestimmung verwendet. Diese wurde mit gleichem Erfolg spektrographisch, polarographisch und elektrometrisch durch Titration des Zinks mit Ferrocyanoan ausgeführt, wobei zuvor das Cadmium durch eine Fällung mit Schwefelwasserstoff entfernt worden war. Die Abweichungen der Ergebnisse haben selten  $\frac{1}{10}\%$  überschritten.

Tabelle 1.

% Zn in der vorgelegten Legierung . . . . .	5,05	9,98	14,95	19,45	25,02	29,98	0,51	1,51
% Zn im Kondensat . . . . .	1,51	1,63	1,77	1,89	2,06	2,20	0,42	1,14

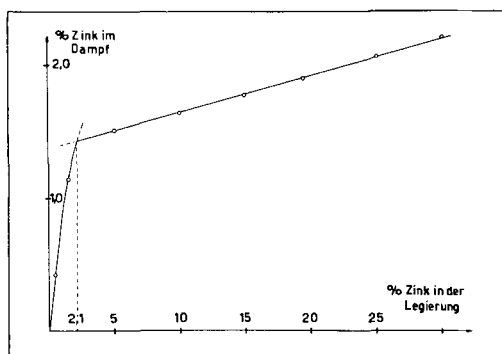


Fig. 4.

In Tab. 1 sind die erhaltenen Zinkgehalte der Sublimate zusammengestellt und in Fig. 4 gegen den Zinkgehalt der vorgelegten Legierung aufgetragen. Wie man sieht, besteht bis zu einem Zinkgehalt der Legierung von 2,1% ein rapider Anstieg des Zinks in der Dampfphase. Im Bereich des Zinkgehaltes der Legierung von 2,1 bis 30% Zn dagegen zeigt der Zinkgehalt der Dampfphase nur noch einen flachen linearen Anstieg von 0,0264% Zn im Dampf für je 1% Zn des Bodenkörpers, während der Anstieg im Gebiet des homogenen Mischkristalls ca. 0,72% pro 1% Zink der Legierung betrug, also etwa das 27fache. Es ergibt sich daher ein gut definierter Schnittpunkt der Kurven. Der schwache Anstieg des Zinkgehaltes im Zweiphasengebiet hängt mit einer Verarmung in der Oberfläche des verdampfenden Metalls zusammen, wodurch der beobachtete Anstieg der Kurve entsteht, der jedoch die Lage des Schnittpunktes nicht wesentlich beeinflusst.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde eine untereutektische Zink-Cadmium-Legierung von 10,02% Zn bei 250° C im Vakuum bis auf 20,5% ihres ursprünglichen Gewichtes abgebaut und hierbei die Zusammensetzung des Sublimates zeitlich verfolgt. In Tab. 2 sind die Gehalte der Teilsublimate zusammengestellt. Fig. 5 zeigt die graphische Darstellung derselben gegen den Grad des Abbaus der Legierung.

Ein weiterer Sublimationsabbau wurde mit einer übereutektischen Legierung von 25,04% Zn bei 250° C ausgeführt.

Die Tab. 2 und 3 enthalten die Zusammensetzung der Teilsublimate.

Tabelle 2.

Sublimate, ausgehend von Cd, Zn mit 10,02% Zn.

% absublimierte Legierung	9,3	22,1	27,4	41,5	53,3	60,6	67,4	79,5
% Zn im Sublimat . . . . .	1,64	1,65	1,67	1,70	1,71	1,74	1,78	1,88

<sup>1)</sup> Mikrophotographien der Kondensate zeigt *W. Scheller* in Diss. ETH. 1950.

**Tabelle 3.**

Sublimate, ausgehend von Cd, Zn mit 25,04% Zn.

% absublimierte Legierung	10,7	18,0	24,0	31,3	38,6	43,3	51,7	56,4
% Zn im Sublimat . . . .	2,13	2,19	2,27	2,37	2,54	2,70	3,08	3,38

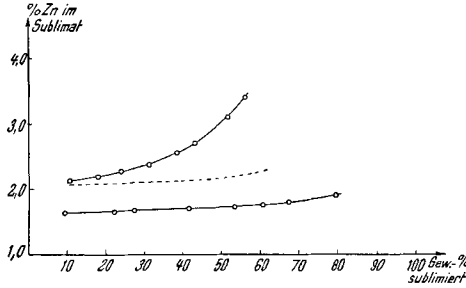


Fig. 5.

Nach der unteren Kurve in Fig. 5 lassen sich bei 250° C aus einer Legierung von 10% Zn + 90% Cd, 80 Gewichtsteile des Cadmiums mit einem mittleren Gehalt an Zink von 1,9% absublimentieren. Dagegen zeigen die Destillate der übereutektischen Legierung mit 25% Zink im Ausgangsmaterial, wenn bis zu 44% abgebaut wird, einen Anstieg des Zinkgehaltes im Sublimat von 2,13 bis 3,38%, wie aus der obersten Kurve in Fig. 5 zu ersehen ist.

Es wurde versucht, die Kurven von Fig. 5 mit Hilfe der Formel von *Rayleigh*<sup>1)</sup> zu berechnen. Diese ergibt sich durch Integration der folgenden Materialbilanz:

$$\frac{m - dm}{100} (x - dx) + \frac{dm}{100} \cdot y = \frac{m}{100} \cdot x. \quad (1)$$

g Zn im Rückstand      g Zn im Dampf      totale Menge Zn

Nach Ordnen der Glieder erhält man die Gleichung von *Rayleigh*:

$$\ln \frac{m}{m_0} = \int_{x_0}^x \frac{dx}{y - x}. \quad (2)$$

Hierin bedeutet:

m = Gewicht der x% Zn enthaltenden Legierung.

m<sub>0</sub> = Gewicht der vorgelegten, x<sub>0</sub>% Zn enthaltenden Legierung.

y = prozentualer Zn-Gehalt in der Dampfphase, welche im Gleichgewicht ist mit dem x% Zn enthaltenden Bodenkörper.

Aus den Daten in Tab. 1 und Fig. 4 ist ersichtlich, dass im Gebiet der Mischungslücke zwischen y und z folgender Zusammenhang besteht:

$$y = ax + b, \quad (3)$$

wobei

$$a = 0,0264; b = 1,360.$$

<sup>1)</sup> *L. Rayleigh, Phil. Mag.* **8**, 534 (1904).

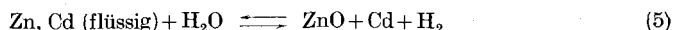
Unter Benützung dieser linearen Abhängigkeit lässt sich aus der Gleichung von *Rayleigh* der prozentuale Zinkgehalt der Dampfphase in Funktion des Abbaus  $m_0 - m$  darstellen, wobei  $z$  den prozentualen Zinkgehalt der Dampfphase bedeutet.

$$z = \frac{m_0 x_0 - m \left\{ \frac{b}{(1-a)} + \frac{[x_0(1-a) - b] m_0^{(1-a)}}{(1-a) \cdot m^{(1-a)}} \right\}}{m_0 - m} \quad (4)$$

Für das Sublimat der untereutektischen Legierung fällt die so berechnete Kurve praktisch vollständig mit den experimentellen Werten von Tab. 2 zusammen. Für den Abbau der übereutektischen Legierung wurde die gestrichelte Kurve in Fig. 5 berechnet, während die darüberliegende ausgezogene Kurve den beobachteten Verlauf darstellt.

Die grosse Abweichung könnte durch eine Blockseigerung und mangelnden Konzentrationsausgleich entstanden sein. Zum Teil hängt die Abweichung damit zusammen, dass in den Kondensaten nicht die gesamte verdampfte Metallmenge erfasst wurde, da ein Teil des Cadmiums als Staub infolge von Nebelbildung der Abscheidung entgangen war.

Die weitere Entzinkung der erhaltenen Sublimate wurde durch Einwirkung von Wasserdampf bei 350° und 400° versucht nach der Gleichung:



Nach *R. Kleinert*<sup>1)</sup> beginnt diese Reaktion von 400–450° C an rascher zu verlaufen. Er konnte flüssiges Cadmium mit 1% Zink durch die Einwirkung von Wasserdampf während 120 Min. bis auf 0,0035% Zn entzinken.

Unsere Versuche wurden in der Apparatur von Fig. 6 ausgeführt. Der Wasserdampf aus dem Kolben R wurde in dem Rohrofen Sch an einer Schicht von Tonscherben etwas überhitzt und durch die in einem Salzbad bei der gewünschten Temperatur flüssig erhaltene Legierung geleitet. In dem Eudiometer Z wurde der gebildete Wasserstoff gemessen und die entsprechende Menge des durchgeströmten Wasserdampfes durch Zurückwägen des Kolbens R bestimmt.

Bei Verwendung einer Cadmiumlegierung mit 20% Zn wurde bei 350° C während den ersten 2½ Std. ein praktisch linearer Abbau erzielt, wobei das Zink im Vergleich zum Cadmium im Verhältnis 120:1 oxydiert wurde. Das Oxydationsverhältnis sank auf 85:1 bei Erhöhung der Temperatur auf 400° C.

Um nun auch die Grenze der möglichen Entzinkung kennen zu lernen, wurde Cadmium mit 1% Zink mit Wasserdampf behandelt. Bei einem Versuch mit 14 g Legierung ergab der Abbau mit Wasserdampf bei 400° C die in Tab. 4 aufgeführten Werte.

<sup>1)</sup> *R. Kleinert*, Metall und Erz **34**, 30 (1937).

Tabelle 4.

Versuchsdauer in Min.	24	68	131	187	312	430	590
Mole H <sub>2</sub> O . . . . .	0,31	0,88	1,71	2,50	4,14	5,82	8,11
% Zn im Rückstand.	0,54	0,098	0,0035	0,0034	0,0028	0,0025	0,0019
Mole H <sub>2</sub> x 10 <sup>3</sup> . . . . .	3,41	8,35	14,5	19,9	31,8	42,5	58,3

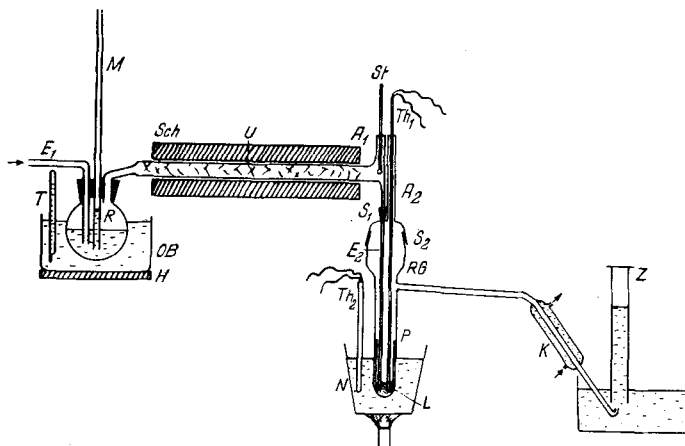


Fig. 6.

Aus Fig. 7 ist zu ersehen, dass während der ersten 130 Min. eine sehr rapide Entzinkung beim Durchgang von 1,71 Molen Wasserdampf erzielt worden ist. Von da an nimmt nun aber plötzlich die Entzinkung einen sehr langsam abnehmenden linearen Verlauf. Hier

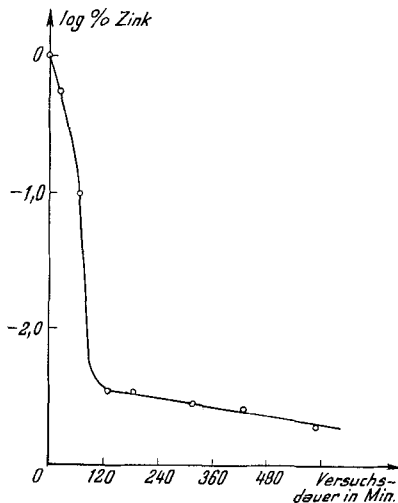


Fig. 7.

muss die Angriffsmöglichkeit des Wasserdampfes eine grundsätzliche Änderung erfahren haben. Nach einer Versuchsdauer von 590 Min. war der Zinkgehalt der Legierung auf 0,0019% gesunken. Das Gleichgewicht der Reaktion nach Gl. 5 war hier jedoch noch lange nicht erreicht, wie die folgende Rechnung zeigt. Für die Änderung der freien Energie der Mischphase gilt die Beziehung:

$$\Delta F = F_{\text{ZnO}}^0 + F_{\text{H}_2} - (\bar{F}_{\text{Zn}} + F_{\text{H}_2\text{O-Dampf}}), \quad (6)$$

wobei

$$F_{\text{H}_2} = F_{\text{H}_2}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_{\text{H}_2}, \quad (7)$$

$$F_{\text{H}_2\text{O-Dampf}} = F_{\text{H}_2\text{O Dpf.}}^0 + R \cdot T \cdot \ln p_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (8)$$

$$\bar{F}_{\text{Znfl}} = F_{\text{Znfl}}^0 + R \cdot T \cdot \ln a_{\text{Zn}}. \quad (9)$$

Da nach *Jellinek & Wannow*<sup>1)</sup> sich flüssige Zink-Cadmium-Legierungen als reguläre Lösungen verhalten, kann die Aktivität  $a_{\text{Zn}}$  des Zinks in derselben durch:

$$a_{\text{Zn}} = \gamma_{\text{Zn}} \cdot e^{\frac{\Delta \bar{H}_{\text{Zn}}}{R \cdot T}} \quad (10)$$

ausgedrückt werden, worin  $\gamma_{\text{Zn}}$  den Molenbruch des Zinks in der Legierung und  $\Delta \bar{H}_{\text{Zn}}$  die partiell molare Lösungsenthalpie darstellt.

Damit ergibt sich für die Konzentration des Zinks in der Legierung beim Gleichgewicht mit dem einwirkenden Wasserdampf:

$$\ln \gamma_{\text{Zn}} = \frac{\Delta F^0 - \Delta \bar{H}_{\text{Zn}}}{R \cdot T} - \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (11)$$

Hierin bedeutet  $\Delta F^0$  die Differenz der freien Bildungsenergien der Reaktionsteilnehmer bei der Versuchstemperatur von 400° C.

Bei 25° C gelten die Werte:

$$\Delta F_{\text{ZnO}}^0 = -75,72 \text{ Kcal und } \Delta F_{\text{H}_2\text{O Dampf}}^0 = -54,51 \text{ Kcal.}$$

Die Umrechnung der freien Bildungsenergien auf die Temperatur des schmelzenden Zinks von 420° C ergab sich unter Verwendung der Gleichungen:

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \text{ und } \Delta F^0 = -RT \cdot \ln K_p \quad (12)$$

und der gut bekannten spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer zu:

$$\Delta F_{\text{ZnO}}^0 = -65,63 \text{ Kcal und } \Delta F_{\text{H}_2\text{O Dpf.}}^0 = -49,52 \text{ Kcal bei } 420^\circ \text{ C.}$$

Für die partiellmolare Enthalpie des Zinks in der molaren Lösung  $\Delta \bar{H}_{\text{Zn}}$  können wir nach den Berechnungen von *Scheil*<sup>2)</sup> den Wert

<sup>1)</sup> *K. Jellinek & H. A. Wannow*, Z. El. Ch. **41**, 356 (1935).

<sup>2)</sup> *E. Scheil*, Z. El. Ch. **49**, 252 (1943).



von 3160 cal verwenden. Mit Benützung des Beobachtungswertes von  $p_{H_2}/p_{H_2O} = 7,18 \cdot 10^{-3}$  nach Tab. 4 am Ende des Entzinkungsversuches, berechnet sich mit Gl. 11  $\gamma_{Zn} = 6 \cdot 10^{-9}$ , einem Zinkgehalt der Legierung von  $3,5 \cdot 10^{-7}\%$  entsprechend.

Am Ende der Reaktion nach Fig. 7 war jedoch die Entzinkung erst bis zu  $1,9 \cdot 10^{-3}\%$  vorgeschritten, das Gleichgewicht also noch lange nicht erreicht. Daraus darf wohl geschlossen werden, dass im linearen Gebiet des Zinkabbaus nach Fig. 7, also von 130 Min. an, die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Zink der Legierung einen bedeutenden konstanten Reaktionswiderstand zu überwinden hat, welcher sich im Anfangsstadium der Entzinkung noch nicht auswirken konnte. In der langsamen Phase der Entzinkung ist vermutlich der Kontakt des Wasserdampfes mit der Legierung durch eine konstante Deckschicht gehemmt (oder es wird von der Deckschicht der Austritt der Zinkatome in die Gasphase gehemmt), während in dem schnell verlaufenden Anfangsstadium der Entzinkung offenbar ein wesentlicher Teil der Oxydation in der Dampfphase verläuft.

#### Zusammenfassung.

1. Es wurden Zink-Cadmium-Legierungen von genau bekannter Zusammensetzung aus extrem gereinigten Komponenten hergestellt und die Trennung durch Sublimation im Hochvakuum untersucht. Mit Hilfe der Zinkgehalte der Sublimate konnte ein weiterer Punkt der Soliduskurve der cadmiumreichen Mischkristalle bei  $250^\circ\text{C}$ , passend zu den Daten von *Jenkins*, bestimmt werden.

2. Die Entzinkung einer zinkarmen Cadmiumlegierung durch Einwirkung von Wasserdampf bei  $400^\circ\text{C}$  wurde untersucht und hierbei eine rasch verlaufende Anfangsphase beobachtet, auf welche eine lineare, sehr langsam verlaufende Endphase folgte, welche offenbar durch Deckschichtenbildung verursacht wird. Das thermodynamisch berechnete Gleichgewicht konnte infolge dieser Hemmung, welche von einem Zinkgehalt der Legierung von  $0,0035\%$  an eintrat, nicht erreicht werden. Die Gleichgewichtskonzentration wurde zu  $3,5 \cdot 10^{-7}\%$  Zn berechnet.

Laboratorium für anorganische Chemie,  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.