

## SUMMARY

A sterically controlled transformation of 3-oxo-17 $\beta$ -acetoxy- $\Delta^1$ -5 $\alpha$ -androstene (**2**) into 1 $\beta$ ,4 $\beta$ -oxido-3-aza-17 $\beta$ -hydroxy-A-homo-5 $\alpha$ -androstane (**16**) is described. With the exception of two conversions [**14**  $\rightarrow$  **15** (60%); **15**  $\rightarrow$  **16** (50%)], the yields of the remaining seven steps are higher than 75% each. The reaction sequence will serve as a model for an analogous partial synthesis of samandarine (**1**).

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 231. Mitt.: G. EGGART & H. WEHRLI, *Helv.* **49**, 2453 (1966).  
 [2] A. BUTENANDT & H. DANNENBERG, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **73**, 206 (1940).  
 [3] C. SCHÖPF, *Experientia* **17**, 285 (1961).  
 [4] G. HÜPPI, G. EGGART, S. IWASAKI, H. WEHRLI, K. SCHAFFNER & O. JEGER, *Helv.* **49**, 1986 (1966).  
 [5] J. D. ALBRIGHT & L. GOLDMAN, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4214 (1965).  
 [6] C. DJERASSI, D. H. WILLIAMS & B. BERKOZ, *J. org. Chemistry* **27**, 2205 (1962).  
 [7] G. ROBERTS, B. S. GALLAGHER & R. N. JONES, «*Infrared Absorption Spectra of Steroids*», Vol. 2, p. 8, Interscience Publishers, Inc., New York 1958.  
 [8] S. HARA & K. OKA, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1041 (1967).

## 96. Beitrag zur elektrolytischen Desoxydation der Metallschmelzen, besonders des Stahles und des Kupfers

Vorläufige Mitteilung<sup>1)</sup>

von **B. Marincek**

(23. III. 67)

Von den wichtigsten Vorgängen der Metallschmelzung ist die hergestellte Qualität am weitesten von der Desoxydation abhängig, durch die der Gehalt des im Metall vorhandenen Sauerstoffs so stark gesenkt wird, dass bei der Erstarrung sich kein Sauerstoff ausscheidet und dadurch dichte Abgüsse erhalten werden. Diese Verminderung des Sauerstoffgehaltes erfolgt, wenn man von der Desoxydation im Vakuum absieht, chemisch mit Stoffen, die als Desoxydationsmittel (wie z.B. Aluminium, Silicium beim Stahl, Phosphor, Beryllium beim Kupfer) bekannt sind. Nach der Zugabe bilden sich im Metall meist unerwünschte flüssige oder feste Oxydationsprodukte des Desoxydants. – Während z.B. im gefrischten Stahl der Sauerstoffgehalt um 1000–1200 ppm liegt, beträgt dieser im erstarrten, beruhigten Stahl um 50–100 ppm; in sehr reinen Stählen werden 20–30 ppm durch besondere Arbeitsweisen erreicht. Die Erzielung tieferer Sauerstoffgehalte ist schwierig, wenn die Metallschmelze mit der Luft in Berührung ist und so Sauerstoff der Luft und der Luftfeuchtigkeit dauernd, besonders aber beim Vergiessen in die Kokille, aufnimmt,

<sup>1)</sup> Eine ausführliche Mitteilung soll demnächst erscheinen.

und das umso intensiver, je geringer der Sauerstoffgehalt der Schmelze ist; dabei bilden sich Oxide, die meistens nicht mehr die Zeit haben, sich auszuschcheiden.

In letzter Zeit ist die elektrolytische Sauerstoffbestimmung mit Hilfe der Sauerstoffkonzentrationszelle mit Feststoffelektrolyt bekannt geworden [1]. Diese Zelle kann aber auch für die elektrolytische Desoxydation verwendet werden, wobei mit Hilfe des Gleichstromes Sauerstoff der Metallschmelze gasförmig ausgeschieden wird, beim Arbeiten unter Atmosphärendruck eine vollständige Desoxydation ohne Bildung von Desoxydationsprodukten in der Schmelze erlaubt.

In der Sauerstoffkonzentrationskette mit Feststoffelektrolyt wandern unter dem Einfluss des Gleichstromes (Elektrolyse) die Sauerstoffionen im Feststoffelektrolyt gegen die Anode, wo sich unter Abgabe der Elektronen nach (1)



Sauerstoffgas, wofür 3,35 Ah je g Sauerstoff notwendig sind, ausscheidet. Die dafür notwendige Gleichstromspannung ist nach WAGNER [2]:

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{\text{O}_2}''}^{\mu_{\text{O}_2}' } t_{\text{Ion}} d\mu_{\text{O}_2} \quad (2)$$

Dabei ist

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^0 + 4,575 T \lg p_{\text{O}_2} \quad (3)$$

vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.

Beim elektronennichtleitenden und sauerstoffionenleitenden Feststoffelektrolyt ist die Sauerstoffionenüberföhrungszahl = 1 und es ist

$$E = \frac{4,575 T}{4F} \lg \frac{p_{\text{O}_2}'}{p_{\text{O}_2}''} \quad (4)$$

d. h. dem Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke an beiden Elektroden proportional. Die Gesamtspannung  $U$  ist infolge des OHM'schen Widerstandes der ganzen Zelle (Elektrolyt, Zuleitungen usw.):

$$U = E + R \cdot J \quad (5)$$

Als sauerstoffionenleitender Feststoffelektrolyt kommt vor allem Zirkonoxid mit CaO, MgO oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (als feste Lösung) in Betracht; diese Zusätze bewirken, dass die Hochtemperaturphase des  $\text{ZrO}_2$  Anionengitter-Leerstellen aufweist, die den Sauerstoffionentransport bewirken.

Wie bereits SCHMALZRIED [3] festgestellt hat, sind bei hohen Temperaturen die Oxide bei sehr tiefen Sauerstoffpartialdrücken  $n$ -Leiter und bei hohen Sauerstoffpartialdrücken  $p$ -Leiter; bei einigen Oxiden kann auch Sauerstoffionenleitfähigkeit (wie beim stabilisierten  $\text{ZrO}_2$ ) auftreten.

Die reine Sauerstoffionenleitfähigkeit ist bei den Oxiden sehr selten. Beim mit CaO stabilisierten  $\text{ZrO}_2$  nimmt die Elektronenleitfähigkeit erst bei Sauerstoffpartialdrücken tiefer als  $10^{-32}$  Atm. [3] stark zu und ist beim Atmosphärendruck kleiner als 1%. Die  $p$ -Leitung ist erst oberhalb 1 Atm. Sauerstoffdruck feststellbar.

Reine Sauerstoffionenleitfähigkeit kann bei einigen Oxiden bei Sauerstoffpartialdrücken vorkommen, die nicht im in Betracht liegenden Bereiche liegen; bei weiteren Oxiden, wie z. B. bei MgO, ist keine Sauerstoffionen-Leitfähigkeit möglich, weil die Sauerstoffpartialdrücke mit  $n$ - und mit  $p$ -Leitung zu eng beieinander liegen.

Als Elektrodenmaterial kommen bei den in Betracht kommenden Temperaturen gegen Sauerstoff beständige Edelmetalle (Platin als dünne poröse Schicht auf den Feststoffelektrolyt aufgetragen oder als Folien oder Draht an die Feststoffelektrolytwand angepresst, auch andere Edelmetalle, dann Silber, das oberhalb 1000 °C bereits flüssig ist usw.) möglichst gut leitende Oxide (wie z. B. Wüstit), oder auch andere Stoffe, die mit Sauerstoff reagieren, wie z. B. Graphit, in Frage.

*Elektrolytische Stahldesoxydation.* Aus dem Übergang von 1 Mol gasförmigem Sauerstoff in die Stahlschmelze nach

$$\text{O}_2(\text{g}) = 2 [\text{O}]; \quad \Delta G^0 = -55860 - 1,14 T \quad (6)$$

folgt

$$\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{12800}{T} - 0,25 + 2 \lg [\% \text{O}] \quad (7)$$

und nach Gleichung (4) -- bei der Bepflügelung der Anode mit Luft ( $p_{\text{O}_2} = 0,21$ ) und für 1600 °C --

$$E = -0,595 + 0,186 \lg [\% \text{O}]. \quad (8)$$

Diese auch durch Versuche [4] erhaltene Spannung liegt bei 500 ppm O um 0,8 und bei 50 ppm O um etwa 1 V; die Temperaturabhängigkeit ist sehr gering.

*Desoxydation der Kupferschmelze.* Hier sind die Verhältnisse ähnlich wie beim Stahl. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes mit der Feststoffelektrolyt-Sauerstoffkonzentrationszelle entspricht [5] bei einer mit Luft umspülten Elektrode und 1150 °C

$$E = 0,272 - 0,141 \lg [\% \text{O}]. \quad (9)$$

Durch die elektrolytische Desoxydation kann auch hier der Sauerstoffgehalt der Schmelze erniedrigt werden, wobei sich Sauerstoffgas an der Anode ausscheidet [4].

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrolytische Desoxydation von Stahl und Kupfer in der Schmelze wird diskutiert.

Institut für Metallurgie, Giessereikunde und metallische Werkstoffe  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. H. MÖBIUS, Z. Chem. 2, 100 (1962).
- [2] C. WAGNER, Z. physik. Chem. B 21, 25 (1933).
- [3] H. SCHMALZRIED, Z. El.-Chem. 66, 572 (1962).
- [4] In Vorbereitung.
- [5] W. PLUSCHKELL & H.-J. ENGEL, Z. Metallkunde 56, 450 (1965); T. C. WILDER, Trans. AIME 236, 1035 (1966).