

Fém-és fénoxidporok előállítása elektromos eróziós
uton, elektrokémiai célu elektródok alapanyagának
készítése, ill. fémet felhasználó szerves kémiai
reakciók kivitelezése érdekében.

Doktori disszertáció

A József Attila Tudományegyetem Természettudományi
Karához benyújtja

Simkó Ferenc
okleveles vegyész

1980.

József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszék
S z e g e d .

T A R T A L O M

	Oldal szám
I. A téma irodalmi áttekintése	1.
Eróziós porlasztásról általában.	
II. Az eljárástechnika kifejlesztésére irányuló kísérletek.	7.
Eróziós porlasztásra használatos berendezések.	
Laboratóriumi célú készülék és üzemi cella.	
III. Kémiai kísérletek.	20.
1. Az eróziós módszer elektrokémiai célú felhasználása;	
Példaként Cd és CdO por előállítás.	
2. Az eróziós úton előállított fém- por felhasználásának szerveské- miai lehetőségei.	
a./ Nem alkáli fémek alkoholátjai.	
b./ Wurtz reakció	
IV. Eredmények értékelése.	



I. A téma irodalmi áttekintése

Eróziós porlasztásról általában.

Az elektromos eróziós jelenségét a szikrakisülések tanulmányozásakor vizsgálták részletesebben. A gyakorlatban forgácsoló, fémmegmunkálási, felületkeményítési módszerként kb. 30 éve alkalmazzák.

A szikrakisülésekről Lazarenkó állított fel egy máig is elfogadott elméletet.

Alkalmas berendezés segítségével az elektromos erózió mint igen hatásos forgácsoló eljárás hasznosítható fémet felhasználó kémiai preparatív, illetve ipari jellegű munkáknál. Jelentősége, hogy nagy fajlagos felületet, parányi méretű tiszta fémport tud létrehozni. A μ m-nyi mérettartományba eső szemcseméret előállítása más módon nem, vagy csak nagy energiabefektetéssel lehetséges, mint például kolloidmalomban vagy katódporlasztással.

Az alkalmazott készülékek minden esetben megfelelő áramforrásból feltöltődő, párhuzamosan vagy sorosan kapcsolt egyen, vagy váltóáramú kondenzátorokat tartalmaznak, melyek elektródokon keresztül sülnek ki. Az áram periódikus megszakítása különböző módon biztosítható. Az elektródok anyaga az elektromos porlasztásra felhasználandó fém, vagy fémek.

Az eljárás alkalmas fémek, ötvözetek elektromos eróziós úton történő porlasztására, ötvözetpor készítésére, fém-fémoxid keverékek előállítására tetszőleges százalékos arányban, illetve fém₁, fém₂ ötvözetpor kivánt arányú előállítására.

A termék felhasználható még pigmentként, katalizátorként, korrozióvédelmi, hiraástechnikai, elektrokémiai alapanyagként. Sok szerveskémiai reakciónál használnak fémet, mely az új vegyületbe beépülhet, esetleg köztiterméket képezhet. Elektromos eróziós úton előállított fémporok segítségével Wurtz, Grignard és Reformatszkijs reakció végezhető, illetve alkoholátok állíthatók elő.

A fémpor abszolút körülményeket hoz létre, a parányi fém szemcse a vizet bontva az oldószert víz és oxigénérzékeny kémiai reakciókra teszi alkalmassá, és azon is tartja a kémiai reakció folyamán.

E fémporokkal folytatott reakciók nem csupán reprodukálni képesek a hagyományos módszereket. Sokkal nagyobb jelentőségük abban áll, hogy igen nagy reaktivitásuk új reakcióutakat képes megnyitni. Ez abban nyilvánul meg, hogy sok esetben feleslegessé vált a korábban nélkülözhetetlen katalizátorok használata.

A tiszta fémfelületek hidroxidképző tulajdonsága lehetővé teszi, hogy abszolút vízmentes körülményeket igénylő reakciókat hajtsunk végre, hisz a felhasznált fém először abszolútizál, majd az abszolút körülményeket tartva kémiai reakció játszódik le.

E módszerekkel végrehajtott reakciókban azon esetekben lesz felesleges a katalizátor, amelyekben annak felülettisztító szerepe van. A halogénekből vagy ezek alkilszármezeikaiból készült katalizátor célja elsősorban felülettisztítás.

Külön kell hangsúlyozni annak jelentőségét, ha a katalizátort kiküszöbölhetjük. Nemcsak az előállítás olcsóbbodásáról van szó, hanem arról is, hogy elkerüljük az idegen anyag bevitelével járó szennyeződést.

A széleskörű felhasználhatóság, melyet az eddigi kísérletek igazolnak, nyilvánvalóvá teszi, hogy ez a módszer a vegyipar igen sok területén várhatóan sikerrel alkalmazható.

Mészáros Lajos és munkatársai már az 1960-as években is foglalkoztak eróziós fémporlasztással [1]. Ennek a témának tehát hagyományai vannak a JATE Alkalmazott Kémiai Tanszékén.

Igy mikor 1972-ben előbb diákkörösként, később diplomamunkásként bekapcsolódtam az itt folyó kutatásokba, sok eredmény, és tapasztalat állt rendelkezésemre. Legfontosabb volt, hogy már kialakultak az elvégzendő feladatok főbb irányvonalai; milyen jellegű fém-szervesanyag reakciókkal érdemes foglalkozni, és milyen eredmény várható az előállítható kisméretű fémrészecskék felhasználásával kapcsolatban.

Ezenkívül rendelkezésre álltak a szükséges készülékek, és emiatt lehetőség volt új, hatásosabb berendezés előállítására is. Diplomamunkámban foglalkoztam a fémpor, konkrétan az Al, és Cd előállításával;

ezenkívül fémorganikus vegyületek készítésével.

Munkacsoportunk próbálta ki az itteni tervek alapján a

Balatonalmádi Bauxitkutatóban készült eróziós malmot.

Ezzel a készülékkel méréseket végeztem arra vonatkozóan, hogy a forgácsolás közben változtatott paraméterek-kondenzátorkapacitás, szemcseméret, forgácsolási idő - milyen hatással vannak a termelésre, vagyis hogyan lehetne a készülékkel optimális módon Al port gyártani.

Nyári hallgatói gyakorlaton a régi eljárás tanulmányozása volt a feladat az ÉMV-ben, ahol Cd - CdO masszát készítenek.

Ezt a port lúgos akkumulátor gyártására használják.

Célunk az volt, hogy egy olyan korszerű üzemet tervezzünk, melyben a Cd-ot elektroeróziós módszerrel állítják elő.

A kísérletek biztatóak voltak, ezért határoztam el, hogy a diplomamunka megírása után tovább foglalkozok ezzel a témával.

Az időközben elkészült, üzemi termelésre is alkalmas készülék megfelelő volt arra, hogy mérést végezzünk vele.

Sikerült megállapítani, hogy ez az út járható, mód van

Cd por nagyüzemi gyártására eróziós úton, továbbfejlesztés után.

Szerves ónvegyületeket a műanyagipari használ akcelerator-ként. Nyugatnémet szabadalom [2] alapján készítik hazánkban ezeket az anyagokat. A gyártás katalizátort igényel.

Eróziós módszerrel állítottam elő dibutilóndikloridot

[3] katalizátor nélkül. $\text{Butil}_n\text{SnCl}_{4-n}$ vegyes termék ke-

letkezett, melyeket vékonyréteg kromatográfias módszerrel

külön-külön ki tudtam mutatni.

Feladatomból volt ezenkívül megismételni néhány korábban már elvégzett reakciót. Így előállítottam ólom organikus vegyületeket, n. oktánt butilkloridból ólom elektroeróziós forgácsolásával, diacétilt acetilkloridból, aluminium etilátot, stb. A vizsgálat módja általában az volt, hogy a forgácsolás után leszűrt, optikailag tiszta oldathoz desztillált vizet adtam. Csapadék keletkezett, melyet mérsékelt hőmérsékletű kiizzítás után gravimetriásan mérve a képződött fémoxidból a konverzió mértékére lehetett következtetni.

Néhány kémiai reakciót ezek közül úgy irtam le, hogy hallgatói gyakorlatként is felhasználhatók legyenek. [3]. Ezek segítségével a vegyészhallgatók megismerkedhetnek az elektroeróziós fémportermeléssel és az elektroerózió szerves kémiai szintézisekben történő felhasználásával.

II. Az eljárás technika kifejlesztésére irányuló kísérletek.

Eróziós porlasztásra használatos berendezések.

Laboratóriumi célú készülék és üzemi cella.

Igen kisméretű - néhány μm átmérőjű - fémrészecskék előállítására régóta folynak kísérletek. Erre a célra nagyon jól fel lehet használni az elektromos feszültség - áramimpulzusok eróziós hatását. Ez volt feladatomban tárgya.

Ha megvizsgáljuk az eddig alkalmazott készülékeinket, rendeltetésük szerint két csoportra oszthatjuk őket.

Első a laboratóriumi méretű készülékek csoportja. Fejlesztésük során az volt a cél, hogy minél sokoldalúbban felhasználhatóak legyenek és minél tisztább terméket szolgáltatassanak; a téma hasznosíthatósága gyorsan felderíthető legyen.

A második csoportba tartozó üzemi készülékeknél a hangsúly a minél nagyobb termelékenység elérésén volt.

Ennek megfelelően készültek speciális, a mindenkori ipari feladat megvalósítására legalkalmasabb készülékek és kémiai eljárások.

Ha időrendi áttekintést végzünk, az elektromágneses fémporlasztással kell kezdeni a sort. Az ömledékporlasztós berendezésben a Lorentz erő hatására elektromos áram járja át a fémömladék szabadon eső sugarát, s ezt erős mágneses téren átvezetve finom eloszlású fémpor keletkezik.

Ivporlasztó berendezéssel ezt a célt úgy érjük el, hogy a porlasztandó fémből készült huzalra elektromos feszültséget kapcsolunk, és az ivhegesztés mintájára ivet húzunk.

Mágneses térben végezve a műveletet a részecskék kirepülnek az ivből, azaz porlasztás következik be.

Ezzel a módszerrel Al, Fe, Cu, Ni, Pb porlasztását végezték Mészáros Lajos és munkatársai, Al-Ni vegyes elektródokkal pedig Raney Ni ötvözetet állítottak elő. Fémorganikus vegyületek előállítására is sikerrel járt.

N_2 atmoszférában etilhaloidból Al felhasználásával Al-szeszkvi képződött, mely Al- etil-diklorid és Al-dietil-klorid elegye [4].

A viszonylag bonyolult berendezést igénylő, de nem nagy teljesítményű elektromágneses fémporlasztást az elektroeróziós módszer követte [5]. Ennek első képviselője az egyszikrahelyes berendezés /1 ábra/.

A szikrakeltést kondenzátorokkal és megszakítókkal valószínűsítettük meg /2 ábra/.

A porlasztandó fémből készült két elektród közötti távolságnak állandónak kell lennie.

Ezt folyamatos előtolással lehet biztosítani.



A többszikrahelyes készülék célja a termelési kapacitásnövelés.

A szükségleteknek megfelelő számú elektródot alkalmazva, mindegyikét külön elektromos tápegység látja el elektromos impulzusokkal.

Az egy szikrára eső elektromos impulzus energiájának állandósága biztosítja a termelődő fémorszemcsék állandó nagyságát, monodiszperz állapotát.

Mivel a szikrahelyek száma egy készülékben nem fokozható tetszőlegesen, szükség volt a további termelésnövelés érdekében elvileg új módszerhez folyamodni. Ez volt az eróziós malom /3 a c b ábra/. Itt perforált palástu porcelánhengerben fémgranulátumok forogtak. A henger két oldalapja korong alakú elektród. A forgó henger állandóan megújítja^a granulátumok érintkező felületét, így állandóan új szikrahelyeket hoz létre. A henger munkafolyadékba van merítve, a fémor folyamatosan ülepszik le. Az eróziós malommal Al port készítettünk [6]. Előnye a készüléknek, hogy zárt, így oxigénmentes körülmények között lehet dolgozni, tehát alkalmas üzemi termelésre, munkavédelmi szempontból pedig biztonságosnak tekinthető.

A korongelektrodos készülék szintén felhasználható ipari méretű termelésre /4 ábra/. Ez granulátum nélkül termeli a fémport. Az egyik elektród forgó, korong, melyhez nagy számban csatlakoztathatók rúdelektrodok. A többszakra helyes készülékhez hasonlóan ezek is külön áramkört igényelnek rúdelektrodok formájában.

A zárt termelés itt is megvalósítható. Korongelektrodos készülékkel Cd ill. CdO port állítottunk elő, elektrokémiai alapanyagként. Fémportermeléskor az elektródok tisztasági fokától függően lesz anyagminőségileg homogén a massa. Azaz szennyezést csak az elektródokkal vihetünk a rendszerbe. Másrészt, ha azonosak az elektromos és mechanikus körülmények, a monodiszperzség foka is azonos lesz. Organikus munkafolyadék felhasználásakor azonban számolni kell a nagymérvű koromképződéssel is. A port nem krakkolódo ciklohexánban termelhetjük és csak utána reagáltatjuk tovább az ily módon sajnos már kevésbé aktív részecskéket. Hatásosan csökken a koromképződés, ha a szikrakisülések formájában közölt energiaimpulzusok intenzitását csökkentjük, ill. optimálisra állítjuk be.

Ebből a tényből kiindulva lett bevezetve a dörzseróziós módszer, e téma oldalága, hol a fémpor pusztán mechanikus dörzsölés hatására képződik [7].

A dörzseróziós módszernél krakkolódás nem lép fel.

A felület oxidmentes és folyton megújul.

Az elektroeróziós módszer finomabb válfajaként bomlékony anyagok átalakítására alkalmazható, a kétfajta módszer kombinációjaként is. Ezzel a módszerrel - Mg dörzsölésével - sikerült Grignard reagenst előállítani.

Az 1. rajz leírása.

A rajz egy változatot mutat be az alkalmazható laboratóriumi berendezések közül. Háromnyaku gömblombikrá visszafolyós hűtőt szerelünk. A lombikban elhelyezett munkafolyadékot állandó forrásban tartjuk, így biztosítható a gőzfázisú forgácsolás.

Az elektródok /4/ a kétoldalt levő nyakon nyúlnak be.

Érintkezésüket egy velük azonos anyagból készült henger biztosítja, mely a felső nyakban helyezkedik el. Tőle elektromosan szigetelt /3/ motor /1/ forgatja, így az elektródok közti kontaktus állandóan megszakad.

Sokkal gyorsabbá teszi a munkát a lombik aljára szerelhető, csappal zárható elvezető cső.

A 2. rajz leírása.

A különböző készülékeket kiszolgáló elektromos áramkörök megegyeznek.

Az ábrázolt áramkör kísérleti célokat szolgál. Az áramforrás 220 V váltóáram, mely egy automata biztosítékon keresztül párhuzamosan kapcsolt kondenzátorokat táplál.

A kondenzátorok egy ohmikus ellenállásszekrény mintájára lettek összeállítva.

Ilyen felépítésű kondenzátorrendszer lehetővé teszi a mindenkor i viszonyoknak megfelelő kondenzátorkapacitás optimizálásának kimérését.

A /3 a, b, c számú/ készülék működésének leírása.

A porcelánhengert /1/ feltöltjük granulátumokkal a lezárható nyíláson keresztül /10/. Annyi munkafolyadékot öntünk be, hogy ellepje a hengert /1/. Lezárjuk a tetőt /3/ megindítjuk a henger /1/ forgását motorral áttételen keresztül /9/ és elkezdjük a forgácsolást.

Az elektródákra /2/ egyen vagy váltóáramú kondenzátorokból álló szikrekeltő tápegység is csatlakoztatható.

A 3. ábra szerint fémport termelhetünk. Ha a leeresztő csap állandóan nyitva van, folyamatosan ülepedhet a fémpor /14/ és elvezethető /15/.

A 3. c. ábra szerinti összeállításban organometall vegyületeket állíthatunk elő.

A termékkel feldúsult munkafolyadékot a lombikba /11/ vezetjük, és folyamatosan desztilláljuk. A munkafolyadék gőze a visszafolyós hűtőbe jutva /13/ kondenzál.

A keletkezett port és organometall vegyületet elvezetjük /15/ és szűrjük.

Alkatrészjegyzék a 3 a, b, c rajzról.

1. A lyuggatott porcelánhenger
2. Elektród
3. Lezárható tető
4. Csiszolatos csatlakozó a visszafolyós hűtőhöz
5. Szigetelt tengely
6. Szigetelés az állványtól
7. Szénkefe
8. Porleeresztő
9. Motor, áttétellel
10. Nyílás a granulátum beadagolására
11. Kétnyakú lombik
12. Csiszolatos cső a visszafolyós hűtőhöz
13. Visszafolyós hűtő
14. Ülepítő
15. Leeresztő csap
16. Folyadékszintmérő

A 4. számú készülék működésének leírása.

Réz tengelyre szerelt /5/ Cd korongelektród /3/ függőleges irányban forog. Forgását egy motor /17/ fogaskerék-
áttétellel /15 a, b/ biztosítja. A korongelektród /3/ deszt.
vizzel telt kádban forog, mely egy ülepitővel van össze-
építve. A kád duplafalu, a túlzott felmelegedés ellen
vízhűtéssel védhető. A készülék egy állványrendszeren áll
/18/, mely a tengelytől elektromosan szigetelve van /6/.
A koronghoz /3/ lazán érintkező Cd rúdelektródok csatla-
koznak /4/. Ezek mindegyike vezetéken keresztül elektromo-
san kapcsolatban van a megfelelő kondenzátorokkal /2 a, b,
c, n,/. Az áramkör 220 V váltóáramú hálózatról automata
biztosítékon /1/ át szénkefén /7/ keresztül a Cd korong-
hoz /3/, másrészt párhuzamosan kapcsolt kondenzátorokon
át /2 a, b, c, n/ a Cd rudakhoz /4/ vezet. A keletkezett
massza az ülepitőbe jut, innen elvezethető /20/ és össze-
gyűjthető /21, 22,/.

A Cd rudak /4/ köré szerelt "búvárharang"-szerű lemezek
a befúvatott levegő /9/ elektródok mellett való tartásának
egy lehetséges módját jelölik.

A levegőbefúvatás szabályozása lehetőséget nyújt a fémpor oxidtartalmának változtatására. Két azonos készüléket helyezünk el egymás mellett az ábrán érzékeltetett módon. Ha korongcserére van szükség, akkor pld. a fogaskerekek segítségével /16, 15, a, b/ visszük át a mozgást a másik tengelyre /5 a - 5 b/.

Megoldható, hogy ezzel egyidőben az áramkör is áthelyeződjön.

Igy gyakorlatilag állásidő nélküli, folyamatos lehet a termelés. A készülék légmentesen zárható /29/. Ezen megoldás lehetővé teszi, hogy a készülékkel ne csak fém-fémoxid, de organometáll vegyületek is előállíthatók legyenek./5/.

A berendezés tetején lévő csiszolatos nyíláshoz /25 a, b/ csatlakoztathatunk egyszerűen egy visszafolyós hűtőt /26/.

Ha a CdO gőzöket kell megkötni, állandó visszafolyáson tartott deszt.víz visszafolyási határa alá vezetve érhetünk el jó eredményt /26, 27/.

Lehetővé válik fémporok oxidtartalmának pontos, biztonságos beállítása. A zárt rendszer ugyanis lehetővé tesz az oxidtartalom növelése érdekében tetszőleges vízszintbeállítást, tehát azt, hogy a rudak kívánt hányada a levegőn szikrázzon. A vízszintmérő egyúttal bekalibrálható a %-os oxidtartalom közvetlen leolvasására is.

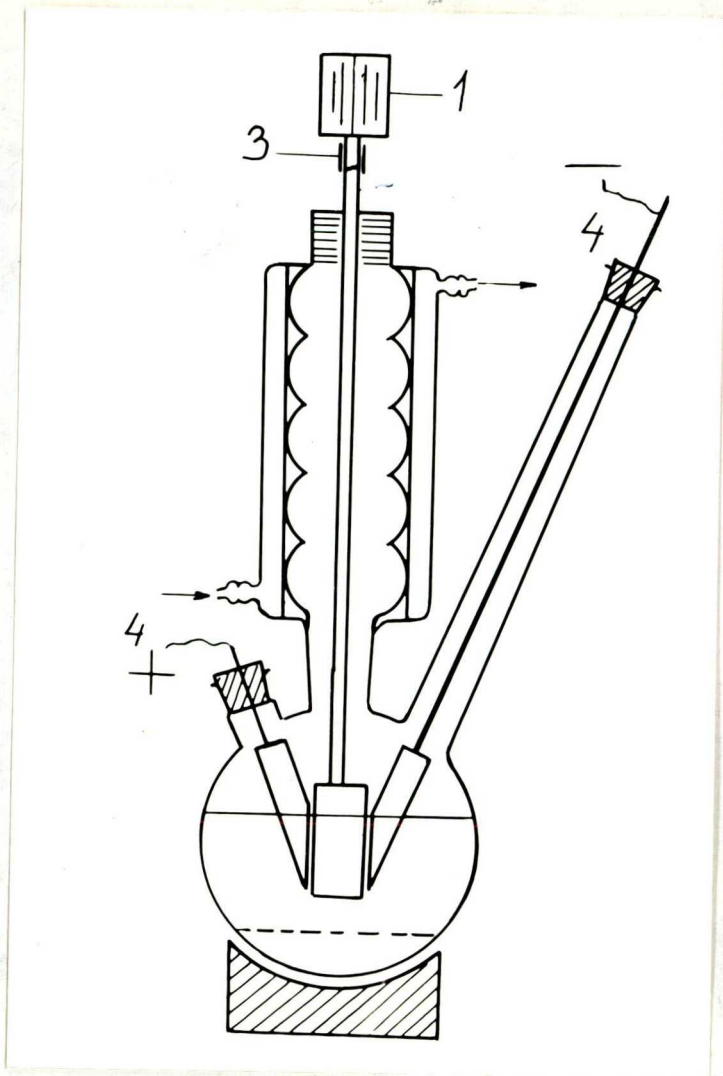
Alkatrészjegyzék a 4. számú rajzról.

1. Automata biztosíték
2. Váltóáramu kondenzátorok
3. Cd korong /elektrod/
4. Cd rudak /elektrodok/
5. a. b. Cu tengely
6. Szigetelő gyűrű
7. Szénkefe
8. Kád
9. Cső levegő bevezetésére
14. Levegő felfogó lemezek
15. a. b. Fogaskerék
16. Kis fogaskerék
17. Motor
18. Állvány
20. Csap
21. Tölcsér
22. Szedőedény
24. Motorrögzítő gyűrű
25. a. b. Csiszolatos csatlakozó a visszafolyós hűtőhöz
26. Visszafolyós hűtő

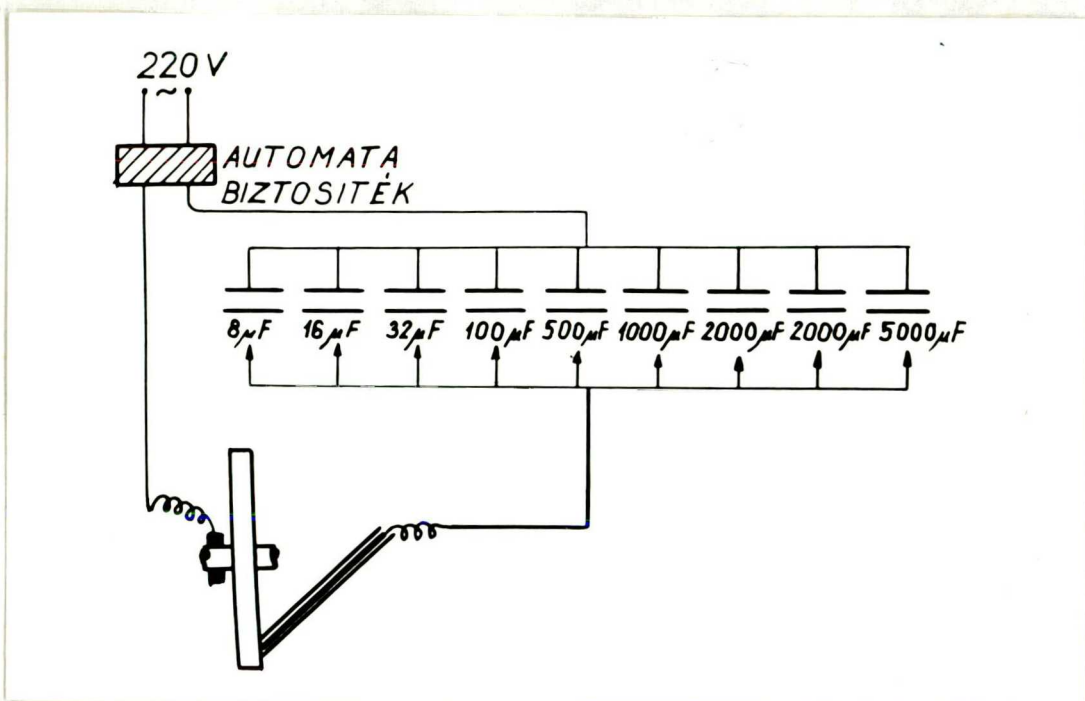
27. Lombik

28. Vízszintmérő

29. Duplafalú tető

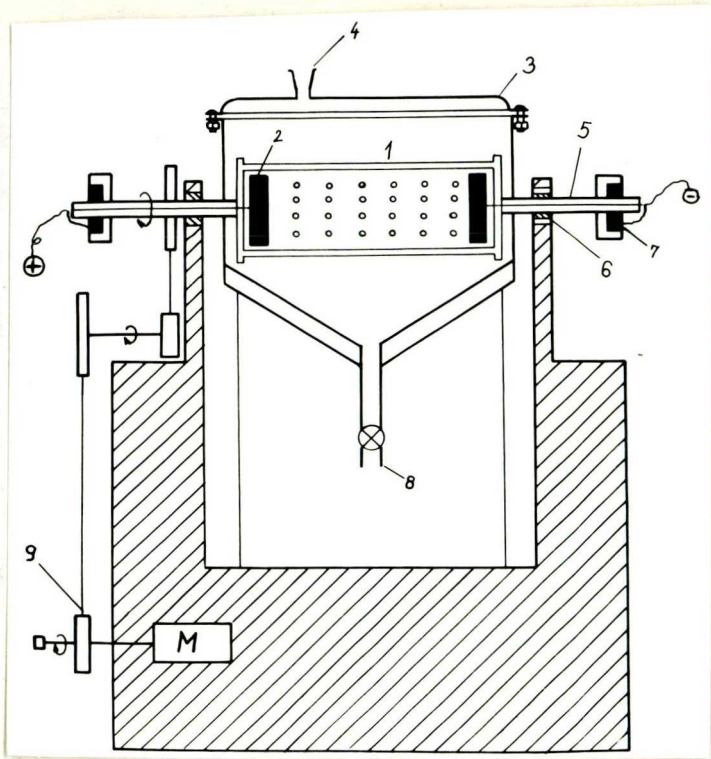


1. ábra

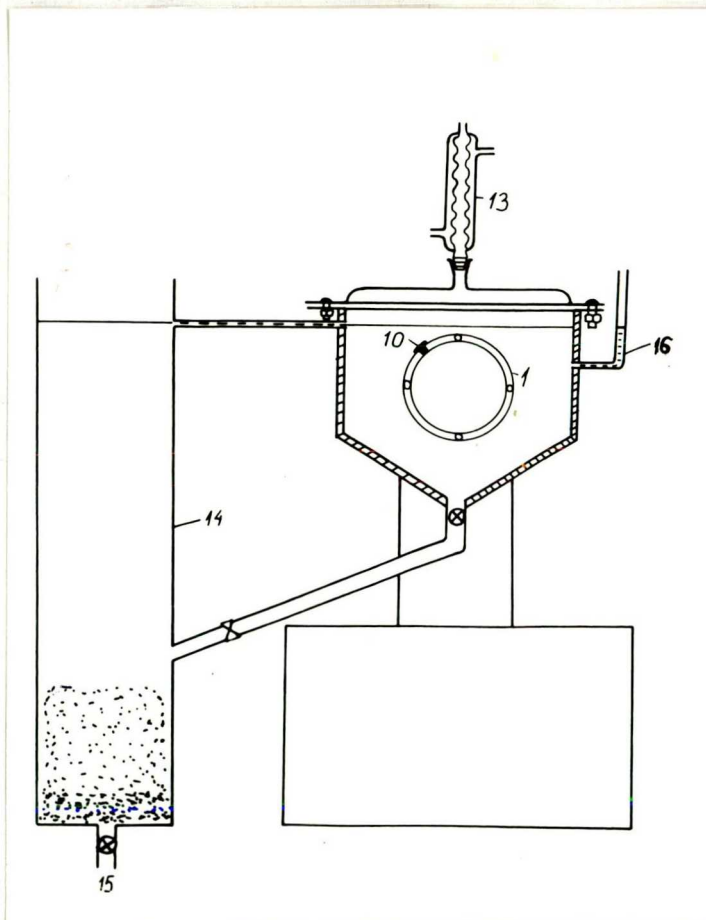


2. ábra

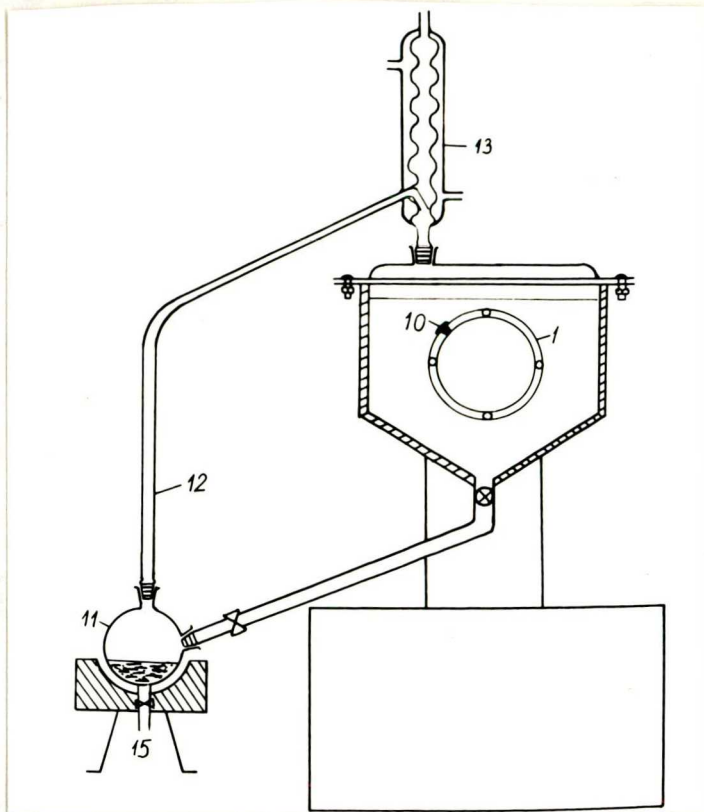




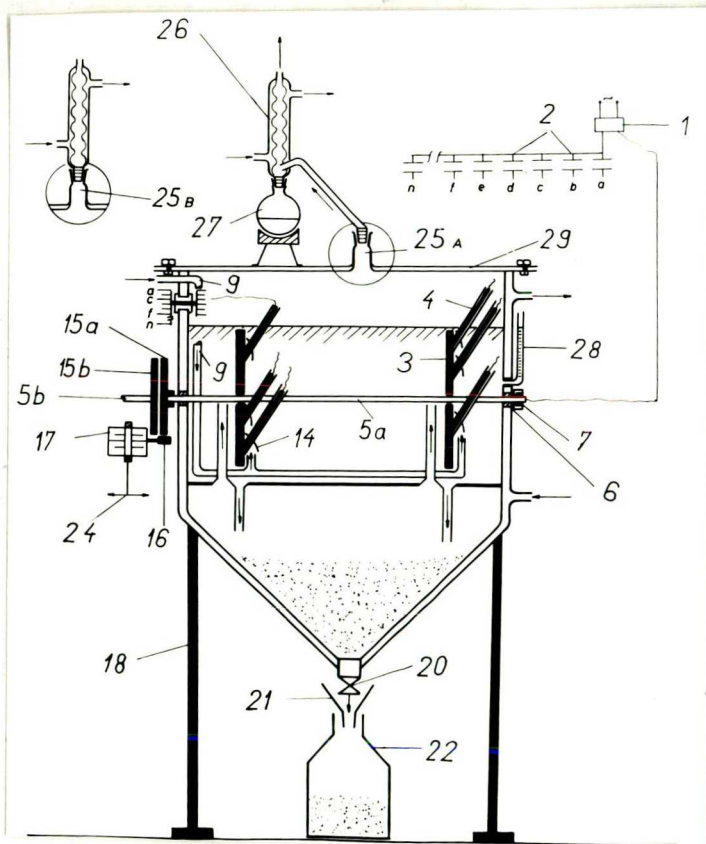
3. a. ábra



3. b. ábra



3.c. ábra



4. ábra

III. Kémiai kísérletek.

1. Az eróziós módszer elektrokémiai célú felhasználása;
példaként Cd és CdO por előállítása

A biztaltó laboratóriumi kísérletek után, melyeket fém-fémoxidporok előállítására végeztünk, konkrét ipari problémát kerestünk. Így kezdtünk foglalkozni a kadmium elektroeróziós porlasztásával, az ÉMV számára.

A kadmium igen fontos alapanyag; lúgos akkumulátorok elektródlemezeit készítik belőle. A hagyományos technológiának több hátránya van. Ezt nyári gyakorlat során az ÉMV-ben tanulmányoztam. Költséges, nem ad teljesen tiszta terméket, és munkavédelmi szempontból igen veszélyes.

[8]. Ugy véltük, elektromos eróziós eljárást kidolgozva mindezek a hátrányok nagymértékben csökkenthetők. Készüléket tervezünk, melyet a gyár elkészített.

Ezzel végeztük kísérleteinket.

Az elektromos eróziós úton történő Cd por gyártásának nincs különösebb akadálya, ez már az első minták vizsgálatakor kitűnt. Szikrakeltésre váltóáramú kondenzátorokat alkalmaztunk. Nagyüzemi termelésre ezek a legalkalmasabbak.

Tartós igénybevétel esetén sem romlik a hatásfokuk.

Kísérleteink során általában kis /70-100/ μF kondenzátorkapacitást használtunk [9]. Legmegfelelőbb a korong-elektrodos készülék volt.

A korongnak csak a külső karimája készült Cd-ből, egyébként túlságosan nehéz lett volna a forgó test, rajta szigetelőcsőben vezetett elektródok helyezkedtek el. Egyenletes fogyásukat gravitációs előtolás és vibrálás biztosította.

Igen fontos:

- a homodiszperz állapot elérése érdekében a korong excentricitását a minimálisra csökkenteni
- az optimális korongméret, megfelelő fordulatszám beállítása
- olyan felfüggesztés, mellynél gyors korongcsere lehetséges
- hogy változtatható legyen az elektródok érintkezési helyét
- a megfelelő korongelektrod fogyás érdekében

- minél több rúdelektrod felhasználása

Az egy szikrahelyre eső áramsűrűség ugyanis csak egy bizonyos határig növelhető, mert túl nagy szikrákat eredményez, de a végleges összehegedés veszélye is fennáll. Így célszerű egy korongon minél több, önálló áramkörrel, kondenzátorokkal rendelé^{ző} szikrahelyet létrehozni. Az elektródák számának növelése gyakorlatilag lineárisan növeli a készülék fémportermelő kapacitását.

A Cd akkumulátormasszához vasporra is szükség van. Ezt utólagos hozzákeveréssel, vagy egyidejű előállítással készíthetjük. Ebben az esetben a vízben, levegőn működő Cd elektródok számát bővíteni kell vaselektrodokkal, melyeket az igények szerint levegőn vagy víz alatt működtethetünk. Nagyon fontos az oxidtartalom helyes beállítása. Ez elérhető azzal, hogy változtatjuk a víz alatt ill. a víz felett érintkező rúdelektrodák számát.

Az elektródok megfelelő arányú beállításával és vaselektrodok felhasználásával a Cd akkumulátor masszája egylépcsős műveletben állítható elő.

Első kísérleteinkkel előállított Cd por vizsgálatakor kitudt, hogy nem megfelelő a CdO tartalom és az elektrokémiai érték.

/Az akkumulátorcella elektrokémiai jóságára a kapacitásegyenértéke nyújt felvilágosítást, gramm/amperóra mértékegységben mérve. Minél kisebb a kapacitásegyenérték, annál jobb az akkumulátor./ Első mintáink analizise a következő eredményt adta:

- a kapacitásegyenérték a kívánt 5-6 gramm/amperóra helyett 18-22 gramm/amperóra volt,
- az oxidtartalom 18 % a szükséges 50-55 % helyett. Kiderült, hogy közvetlen kapcsolat van e két jellemző között. A helyes oxidtartalom beállítása után a kapacitásegyenérték is elérheti a megfelelő szintet.

Munkavédelmi szempontok miatt az oxidtartalmat utókezeléssel növeltük.

Az első mintákat a vizes közegű forgácsolás után csupán szárítottuk. A továbbiakban hőkezelést alkalmaztunk.

A hőmérséklet emelésével és a hőkezelés időtartamának növelése következtében a kapacitásegyenérték 15, majd 12 gramm/amperórára javult.

Egy óráig tartó 450°K -os kezelés hatására pedig elérte a 8 gramm/amperórát.

Ez az érték már az üzemi gyártás céljaira megfelelő.

2. Az eróziós úton előállított fémpor felhasználásának szerveskémiai lehetőségei.

a./ Nem alkáli fémek alkoholátjai.

A korábbi sikeres kísérletek, [10, 11] melyeket fém-organikus vegyületek előállítására végeztek Mészáros Lajos és munkatársai, valószínűsítették, hogy fémalkoholátok elektroeróziós úton való előállítására is lehetőség van. Az elvégzett kísérletek igazolták ezt. Az alkoholátok előállításakor egyébként szükséges katalizátorokat jól helyettesítették a szikraforgácsoláskor keletkezett nagy fajlagos fémfelület, ill. ennek a fémfelületnek igen nagy tisztasága.

Megpróbáltuk minden olyan fém metilátját és etilátját előállítani /az aluminiumpropilátját és izopropilátját is, / melyekből elektródák álltak rendelkezésünkre. A kísérletek során minden esetben az előállítandó alkoholátoknak megfelelő fémelektrodokkal végeztük a forgácsolást a megfelelő abszolútított alkohol alatt. A fém minőségétől függően kellett változtatni a kondenzátorkapacitást. Általában 20-20 percig végeztük a forgácsolást. Hűtésről minden esetben gondoskodnunk kellett, hogy a hőmérséklet $330-340^{\circ}$ K fölé ne emelkedjen, az elősegítette volna a képződő egyébként sem stabil alkoholátok bomlását.

Meg kell jegyezni még, hogy a forgácsolás folyamán idővel megváltozott a szikrák jellege. Ennek oka valószínűleg az volt, hogy a forgácsolás során megváltozott a folyadék vezetőképessége, lecsökkent az átütési feszültség. Ennek következtében gyakoribb lett a szikraszám és csökkent a keletkezett fémpor mérete, és képződési sebessége. Az igen kisméretű fémporszemcsék leszűrése elég nehéz feladat. Egyes fémeknél ezeket csak centrifugálással sikerült eltávolítani.

Gyakorlatilag valamennyi fémot megpróbálták már alkoholátképzési reakcióba vinni.

Az ezzel a témával foglalkozó irodalmat áttanulmányozva szembetűnik, hogy az alkáli fémeket kivéve csaknem mindig indirekt úton sikerült kivitelezni ezeket a reakciókat [12].

Nem alkáli fém alkoholátját valamely alkáli fém alkoholátjából fémcserével, esetleg különböző katalizátorok segítségével sikerült készíteni, pedig az alkoholokat, különösen a primer származékokat könnyen lecserélhető OH-s hidrogénjük alkalmassá tenné erre a reakcióra.

A felhasznált fém minősége, felületi oxidbevonata, előkezelése határozza meg, hogy képződik-e alkoholát vagy sem egy olyan direkt reakcióban, ahol csak a fém és az alkohol van jelen.

Feltételezhetjük, hogy a reakció létrejöttét főleg az határozza meg, hogy milyen mértékben tudunk tiszta, szabad fémfelületeket létrehozni. Ezt a célt ugyanis eróziós fémporlasztással meg tudjuk valósítani. Ebből kiindulva igyekeztünk kísérleteink során nem alkálifémek alkoholátjait előállítani katalizátor nélkül.

Hangsúlyoznunk kell, milyen nagy a jelentősége annak, ha egyes anyagokat tisztán, szennyező katalizátorok nélkül sikerül előállítani.

Az alábbi táblázatban idézek néhány, irodalomban leírt alkoholát előállítási módszert.

	- metilát	- etilát	- propilát	- izopropilát
Fém				
Li	Li haloid vízmentes alkohollal főzve [13].	Li haloid, vízmentes etanollal főzve [13].		
Na	NaOH v. Na ₂ S visszafolyáson forralva metanollal, vízmentesítéssel [13].	NaOH és etilalkohol visszafolyáson forralva, vízmentesítéssel [13].	Na és abszolút propanol forralva N ₂ atmoszférában xilollal [14].	Na és abszolút izopropil alkohol forralva N ₂ atmoszférában xilollal [14].
K	K ₂ CO ₃ abszolút metanollal főzve. v. Na metiláttal szobahőmérsékleten fémcsérével [13].	KOH és etilalkohol visszafolyáson forralva vízmentesítéssel [13].	K és abszolút propanol forralva N ₂ atmoszférában [14].	
Mg	J ₂ katalizátor jelenlétében vízmentes metanollal főzve [14].	HgCl ₂ és J ₂ katalizátor jelenlétében vízmentes etanollal főzve [14].		MgJ ₂ és HgCl ₂ katalizátor abszolút izopropil alkohollal [15].
Ca	Ca karbid v. Ca főzve vízmentes metanollal [14].	Ca vízmentes etanollal főzve [14].		
Cd	Na metilát és CdJ visszafolyáson forralva [15].	CdJ ₂ és Na etilát visszafolyáson forralva [15].		



- metilát

- etilát

- propilát

- izopropilát

Fém	- metilát	- etilát	- propilát	- izopropilát
Al	AlCl ₃ és abszolút metanol forralva éterrel kikristályosodik az alkoholát [17].	Al amalg. és abszolút etanol forralva FeCl ₃ , HgCl ₂ , J ₂ katalizátorral v. 370-410 ^o K és nyomás [17].	Abszolút propanol és vízmentes AlCl ₃ visszafolyáson forralva [15].	Vízmentes izopropil alkohol é aktivált Al visszafolyáson forralva HgCl ₂ katalizátorral és széntetrakloriddal [16].
Mn	MnCl ₂ és abszolút metanol visszafolyáson forralva [15].	Vízmentes MnCl ₂ és Na etilát visszafolyáson forralva [15].		
Fe	Fe/CO/3 és abszolút metanol levegő kizárásával visszafolyáson forralva [16].	Mg-Br-etilát és vízmentes FeCl ₃ visszafolyáson forralva, éterben kikristályosodik az alkoholát [16].		
Co	Co haloid és abszolút metanol visszafolyáson forralva [16].	CoCl ₂ Na etiláttal visszafolyáson forralva [16].		
Ni	NO áramban abszolút metanol és Ni /CO/4 visszafolyáson forralva CH ₃ ONiOH képződik [15].	NiCl ₂ és abszolút etanol visszafolyáson forralva [15].		

K I S É R L E T I R É S Z

Az alábbiakban leírom azokat a kísérleteimet, melyek célja az volt, hogy elektromos eróziós úton direkt módon állítsak elő nem alkáli fém alkoholátokat. Erre a kísérletsorozatra az adott lehetőséget, hogy az Alkalmazott Kémiai Intézetben már rendelkezésünkre állt a megfelelő kapacitású laboratóriumi méretű fémportermelő készülék. A korábbi években tanulmányozott elektromos eróziós kémiai reakciók vizsgálatát az nehezítette, hogy nem volt eléggé hatékony az eljárás technika. Az első ábrán bemutatott laboratóriumi méretű készülék már megfelelt céljainknak.

Ennek segítségével végzett kísérleteket Grignard reakciók kivitelezésére Szakál P., Reformatszkij szintézisre Tóth I., és én is ezzel állítottam elő alkoholátokat.

E munka eredményeként sikerült 13 olyan nem alkáli fém alkoholátot készítenem, melyet korábban direkt úton nem állítottak elő.

Beigazolódott az a feltételezés, hogy az elektromos eróziós módszer felhasználásával kivitelezhetünk organometall szintéziseket.

Szikraforgácsolt fém: Cd

Forgácsolási közeg: metanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 25 µF

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: Szűrőpapíron szűrtem át.

Kimutatás módja: az átszűrt oldathoz deszt.vizet adva fehér csapadék vált ki, mely NH₄OH-ban feldoldódott. A kapott fehér csapadék Cd(OH)₂, mely a kadmiummetilát elhidrolizálásának a terméke.

Ellenőrzés: miután elképzelhető volt, hogy a forgácsolás utáni szűrés során esetleg Cd fémpor részecskék is átjutottak az oldatba, és ezek hidrolizise adta a képződött fehér csapadékot, a következő vakpróbát is elvégeztem:

Hasonló körülmények között Cd elektródokkal 1.200 sec-ig 25 μ F kond. kapacitás mellett forgácsoltam ciklohexános közegben.

Ugyanolyan szűrőpapírral leszűrtem az oldatot. Deszt.vizet adva hozzá elváltozást nem tapasztaltam. A kísérlet során tehát valóban az alkohol hidrolizise következett be.

A metanolos forgácsolás eredményeként nyert, majd megtisztított oldat egy részét állni hagytam. Miután az alkohol egy része elpárolgott, fehér csapadék ülepedett le az oldat alján. Ez az anyag, mely valószínűleg a még el nem bomlott kadmiummetilát volt, szerves oldószerekben igen jól feloldódott, pld. dioxánban.

German és Brandon [18] fehér üledéknek írja le ezt a vegyületet.

Miután a metanolt teljesen elpárologtattam, megpróbáltam a kapott anyag op.-ját meghatározni.

Ez magasabbnak bizonyult 470^oK-nél, az alkoholát már korábban elbomlott.

Szikraforgácsolt fém: Cd

Forgácsolási közeg: 80 cm³

Kond.kap.: 25 µF

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: szűrőpapíron szűrtem

Kimutatás módja: Deszt.vizzel fehér csapadékot kaptam,
mely NH₄OH-ban oldódott.

Ellenőrzés: Vakpróbát végeztem, azaz hasonló ideig azonos
kond.kapacitás mellett c.hexános közegben forgácsoltam a
Cd elektródákat. Csapadékképződés nem történt.

A Cd etilát fehér, zselészerű anyag [19].

A szikraforgácsolás után megtisztított oldat egy részét
elpárologtatva fehér anyag vált ki, mely szerves oldó-
szerekben oldódott.

Olvadáspontja magasabbnak bizonyult 470^oK-nél, az alko-
holát elbomlott.

Szikraforgácsolt fém: Fe

Forgácsolási közeg: metanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 300 μ F. 100-150 μ F alkalmazása mellett nem termelődött számottevő mennyiségű fémpor.

Forgácsolási idő: 1.200 sec. Igen nagymérvű melegedés történt, a lombikot állandóan hűteni kellett.

Forgácsolás utáni kezelés: szűrőpapíron szűrtem.

Kimutatás módja: Deszt.vizet adva hozzá fehér zavasosodás jelent meg az oldatban. Megismételtem a kísérletet, és a kapott oldatot kb. a felére bepároltam. Ehhez deszt.-vizet adva jól láthatóan kivált a barnás színű vashidroxid.

Ellenőrzés: 1.200 sec-ig 300 μ F kond. kapacitással forgácsoltam vaselektrodákat c. hexánban, deszt.viz hozzáadásával nem vált ki csapadék.

Szikraforgácsolt fém: Fe

Forgácsolási közeg: etanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 300 μ F Alacsonyabb kond.kapacitás mellett nem termelődött számottevő mennyiségű fémpor.

Forgácsolási idő: 1. 200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: szűrőpapíron szűrtem.

Kimutatás módja: a leszűrt oldathoz deszt.vizet adva gyenge zavarosodás lépett fel. Megismételtem a forgácsolást, majd az oldatot kb. 40 cm^3 -re bepároltam.

Ehhez adva deszt.vizet barnás csapadék vált ki, a vas-hidroxid.

Ellenőrzés módja: Hasonló ideig, ugyanolyan kond., kapacitás mellett indifferens közegben, c.hexánban forgácsoltam a vas elektródákat.

Nem történt csapadékképződés.

Szikraforgácsolt fém: Co

Forgácsolási közeg: metanol 80 cm^3

Kondenzátor kapacitása: $100 \mu\text{F}$

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: dentrifugálás, majd vákumdesztillálás.

Kimutatás módja: desztillált vízzel elhidrolizálva.

Kapott termék: barnás csapadék

Ellenőrzés: cilohexános forgácsolással. A keletkezett fémpor elreagálás nélkül leülepedett, deszt.viz hozzáadása után változás nem történt.

Szikraforgácsolt fém: Co

Forgácsolási közeg: etanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 100 µF

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: centrifugálás, vákuumdesztilláció

Kimutatás módja: a mintegy felére bepárolt oldathoz deszt.

vizet adva lassan barnás csapadék vált ki.

Ellenőrzés: 100 µF kondenzátor kapacitást alkalmazva

1.200 sec-ig ciklohexánban forgácsoltam Co elektródákat.

A keletkezett leszűrt oldathoz deszt.vizet adva nem vált

ki csapadék.

Szikraforgácsolt fém: Ni

Forgácsolási közeg: metanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 200 µF

Forgácsolási idő: 900 sec. Igen erős melegedés miatt hű-
teni kellett.

Forgácsolás utáni kezelés: szűrőpapíron szűrtem.

Kimutatás módja: deszt.vizzel elhidrolizálva sárgás zava-
rosodás lépett fel, mely lassan leülepedett.



Ellenőrzés: 200 μF kond.kap. mellett 900 sec-ig ciklohexánban forgácsoltam Ni elektródákat.

Csapadékképződés, zavarosodás nem történt.

Szikraforgácsolt fém: Ni

Forgácsolási közeg: etanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 200 μF

Forgácsolási idő: 900 sec. Hűtést kellett alkalmazni a nagy felmelegedés miatt.

Forgácsolás utáni kezelés: szűrőpapíron szűrtem.

Kimutatás módja: deszt.vizzel elhidrolizálva sárga zavarosodás lépett fel, mely lassan leülepedett.

Ellenőrzés: hasonló körülmények között ciklohexános közegben forgácsolva, deszt.viz hatására csapadék kiválás, zavarosodás nem történt.

Forgácsolás után a leszűrt oldatot állni hagytam. Az alkohol elpárolgása után, ami 24 óra után következett be, sárga túszerű kristályokat kaptam. Olvadáspont vizsgálatakor 363^oK-nél a kristályok elbomlottak fehér színű anyaggá.

Ennek op.-ja magasabb volt 470^oK-nél.

Szikraforgácsolt fém: Mg

Forgácsolási közeg: metanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 100 μ F

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: centrifugálás, mivel szűrni nem sikerült.

Kimutatás módja: deszt.vizzel elhidrolizálva lassan ülepedő fehér csapadékot kaptam.

Ellenőrzés: Ciklohexános közegben forgácsolva csapadék nem képződött a hidrolizis után.

Metanolos közegben végeztem a forgácsolást olyan Mg elektródákkal, melyekkel korábban etiljodidos közegben Grignard reageⁿst állítottak elő.

100 μ F kond. kapacitást alkalmaztam.

Kb. 300 sec-nyi forgácsolás után a reakció sebessége rohamosan megnőtt. A szikraforgácsolást megszüntettem. Az elektródák környékén erős pezsgés, H₂ fejlődés indult el, miközben fehér csapadék vált le.

Ez a csapadék alkohol hozzáadására feloldódott.

Elhidrolizálva a kb. 80 cm³ metanollal keletkezett alkoholátot 24 g Mg/OH/2 keletkezett. Ez a nagymérvű alkoholátképződés az elektród felületén szennyeződésként maradt etiljodid katalizáló hatása következtében jöhetett létre.

Az alkoholát előállításával foglalkozó irodalmakból kitűnik, hogy a haloidok gyakran alakított katalizátorai az ilyen típusú reakcióknak.

Szikraforgácsolt fém: Mg

Forgácsolási közeg: etanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 100 µF

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: centrifugálás

Kimutatás módja: deszt.vizet adva hozzá fehér csapadékot kaptam.

Ellenőrzés: hasonló körülmények között forgácsolva Mg elektródákat ciklohexánban, nem történt csapadékképződés.

Szikraforgácsolt fém: Al

Forgácsolási közeg: etanol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 12 μF

Forgácsolási idő: 1.200 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: keletkezett nagy mennyiségű korom centrifugálása.

Kimutatás módja: az irodalom szerint [20, 21,] a szúrlet egyszerű desztillálása nem vezet eredményre, mivel kristályalkohol képződése közben kiválik az alkohollal szennyezett alkoholát, mely etanolban nagyon jól oldódik.

Inert oldószerből kell kikristályosítani, melyről ledesztillálva a tiszta alkoholát válik ki.

A mintegy 50 cm³ oldathoz 20 cm³ xilolt adtam, és ledesztilláltam előbb az alkoholt, majd a xilolt.

Kapott termék: fehér kristályos anyag, op. 413^oK.

Ellenőrzés: Az Al trietilát irodalmi op.-je 423^oK.

Ciklohexanolos közegben végezve a forgácsolást semmilyen kristálykiválást nem tapasztaltam.

Szikraforgácsolt fém: Al

Forgácsolási közeg: propilalkohol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 25 μF

Forgácsolási idő: 1.800 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: csontszemes derítés, centrifugálás.

Kimutatás módja: deszt.vizzel elhidrolizálva sárga csapadék vált ki. ^A ciklohexános vakpróba azt bizonyította, hogy a keletkezett csapadék az Al-propilát hidrolíziséből származik.

Megpróbáltam kikristályosítani az alkoholátot. ^A forgácsolás után megtisztított oldathoz 10 cm³ xilolt adtam és vákumdesztillációval eltávolítottam a propanolt, majd a xilolt.

Sárga kristályokat kaptam.

Szakraforgácsolt fém: Al

Forgácsolási közeg: izopropilalkohol 80 cm³

Kondenzátor kapacitása: 25 μ F

Forgácsolási idő: 1.800 sec.

Forgácsolás utáni kezelés: Félóraig visszafolyáson forraltam, hogy minél több fémpor elreagálhasson.

Kimutatás módja: 15 cm³ metil-etil-ketont adtam hozzá.



Ledesztilláltam az oldatot. 329°K -n kidesztillált az acetont, azonban csak olyan kis mennyiség, melyet mérni nem tudtam.

Igy a következő kísérletben a hasonlóképp elkészített elegyhez 5 cm^3 acetont adtam. Ledesztillálás után $8,5\text{ cm}^3$ acetont nyertem. Ezek szerint a lejátszódott Meerwein reakcióban átalakult kb. $3,5\text{ cm}^3$ acetont, amihez kb. 4 cm^3 Al-izopropilát szükséges. Ez kb. $1,5\text{ g}$ aluminiumból nyerhető. Az elektródák súlycsökkenése $3,4\text{ g}$ volt, azaz a forgácsolás útján nyert alumínium per kb. 40-45 %-ban használódott alkoholát előállítására. A többi hidroxidot képezett, illetve elreagálás nélkül leülepedett.

Az alábbi táblázatban ábrázolt fémekkel és forgácsolási közegben végeztem az előbbieken leírt reakciókat.

Nyertem kristályokat, csapadékot, illetve Al izopropilát esetében a terméket továbbreagáltattam, és így mutattam ki:

Forgácsolt fém

Metanol

Etanol

Cd	fehér csapadék	csapadék
Fe	barna csapadék	barna csapadék
Co	barnás csapadék	barnás csapadék
Ni	sárgás zavarosodás	sárga kristály
Mg	fehér csapadék	fehér csapadék
Al		fehér kristály
	Propanol	Izopropanol
Al	sárga kristály	Meerwein-reakció

b./ Wurtz reakció

A hagyományos Wurtz szintézis féme a nátrium, mellyel alkilhalogenideket szénhidrogénné lehet alakítani.

Wislicénus halogénkarbonsavakból alifás kétértékű savak készítésére ezüstöt használt. Ugyanígy ahlogénkarbonsavészterekből dikarbonsav-diészter nyerhető.

100-300°C-on arilhalogenideken rézzel végezhető el a szintézis /Ulmann/. Freund dihalogénszármazékokat Zn segítségével gyűrűs alifás vegyületekké alakított.

A Wurtz reakcióban alkalmazott fémek száma tehát nem nagy.

Mi lehet az oka annak, hogy csak ezek a fémek adják a Wurtz reakciót? Az, hogy vagy már eleve a reakció kivitelezéséhez szükséges szabad felülettel rendelkeznek, mint a nátrium, vagy különböző katalizátorokkal ezt a szabad felületet elő lehet állítani. Más fémekkel ezt a feltételt nem lehetett hasonló módon megvalósítani.

Abban az esetben, ha valamilyen eljárással elérjük ezt a célt, azaz ha sikerül Wurtz reakció kivitelezésére képes aktiv új fémfelületet létrehozni, akkor jelentősen kibővíthetjük a fémeknek ezt a csoportját.

A diszpergálás, melyet katalizátor készítésekor alkalmaznak, levegőn nem vezet célhoz, hisz csak az inaktív felületet növeli.

A fém felületét folyadék, lehetőleg közvetlenül a reakciókomponensek közegében kell megtisztítani.

Az Alk. Kém. Intézetben Mészáros Lajos és munkatársai [22] ilyen módon végeztek kísérleteket Wurtz reakció lejátszására. Nem jelent elvi különbséget az, hogy hol dörzsöléssel, hol pedig elektroeróziós úton elektromos áram segítségével sikerült a fém felületének tisztítása, hol pedig e két módszer együttes alkalmazásával.

Ez az út járható, bizonyítják az eddigi kísérletek.

Jó néhány új fémmel sikerült Wurtz reakciót kivitelezni.

Ólompor felhasználásával előállítottak butilkloridból n.-oktánt, 2-Cl-propionsavból adipinsavat. Acetilklorid diacetillé alakítható nemcsak Pb, de Cd, Mg, Zn, Al, Fe, Sn, Bi hatására is. A reakció acetilklorid gőzében játszódott le, kb. 2 órás forgácsolási idő alatt. n.-Dekán amilbromidból állítható elő Pb forgácsolással. Ólommal n.-oktán butilkloridból, butilbromidból is készíthető. Ezzel a fémmel sikerült benzilkloridból difeniletánt nyerni [23].

A következő kísérletet végeztem el:

50 cm³ acetilkloridot 1.800sec-ig reagáltattam szikrafor-
gácsolt ólomporral. A kondenzátorkapacitás 40 μF volt.

Nagy mennyiségű ólompor keletkezett. E fölött tartottam
az acetilkloridot egy hétig. A frakcionált desztilláció
eredménye: 35 cm³ acetilklorid /fp 324°K/, kb. 5 cm³ sár-
gás diacetil /fp 360°K/ és kb. 5 cm³ ecetsav /fp 391°K/,
a mi az állás közben bekövetkezett hidrolízis terméke.

E vizsgálatok végzése közben érdekes probléma merült fel.

Ugyanolyan reakció-körülmények között különböző fémek
alkalmazásával más-más terméket nyerhetünk.

Hol Wurtz reakció játszódik le, hol organometall vegyület
keletkezik a felhasznált fémtől függően. Vizsgáljuk meg
ezt az ólom illetve az ón esetében.

Ugy tűnik az eddigi kísérletekből, hogy elektroeróziós
körülmények között az ólom legalább annyira "Wurtz fém"
mint hagyományos reakciókban a nátrium. Butilkloridos
közegben Pb-t forgácsoltunk 2 óráig, 8 μF kondenzátor-
kapacitás mellett. n.-Oktánt kaptunk [23].

Acetilkloridot diacetillé alakítottam 40 μF kondenzátorkapacitást alkalmazva 1.800 sec-ig. Hasonló körülmények között benzilklorid dibenzillé alakul [24].

Az ón butilkloridos közegben forgácsolva ónorganikus vegyületet szolgáltat, főleg dibutil-ón-dikloridot [3].

Sőt nemcsak butilkloridos közegben, de tetszőleges RX közegben is hasonlóan reagál, ahol R 1-8 C atomszámú alkil vagy aril vegyület. Etilbromidot szikraforgácsoltam 150 μF kondenzátorkapacitás mellett, alumínium elektródákkal.

Kb. 300 sec múlva füstképződés mutatta az Al-szeszkvi keletkezésének kezdetét, és 900 sec múlva a képződött organometall vegyület meggyulladt.

Kérdés, miért nem Wurtz reakció játszódik le ezekben az esetekben is.

Sajnos ennek a feladatnak a kidolgozása nagyon időigényes lett volna, így nem folytattuk tovább. E kérdés megoldása egy külön dolgozat témáját képezhetné.

IV. Eredmények értékelése.



Az Alkalmazott Kémiai ^Xanszéken hosszabb ideje folynak kutatások az elektromos erózió kémiai célú hasznosítására. E kutatásoknak két fő iránya volt; először a legalkalmasabban felhasználható, termelő berendezéseket kellett előállítani, másodsorban pedig e berendezések felhasználásával igazolni kellett az elméleti feltételezéseket, hogy az elektromos erózió hatékony fémportertermelő eljárás, és az e módszerrel készült fémpor igen hatásosan felhasználható alapanyag.

Mindkét kutatási ágba sikerült bekapcsolódnom. Itteni tevékenységem során került kialakításra egy megfelelően termelékeny laboratóriumi méretű készülék, valamint egy üzemi gyártásra is alkalmas fémportertermelő berendezés.

Ezek után szinte egyidőben kezdtünk el kísérletezni a legjelentősebb fémeket felhasználó kémiai reakciókkal - a Grignard reagensekkel, a Reformatszkij szintézissel, az alkoholát képzéssel, Wurtz reakcióval és fémakilek előállításával. A két első téma egy-egy doktori disszertációban már megírásra került, az alkoholátok ebben a dolgozatban szerepelnek. A Wurtz reakcióval és a fémakilekkel a jövőben kell foglalkozni.

Dolgozatomban leírtam az általam elvégzett kísérleteket.

Foglalkoztam fémporok készítésével elektrokémiai célú felhasználásra, nem alkáli fémek alkoholátjainak direkt előállításával és folytattam kísérleteket Wurtz reakció kivitelezésére.

A Cd-CdO por elektroeróziós termelésekor sikerült előállítani olyan minőségű anyagot, mely az akkumulátormassza gyártás minőségi követelményeinek eleget tesz.

Elkészítettünk egy üzemi gyártásra alkalmas berendezést, és a fontosabb üzemeltetési paramétereket beállítottuk.

Előállítottam 6 nem alkáli fém alkoholátját direkt úton, mely az irodalmi leírások szerint csak katalizátorral, vagy fémcserével készíthető el. Más fémek alkoholátjait is várhatóan elő lehet állítani ugyanígy.

Erre nem törekedtünk, célunk az volt, hogy az alkoholátok előállításának általános lehetőségét vizsgáljuk meg az elektroeróziós módszer segítségével.

A Wurtz reakció kivitelezésére és fémalkilek előállítására is sikeresek voltak a kísérletek. Ez azonban nem befejezett, a témát célszerű lenne tovább vizsgálni.

I R O D A L O M

- /1./ Mészáros L. Szabó M. Varga K. Fémporok előállítása elektromágneses porlasztásos módszerrel és elektromos erózióval. Acta Phys. et. Chem. Szeged Suppl. IV/1 2. 1976.
- /2./ B.D.R. Patentamt Offenlegungsschrift 1 817 549 Verfahren zur Herstellung von Dialkylzinndichlorid. Carlisle Chemical Works, Reading, Ohio /V. St. A./ 1969.
- /3./ Simkó F. Fémporok előállítása elektromos eróziós úton és hasznosításuk. Diplomamunka 1974.
- /4./ Mészáros L. Varga K. Fémek porlasztása Acta Phys. et. Chem. Szeged, 1972.
- /5./ Mészáros L. Eljárás és berendezés ivporlasztással való folyamatos aprításra, főként kémiai reakciók lefolytatásához M E 773 Magyar Szabadalmi bejelentés.
- /6./ Mészáros L. Alumíniumpigmentek elektromos erózióval történő előállítása. Előadás. Kecskemét 1976.

- /71./ Szakál P. Na⁺gytisztaságú homodiszperz fémporok elő-
állítására és felhasználására. Diplomamunka 1975.
- /8./ Lazarev N.V. Mérgező hatású ipari anyagok II.
Kadmium és vegyületei 318 o.
- /9./ Suhajda J. A fémportermelést befolyásoló paraméterek
vizsgálata. Szakdolgozat 1973.
- /10./ Lengyel E. - Horváth J. Kísérletek organometall vegyületek
folyamatos előállítására. Diplomamunka 1966.
- /11./ Tóth J. - Hertelendy A szikraforgácsolás kémiai hasznosítása.
Diplomamunka 1967.
- /12./ Gömörly P. A fémorganikus vegyületek újabb alkalmazásai.
Magyar Kémikusok Lapja 1978/5. 253 o.
- /13./ Beilstein kat. 1918 I. 311 o.
- /14./ Beilstein kat. 1928. I. 138 o.
- /15./ Beilstein kat. 1958. I. 1183 o.
- /16./ Beilstein kat. 1941. I. 2. kieg. 308 o.
- /17./ W. Tyiscsenko C. Zentralblatt 1900. I. 10. 585 o.
- /18./ L. German - W. Brandon Chem. Soc. 1942. 527 o.
- /19./ I. Sch⁺merling. Journal of the Am. Chem. Soc. 1946.
LXVII. 280 o.

/20./ N. Sturgis Journal of the Am. Chem. Soc. 1922. 2178 o. XLIV.

/21./ J. Liebigs Annalen der Chemie 1925. 444. 232 o.

/22./ Mészáros L. Wurtz jellegű reakció pirofóros ólommal.

Magyar Kémiai Folyóirat 1967. 73 91.

/23./ Somlai M. - Fodor M. Fémporok előállítás^á és felhasználása
szerves kémiai reakciókban. Diplomamunka 1971.

/24./ Somlai M. Elektromos erózióval előállított fémporok
mérete és kémiai aktivitása. Diákköri dolgozat 1971.



KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Köszönetet mondok Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az Alkalmazott Kémiai Tanszéken lehetővé tette doktori disszertációm elkészítését.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Mészáros Lajos docensnek disszertációm témájának kiválasztásáért, gyakorlati és elméleti tanácsaiért, mellyel messzemenően segítette disszertációm elkészítését.

Köszönöm Dr. Kiss Ákos adjunktusnak disszertációm gondos átnézését és értékes tanácsait.