

ALUMINIUM ÉS EGYÉB FÉMPOROK ELŐÁLLÍTÁSA ELEKTROMOS
EROSIÓVAL ÉS KÉMIAI CÉLU FELHASZNÁLÁSUK

Doktori értekezés

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi
Karához benyújtja

Soós Katalin

okl. vegyész

József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Intézet

Szeged

1971



Diss. B 776



TARTALOMJEGYZÉK

Bevezetés

I. A téma irodalmi áttekintése

1. A porlasztási módszerekről általában
2. Mágneses fémporlasztás
3. Elektromos erósiós fémporlasztás
4. Fémporok kémiai reakcióban való közvetlen felhasználása
 - 4.1. Wurtz és Wurtz-jellegű reakciók
 - 4.2. Alumíniumtrietil előállításának lehetőségei
 - 4.3. Ónalkil vegyületek előállításának lehetőségei
5. Előtanulmány fémkatalizátorok előállításához

II. Alkalmazott módszerek

1. Mágneses fémporlasztó berendezés leírása
2. Elektromos erósiós fémporlasztó berendezés leírása
3. A porlasztott fémek
4. A reakcióknál alkalmazott anyagok
5. Az alkalmazott analitikai módszerek leírása
 - 5.1. A diacetil gravimetriás meghatározása
 - 5.2. Alumínium alkilek alumíniumtartalmának komplexometriás meghatározása
 - 5.3. Gravimetrikus ónmeghatározás ónalkilhaloid vegyületekből

III. Kísérletek

1. Kísérletek mágneses fémporlasztóval
2. Kísérletek erósiós fémporlasztóval
 - 2.1. Kísérletek korementes fémporok előállítására
 - 2.2. "In statu nascendi" fémporok alkalmazása Wurtz-jellegű szintézisre
 - 2.3. $\text{AlBr/Et}/_2$; AlBr_2Et előállítása
 - 2.4. Ónalkil vegyületek készítése
 - 2.5. Különböző fémporok előállítása

IV. Eredmények értékelése

1. Mágneses és erósiós fémporlasztók összehasonlítása
2. Laboratóriumi készülékek tervezése és megvalósítása
3. Wurtz-jellegű szintézis kísérleti eredményének értékelése
4. A közvetlen szintézisek lehetőségének ipari jelentősége
 - 4.1. Fémalkil-haloidok előállítása
5. Fémötvözetpor készítése erósiós porlasztással

Összefoglalás

Irodalom

BEVEZETÉS

Különböző fémporok előállítására és kémiai felhasználására irányuló kutatások a József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékén évek óta folyamatban vannak. Diplomamunkámat ezen a tanszéken készítettem el, ezért lehetőségem volt e tématerület részletes megismerésére.

Az egyetem elvégzése után a Kőbányai Könnyűfémű Pigment Üzemében alkalman volt e témával továbbra is foglalkozni, mert továbbfejlesztésére igény merült fel. Feladatom elsősorban az aluminiumpor különböző módon történő előállítása, vizsgálata és kémiai hasznosítása volt. Célszerű volt azonban az aluminiumon kívül ezt a vizsgálatot más fémekre is kiterjeszteni.

Az értekezésem jellegénél fogva sok eljárás technikai adatot közöl és részletesen bemutatja a vizsgálatokhoz alkalmazott berendezések működési elvét, az azokkal történő munkavégzés körülményeit, a különböző módon előállított fémporok fizikai vizsgálatára vonatkozó adatokat, kémiai viselkedésüket, a kapott kísérleti adatok általánosításának lehetőségeit.

A vizsgált területre vonatkozó szakirodalom jelentős része szabadalom, ezért azok közvetlen felhasználása új eredmények nyeréséhez csak korlátozott mértékben volt használható. Néhány kísérlet leírásában emiatt olyan

jelenségeket is taglalni kellett, melyek analóg folyamatok formájában részben ismertnek tűntek.

Az alumínium különböző célra történő felhasználása egyre nagyobb jelentőségű. A fémalumínium és ötvözetei fontosak a gépgyártás, a járműgyártás, villamos és építőipar számára. A fémfóliák egyre nagyobb fontosságú csomagolóanyagok. Az alumínium vegyületei különleges tulajdonságú katalizátorként nyernek alkalmazást.

Az alumínium kémiai felhasználása során fontos nagyipari feladat az alumíniumalkil vegyületek előállítása, amely még ma is szakaszos eljárással történik.

Az értekezés egyik célkitűzése volt az alumínium fémper előállítása elektromágneses és elektromos eróziós fémperlasztással. Az előállítás körülményeit úgy kellett megválasztani, hogy a keletkező fémperok ne lépjenek reakcióba a levegő oxigénjével, és szennyezettségük az előállítás folyamán ne növekedjen.

Pontos feladatnak tekintettük, hogy az elektromos eróziós fémperlasztással szerves folyadékfázisban előállított fémperok korrozív szennyeződését megszüntessük, illetve megfelelő módot találjunk korrozív fémperok előállítására.

Az értekezés másik célja volt tanulmányozni az elektromos eróziós porlasztással "in statu nascendi" képződő alumínium és más fémperok közvetlen kémiai reakcióit, alumínium és ónalkil vegyületek előállítása, valamint Wurtz

jellegű szintézisek megvalósítása céljából.

Célunk volt még nagyfelületű fémperok katalizátor-ként történő előállítása is.

A különböző kémiai folyamatok intenzívvé tételére végzett vizsgálatok és eredmények szükségképpen részét képezik a Tanszék ezen a területen elért eredményeinek.

Az értekezésben érvényesül az a törekvés, hogy a kapott kísérleti eredmények és a végzett munka különválasztható legyen a korábbi eredményektől, amelyeket az értekezés teljességéhez szükséges volt megemlíteni.

I.1. A porlasztásos módszerekről általában

A heterogénfázisú reakciókban az átalakulás a fázishatáron játszódik le, tehát az érintkező felületek nagyságának növelése a termelékenység egyik alapfeltétele /1/.

A felületnövelés egyik lehetséges módja a porlasztás. Pneumatikus porlasztással /2/ két fázisú reakciópartner összeporlasztása révén hatásosan növekszik a felület. A módszer előnye, hogy a reakcióidő lecsökken, kiméletesebbek a reakció körülményei, kisebb a hőgradiens, ezért kevesebb melléktermék keletkezik. A kémiai reakció folyamatossá tehető és automatizálható. A porlasztófej hasonló a tűszelephez. A teljesítményt a porlasztónyílás keresztmetszete, a porlasztógáz nyomása, a folyadék felületi feszültsége, viszkozitása és fajhője határozza meg.

A porlasztás történhet gázzal, sűrített levegővel, illetve a folyadékhalmazállapotú reakciópartner túlhevített gőzével is. A módszerrel nitrálást, szappanosítást és észteresítést viteztek ki folyamatos technológiával.

A pneumatikus porlasztó egy dimenzió mentén végzett méretnagyításával rés- és körrésporlasztóhoz jutottak /3/. A réstávolság és a szórásirány változtatható. A termelés egyenesen arányos a réshosszal, ha a többi pa-

raméter nem változik. Egyidejűleg kettő, vagy több komponens porlasztása érhető el. Egyik komponens gőz, vagy gáz, amely a diszpergálást végzi. A rés és körrésporlasztóval üzemi méretben lehet kémiai reakciókat és porlasztásos szárítást kivitelezni.

A forgókefés filmreaktor /4/ törlősebessége 2500 m/perc. Ezért igen jó a diszpergáló hatása. A készülék főleg üzemi méretben alkalmas homogén és heterogén fázisu kémiai reakciók kivitelezésére folyamatos technológiával.

Elektromágneses fémporlasztással /5/ elektrolit, olvadék vagy ivfény porlasztása érhető el. A módszerrel mikron átmérőjű, szennyeződés nélküli fém, fémöt-
vözet vagy fémoxidpor állítható elő. A keletkezett fém-
por azonnal kémiai reakcióba vihető, vagy megfelelő kör-
ülmények között hosszabb ideig tárolható.

Elektromos erősítéses porlasztással /6/ fémek és fél-
vezetők diszpergálása valósítható meg. A keletkezett
fém, fémöt-
vözet vagy fémoxidporok átmérője milimikron
nagyságrendű. Nagy fajlagos felületük miatt azonnal ké-
miai reakcióba vihetők.

A fentemlített porlasztási eljárások újszerűek, il-
letve kémiai technológiai felhasználásuk módja új. Mind-
ezek a kémiai reakciók folyamatos kivitelezését, a reak-
cióidő csökkentését, tehát a gazdaságosabb termelést te-
szik lehetővé.

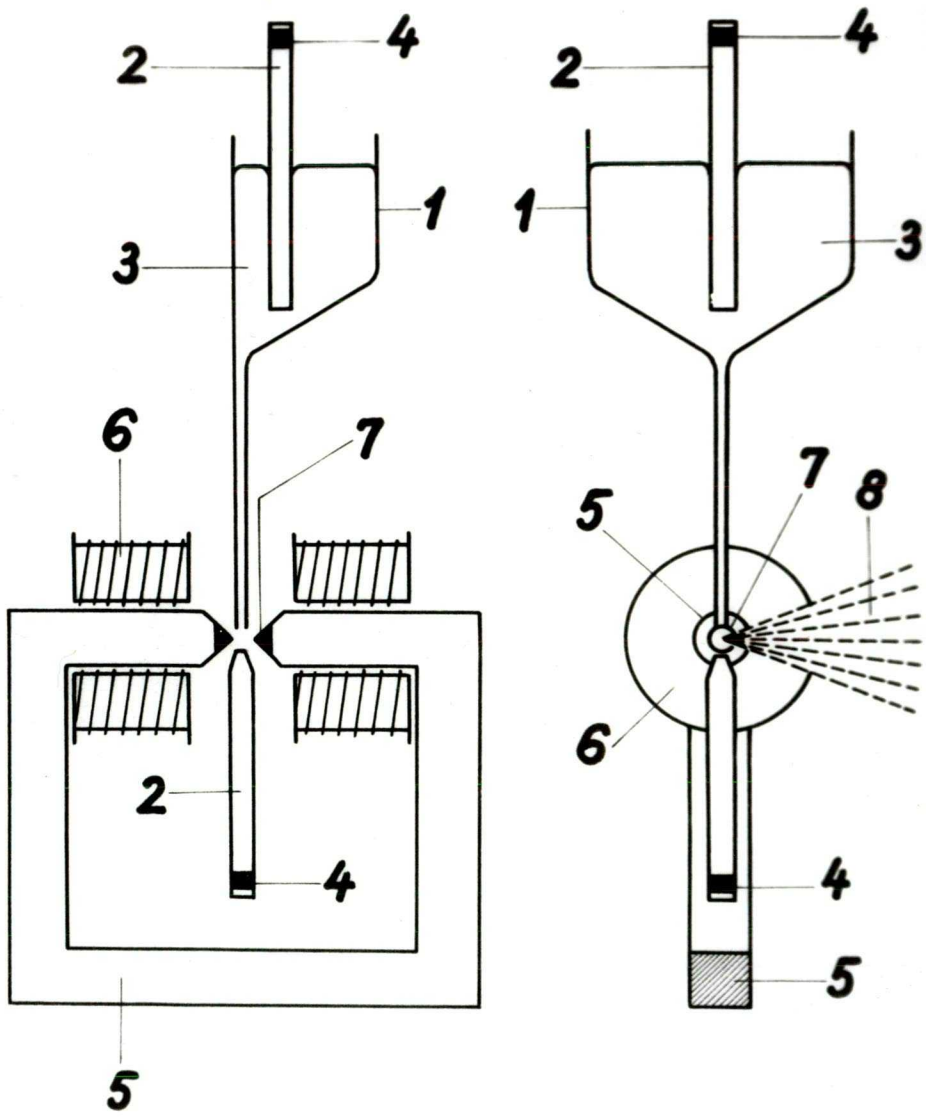
A porlasztásos eljárások közül disszertációmban az elektromos erősítés fémporlasztással részletesen foglalkozom, a mágneses módszer fejlesztésének pedig befejező mozzanatait közlöm.

I.2. Mágneses fémporlasztás /5/

Mágneses porlasztás érhető el, ha mágneses térben egy pontszerűre szűkített fémömléden, félvezetőn vagy elektroliton elektromos áramot vezetünk keresztül /1. ábra/. A fémporlasztás a Lorenz törvény szerint játszódik le.

$$dF = i(d\vec{s}, \vec{H})$$

dF = a vezető $d\vec{s}$ szakaszára ható erő,
 \vec{H} = mágneses tér.



1. ábra. Elektromágneses fémporlasztó berendezés elvi rajza

1. Fémömlédket tartó edény,
2. Áram bevezetésére szolgáló elektród
3. Fémömladék
4. Elektródokhoz vezető kontaktus
5. Vasmag
6. Mágneses tekercs
7. Mágneskup
8. A porlasztás iránya

Fémrót porlasztása esetén ivfényt kell létesíteni a porlasztandó elektródok között. Az elektródok összeérintésekor az áram hatására ivfény keletkezik, melynek anyagát a mágneses tér kifújja. Ezután a fémrészecskékre a Lorenz erő már nem hat és ballisztikusan folytatják pályájukat, miközben fémgőzállapotból fémfüstté szilárdulnak.

A keletkezett fémpor szemcsemérete annál kisebb:

1./ minél magasabb az ivfény hőmérséklete

a/ azaz minél nagyobb az ivfényben az áramsűrűség és a feszültségésés,

b/ minél jobb az ivfény elektromos vezetőképessége

c/ minél kisebb a túlhevített fémgőz fajhője

2./ minél nagyobb a mágneses tér intenzitása

3./ minél nagyobb a porlasztás során használt védőgáz hőmérséklete

4./ minél kisebb a fémgőz koaguláló képessége.

Fémömladék már porlasztható akkor is, ha 1 mm^2 körüli keresztmetszeten 10 Amper áramot vezetnek 1000 Gauss térintenzitás mellett.

A porlasztóteret minden esetben fémlemezrel veszik körül védőgáz alkalmazása céljából. E célra nem mágneseshető anyagokat alkalmaznak /vörösréz, aluminium/. Elektromos szigetelőként alumíniumoxidot, áramvezető segédanyagként pedig ivszénit vagy wolframot használnak. A mágneszt hűteni kell. A fémömladék a kiömlő keresztmetszet állandósításával, a fémdrót pedig az előtoló szerkezettel szabályozható.

Az előállított fémpor nagy fajlagos felületű, mérete $1-300 \mu$. Levegőben porlasztva fémoxid, védőgáz alkalmazása esetén oxidmentes fémpor állítható elő. Két különböző minőségű fémelektrod porlasztásakor fémötvözetpor keletkezik.

A keletkezett fém, fémoxid, vagy ötvözetpor felhasználása igen sokrétű. Kis mennyiségű anyag porlasztásánál az ivfény használata, nagyobb mennyiségnél az ömladék-ből való porlasztás gazdaságos.

I.3. Elektromos erósiós fémporlasztás /6/

Az erósiós fémporlasztás célja az ismert szikra-forgácsoló eljárásnál hulladékként keletkező fémporok előállítására.

Erósiós fémporlasztás akkor érhető el, ha a porlasztandó fémből készült elektródokkal érintgetéssel elektromos kontaktust létesítenek, miközben az áramkörbe ohmikus, kapacitív vagy induktív ellenállásokat kapcsolnak. Az elektródok érintkezésénél szikra keletkezik, amelynek hőmérséklete $5000 - 15000\text{ }^{\circ}\text{C}$ /7/. Ezen a hőmérsékleten az elektródokból kiolvadt fémrészecskék túlhevített fémgőzzé alakulnak, és néhány mikroszekundum alatt lehülve 5-10 μm átmérőjű fémporra esnek szét. Négy-nyolc mikrofarados kondenzátor, 220 V váltófeszültség alkalmazásakor kb. 10^9 fémforgácsszemcse keletkezik egy összeérintéskor. Egy szikrahelyes készülék 1 μF kondenzátor 220 V váltófeszültség alkalmazása mellett 0,5 - 1 g fémport termel óránként.

A készülék méretnagyítása tiz, majd sokszikrahelyes bevezetéshez vezetett.

A sokszikrahelyes készülék golyósmalomra emlékeztet. A szigetelőanyagból készült henger palástja mentén lyukgatott, belsejében a porlasztandó fémből készült granulátumok vannak elhelyezve. A henger két végén a

porlasztandó fémből készült elektródok találhatók. A halmazt a henger forgatásával mozgatják. Ilymódon a halmazban egyidejűleg számos szikraköz keletkezik, melyek a fémportertermelés elemi helyei.

A porlasztást apoláros munkafolyadéokban végzik. A porlasztás során a munkafolyadék termikus bomlásának eredményeként korom keletkezik. A munkafolyadékból szakaszosan vagy folyamatosan ülepitőn keresztül nyerhető ki a fémpor.

Egyenáram alkalmazása esetén az anód jobban fogy, mint a katód. Váltóáram felhasználásával azonos az elektródok fogyása. Kétféle fémelektrod és váltóáram alkalmazásakor az alacsonyabb olvadáspontu elektródból fogy több.

Ezen ismeretek birtokában szabályozható a fémkomponensek aránya.

A por méret szabályozhatósága

Az elektromos erózió az elektródok áramkörébe kapcsolt kondenzátorok feltöltésével és áramszaggatással történő kisütésével állítható elő. A kisülés helyén keletkező Joule-féle hő a feszültséggel és a kondenzátorok kapacitásával arányos és ettől függ a keletkező por mennyiség is. A por méret a kondenzátor kapacitásának növelésével nő. Egy alsó határ /10-20 μm \varnothing / elérése után a por méret nem csökkenthető /8/.

Méretnagyítás

Az erósiós malom méretnagyítása úgy oldható meg, hogy a granulátum méret megtartása mellett a henger keresztmetszetének növelésével arányosan az áramerősséget, hosszának növelésével pedig a feszültséget kell növelni. Több optimalizáló berendezés párhuzamos beállításával üzemi termelés érhető el.

I.4. Fémperok kémiai reakcióban való közvetlen felhasználása

I.4.1. Wurtz és Wurtz jellegű reakciók

Wurtz alkil-jodidokat vagy bromidokat nátriummal reagáltatva szénhidrogént kapott /9/.



Fittig ezt az reakciót alkilhalogenid, arilhalogenid vegyes reakciójára terjesztette ki /10/.



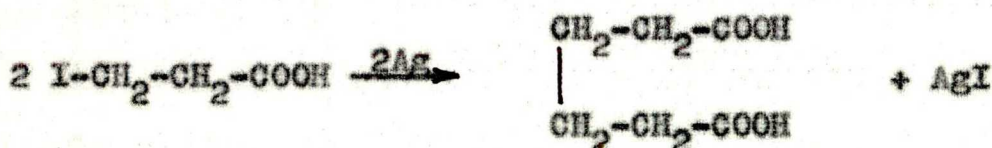
Az alkáli fémeket ma is kiterjedten alkalmazzák különböző vegyületek Wurtz szintézisére, de alig van irodalmi adat arra vonatkozóan, hogy Wurtz jellegű szintézist nem alkáli fémmel valósítanak meg.

Ezen a területen megemlítendő Wittig és Witt /11/.

akik benzil-kloridot fenil-litiummal reagáltattak, miközben benzil-litium keletkezett, mely a változatlan benzil-kloriddal 1,2 difeniletánná alakult.



Wislicenus halogénezett egyértékű savakból ezüsttel alifás kétértékű savakat állított elő /12/.



Ulmann arilhalogenideket réz jelenlétében kapcsolt össze 100-300 C^o-on /13/.



Carlin és Poltz /14/ Lewin és Cohen /15/ Wurtz jellegű reakciókat szintén réz jelenlétében valósítottak meg.

Az Alkalmazott Kémiai Intézetben ólomporral valósítottak meg Wurtz jellegű szintézist /16/. Az eredmények alapján célszerű, az eddig még nem alkalmazott fém-porok Wurtz jellegű szintézisekben való tanulmányozása.

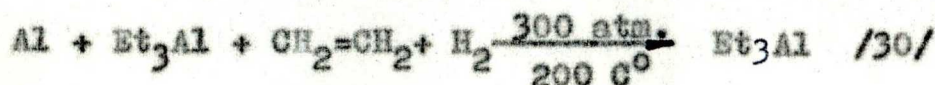
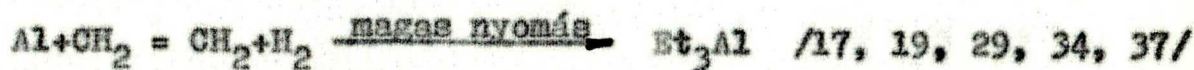
1.4.2. Aluminiumtriethyl előállításának lehetőségei

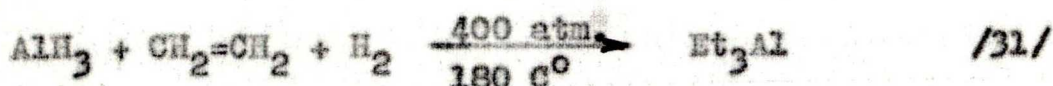
Az aluminiumtriethyl előállítására az irodalomban számtalan mód szerepel, valójában azonban csak néhány reakciót ismeretes. Az eljárások sokfélesége onnan származik, hogy az aluminiumot organokötésbe építeni igen bonyolult és körültekintő preparatív munkát igényel.

Az aluminiumot nagy felületi fólia, dara formába kell alakítani, amely a fém oxigénnel való szennyeződésével jár, bármely aprítási eljárást is alkalmaznak. A fémfelületről az oxigén eltávolítását aktiválásnak nevezik. A kiinduló aktiváló lépés fontosságát mutatja, hogy önálló szabadalmak tárgyát képezik. Pl.: aktiválás vibrációval melomban /17/, ultrahanggal /41/.

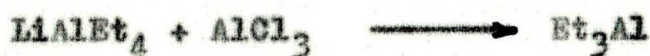
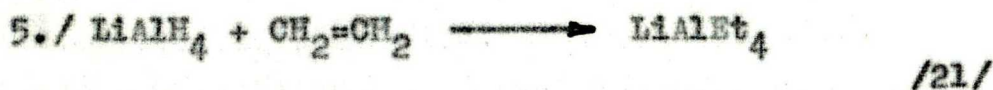
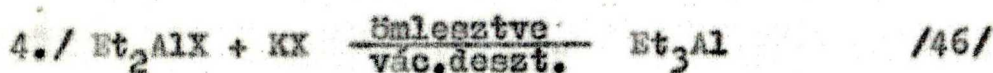
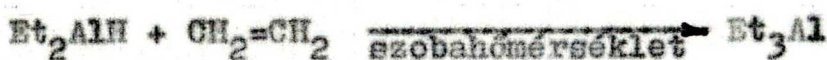
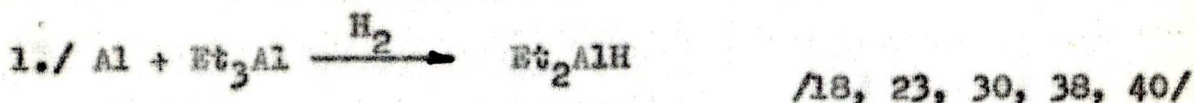
A legtöbb eljárás aktivált aluminiumpor, olefin és hidrogén magasnyomású szintézisét vagy többlépcsős reakciót alkalmaz viszonylag alacsony hőmérsékleten. Alacsony nyomású szintézis esetén szinte kivétel nélkül mindig iniciátort vagy katalizátort alkalmaznak a reakció beindítására. Pl.: J_2 , Br_2 /45/, RJ , RER /43/ iniciátorokat, vagy peroxid katalizátort /34/.

Totálszintézis nagynyomáson:

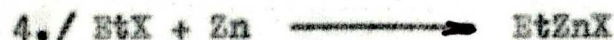
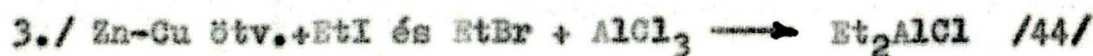
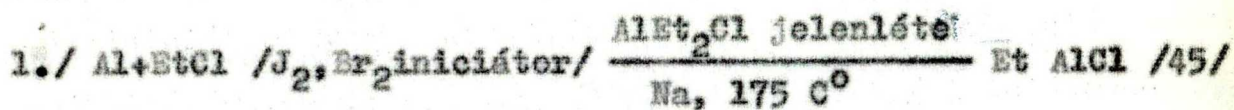




Többlepcsős reakciók:

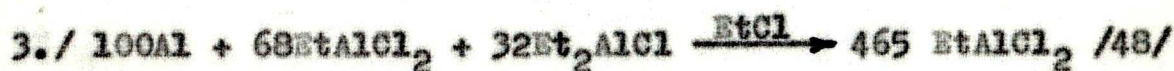
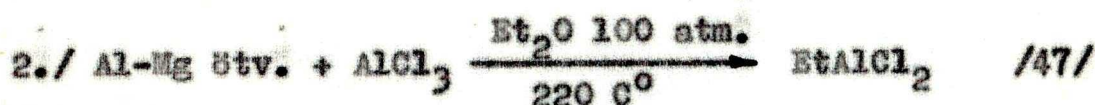
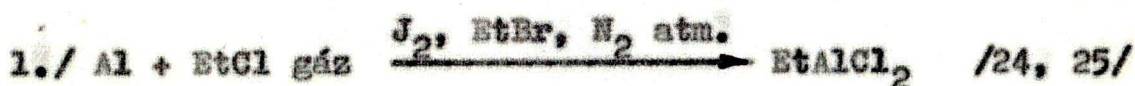


Et₂AlCl előállítás:





EtAlCl₂ előállítása:



Et₃Al előállítása elektrolízissel /28/

100 rész Et₂O és 10 rész Et₃Al-ből készült elektrolitban 30 C^o-on 12 V /0,7 mA/cm²/ mellett az aluminium katód közelében H₂ és C₂H₄ folyamatosan vezet be, így a platina anódnál AlEt₃ képződik és oldódik az elektrolitban, amelyvel együtt folyamatosan elvezethető.

Az említett eljárások legnagyobb hátránya a szakszosság. Ha a reakció beindítása nem megfelelő körülmények között történik, a reakció vagy be sem indul vagy félúton leáll.

Az Et₃Al előállítása során újat csak újszerű eljárás-technika hozhat, amely oxidmentes aluminiumport képes folyamatosan előállítani és azonnal kémiai reakcióba vinni.

1.4.3. Ónalkil vegyületek előállításának lehetőségei

R_2SnX_2 típusu vegyületek előállításának lehetőségei:

A. Óntetra-alkilon keresztül



Óntetra-alkil előállítása



Grinard reagenssel történő előállítások során tetrahidrofuránt használnak oldószerként.



A reakció során melléktermékként más vegyületek is keletkeznek $/R_2SnCl_2 \times AlCl_3$ és $R_3SnCl \times AlCl_3/$.

Az $AlCl_3$ éterrel kivonható.

B. Komproporcionálódással



Stöchiometriailag megfelelő arányban kevert kiindulási anyagokból hevítéssel különböző vegyületek ál-

líthatók elő.



C. Parciális alkilálással



Az a/ és b/ egyenletek szerinti alkilálásnál alacsonyabb és magasabb alkilát formák is keletkeznek melléktermékként.

Alkáliák és vizes ammónia oldat hozzáadásával a melléktermékek komplex formájában elválaszthatók.

Az elválasztást a hőmérséklet és a koncentráció változtatásával is befolyásolni lehet.

D. Közvetlen szintézissel:

a/ Elemi ónból



X = Cl, Br, I

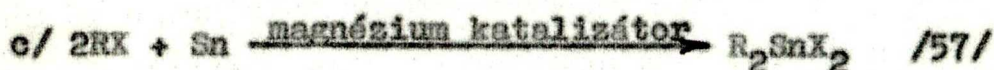
1849-ben E. Frankland etiljodid és ón közvetlen

szintézisével 160-180 C^o-on állított elő ónalkil vegyületet. Szintén Frankland említi, hogy ugyanaz a reakció 20-50 C^o-on is lejátszódik napfény katalízis hatására.

Legujabban ez a szintézis újra előtérbe került, réz katalizátorral. A finoman elosztott fémkatalizátor jelenlétében oldószerként butanol, észter és glükol éter a legalkalmasabb. Gyakran keletkeznek melléktermékek. A reakció mechanizmusa igen bonyolult.



1852-ben C. Löwig ón-nátrium ötvözetrel állította elő az R₂SnCl₂-t, amely R₃SnX és RSnX₃-mal volt szennyezve.



Az R₂SnX₂ technikai méretben 1962-ig kizárólag Gringard eljárással készült. Ón-propil,-butil,-oktil,-fenil származékokat állítottak elő 2000 liter körüli térfogatu üvegedényben, mivel a fémnyomok inhibitoroként viselkednek a reakcióban. A technikai előállítások az előzőleg felsorolt laboratóriumi méretű kísérleteket nagyban ismétlik meg.

Kísérleteim során közvetlen szintézissel állítottam elő ónalkil vegyületet.

II.5. Előtanulmány fémkatalizátorok előállításához

A fémpor keletkezésének körülménye az erósiós porlasztás során:

Az 5000 - 15000 C° hőmérsékletű mikroszkópikus szikratérfogatu elektromos iv, néhány mikroszekundum alatt hűl le és kiválik belőle az 5 - 10 μ m méretű fémpor.

A módszer nyújtotta lehetőségek:

Erósiós porlasztással fém, félvezető, illetve minden elektromos vezető forgácsolható, olvadáspontjától függetlenül. A termelt anyagmennyiséget a szikrahely áram és feszültség adatához tartozó Joule féle hő, a forgácsolandó fémek fajhője, olvadáspontja, forráspontja definiálja.

a./ A porlasztásnál ha a két elektród azonos fémből készült egykomponensű fémpor állítható elő, pl.: Ni, Cu, Co.

b./ Ha a két elektród kétféle elemi fémből készült fémötvözetpor, intermetallikus vegyület vagy keverékfémpor állítható elő a két fém egymáshoz viszonyított atomtömegétől, elektronegativitásától és elektronkoncentrációjától függően /58/.

A két fém statisztikusan értelmezett százalékos összetétele attól függ, hogy melyik fém van anódnak, vagy katódnak kapcsolva, illetve

egyén vagy váltóáramot használunk.

Vázkatalizátorok hagyományos előállítása /59/:

Vázkatalizátorok klasszikus előállításánál két fémkomponensből /katalitikusan aktív és inaktív/ ötvözetet készítenek, összetörik és megfelelő oldószerrel legtöbbször luggal, az inaktív komponenst részben vagy teljesen kioldják. Az így előállított vázkatalizátorok katalitikus tulajdonságai az előállítás módjától és az alkalmazott utókezeléstől függenek.

Vázkatalizátorok előállítása elektromos erősséggel:

A klasszikus módszerhez képest változik a katalizátor előállításának körülménye, mivel munkafolyadékként használható szerves folyadék, mely nem lép reakcióba a fémporral, de víz is alkalmas, ha nem reagál a katalitikusan aktív fémmel. Az adott katalizátor kétféle munkafolyadékban is előállítható, így a keletkezett katalizátorok nem azonos katalitikus tulajdonságot mutatnak. Az előállítástól függően az utókezelés is változik.

Fémoxid katalizátor előállítása:

Egy vagy kétféle elemi fémet oxigénbe dus környezetben porlasztva fémoxidok nyerhetők, melyek szintén használhatók katalizátorként.

II. A L K A L M A Z O T T M Ó D S Z E R E K

A fémporok készítésére az Intézetben kidolgozott kétféle módszert alkalmaztam.

1./ elektromágneses fémporlasztást /5/

2./ elektromos eróziós fémporlasztást /6/

A két eljárás lehetőséget nyújt meghatározott méretű, jól definiált fémporok készítésére.

II.1. Mágneses fémporlasztó berendezés /2a és 2b ábra/

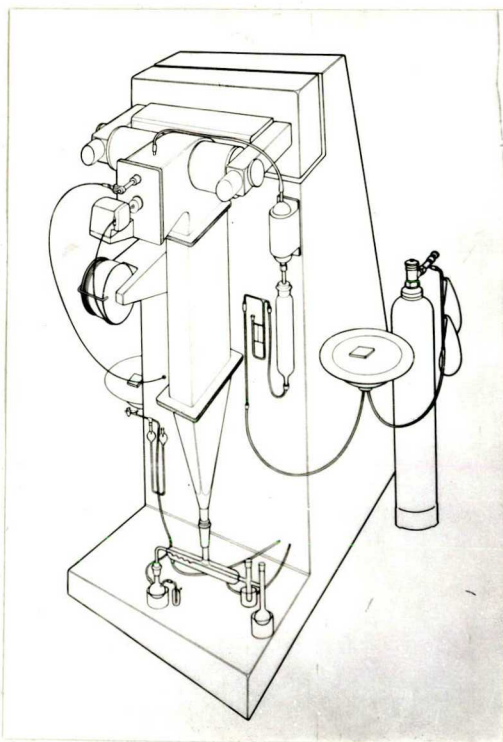
A védőgáz útja: a védőgázt /19/ bombából a /20/ tűszelepen engedik ki a /21/ víztelenítőn; a /22/ oxigénmentesítőn át az aluminiumból készült, peremezett darabokból álló szerelvénybe /2/, melyben az elektromágneses porlasztó berendezés működik.

Ezután a védőgáz az üvegfeltétbe jut /13/, ahonnan az oxigén kiűblítése után a /15/ csapon keresztül a szabadba távozik. A csap elzárása esetén a /13/ feltétben át a /16/ hűtőn és a /18/ csövön halad keresztül és a szívópalack után a gázmosón távozik.

A kémiai reakció. A fémot drót formájában a /23/ kerékről indítjuk. A porlasztással egyidőben a /14/ tölcseérből szerves halogénvegyületet engednek a /15/ csapon át a feltétbe. A folyadék és a fémpor kiindulóanyagok a /17/ temperáltfalú üvegsővezetékben reagálnak. A folyé-

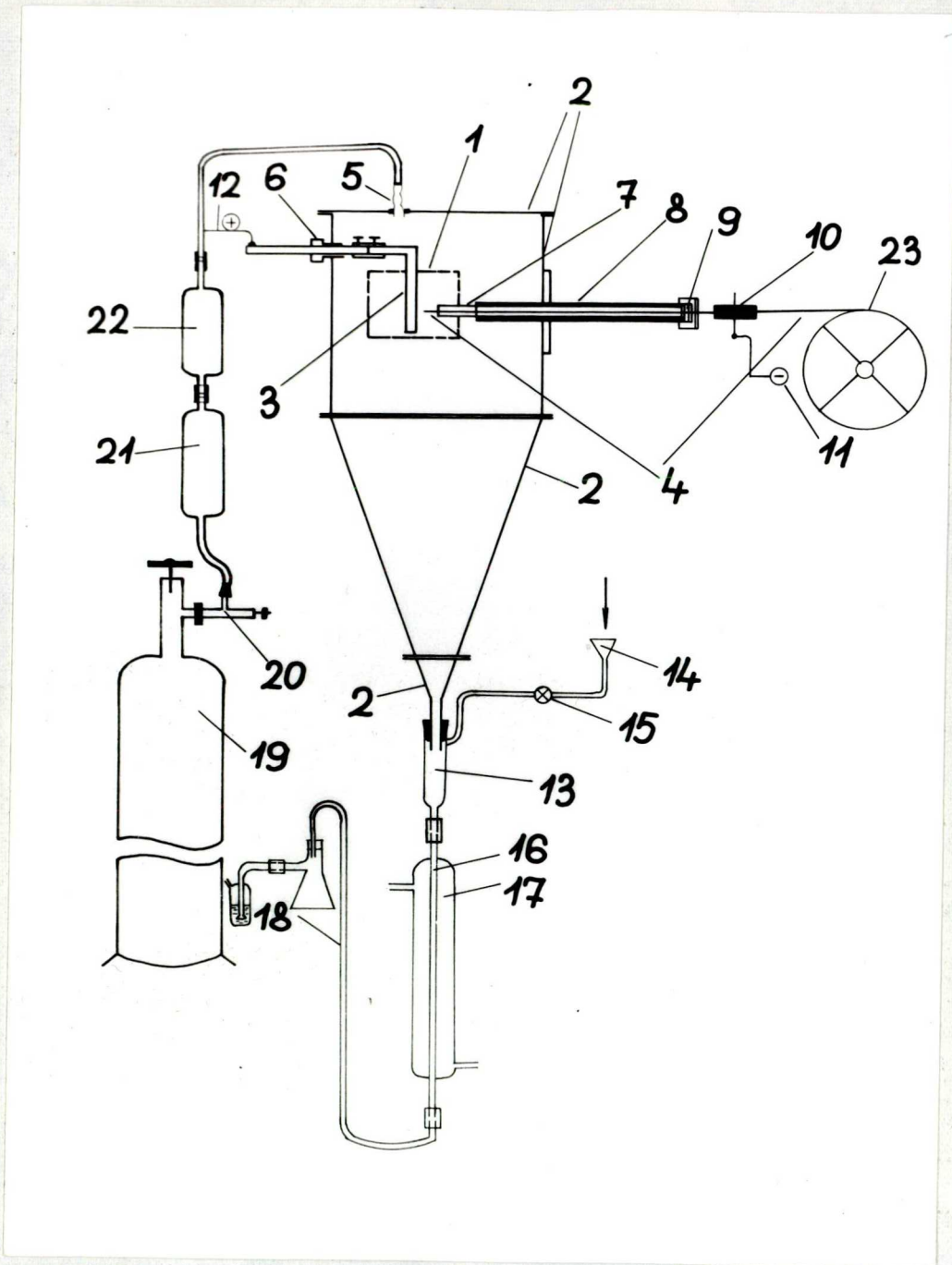
kony végtermék szívópalackba folyik, amely egy paraffin-olajjal telt mosóval van a külső légtértől izolálva.

A fém porlasztása. A rendszer védő gázzal történő kiöblítése után kezdhető el a művelet. Az aluminium drót a /4/ és /10/ drótadagoló segítségével, amely egyidejűleg az árambevezetésre is szolgál, jut a /3/ fémrudhoz, amely a pozitív pólus /6/ /12/. A két pólus elektromágneses pofák között helyezkedik el /1/. A két áramvezető összeérintése következtében ivfény keletkezik, vízszintes ivfénytengellyel. Az elektromágneses tér a keletkező fémport irányítottan szórja lefelé. Az oxidmentes fémport így jut a /13/ feltétbe, majd a /18/ temperált falu csővezetékbe, ahol a reakció lejátszódik.



2/a ábra

Elektromágneses fémporlasztó berendezés
/Formatervezett perspektivikus rajz/



2/b ábra.

Elektronmágneses fémporlasztó berendezés
fémalkil vegyületek folyamatos előállít-
ására

II.2. Elektromos erósiós fémporlasztó berendezés

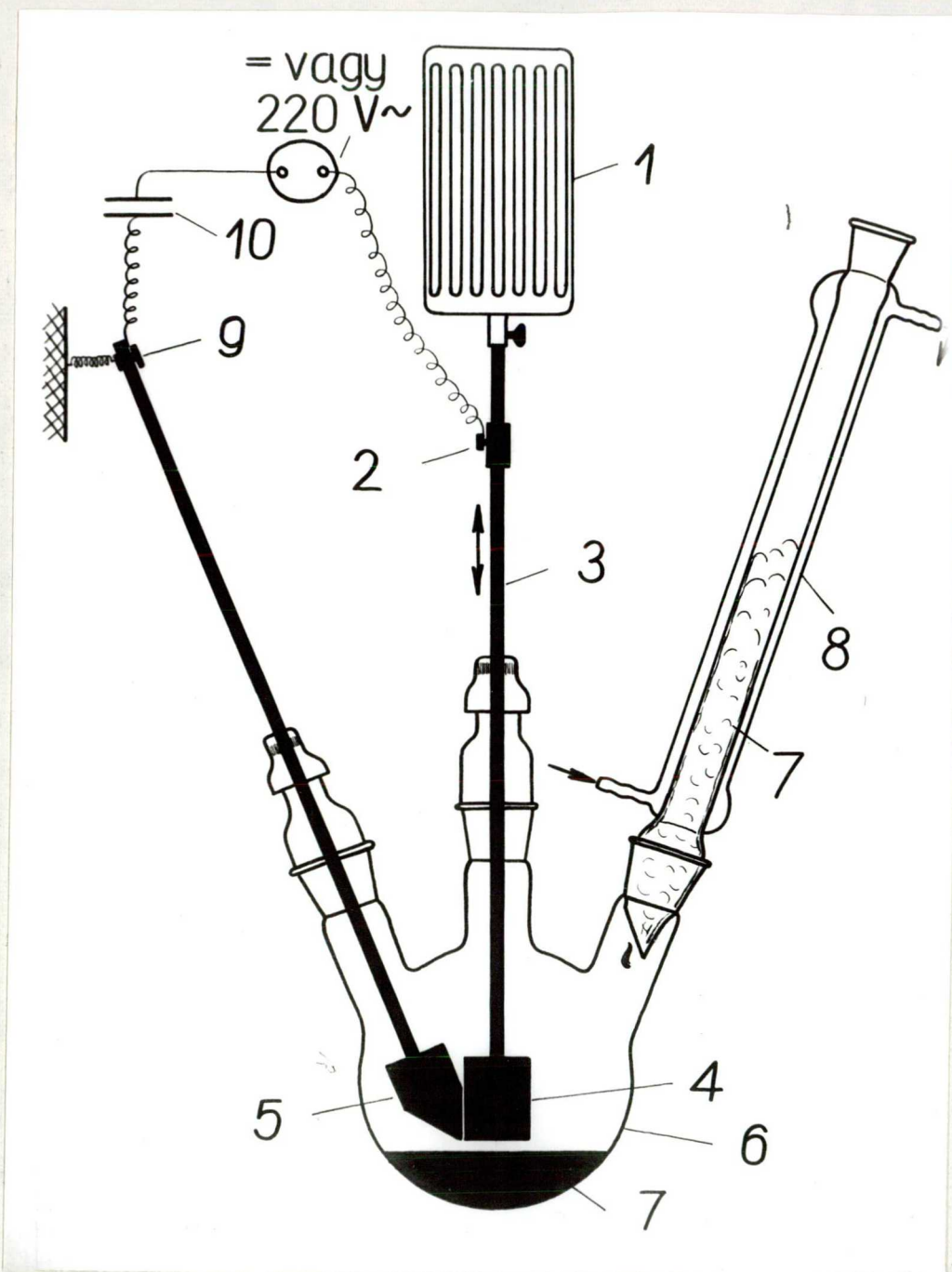
a./ Fémpor előállítás folyadék fázisban.

A lombikban található a munkafolyadék, amelybe a forgácsolandó fémből készült elektródák merülnek. A porlasztást folyadék fázisban végezzük /3. ábra/, de az elektródokat ellepi a munkafolyadék és a visszafolyós hűtőnek nincs szerepe.

b./ Fémpor előállítása - in statu nascendi - kémiai reakcióba vitele gőzfázisban /3. ábra/.

A készüléket én terveztem, állítottam össze és próbáltam ki először.

A /6/ háromnyaku lombikban található a munkafolyadék vagy a reagens, vagy oldata és a forgácsolandó fémből készült két elektród, amely közül az egyik álló, a másik vibrátorral mozgatott. Az /5/ elektródhoz az elektromos áramot néhány mikrofarados kondenzátoron /10/ át a /9/ helyen vezettem. A vibrátor /1/ szára /3/ szigetelve van /2/ helyen a vibrátortesttől és gumidugó közvetítésével a lombik belsejébe nyulik. A lombik harmadik nyakához visszafolyós hűtő csatlakozik /8/. A lombik tartalmát elektromos fűtőtesttel melegítettem addig, míg a keletkezett gőz szintje a visszafolyós hűtő feléig ért. Az óvatosság azért volt szükséges, mert a lombikban levő levegő oxigénje a szerves gőz anyagával robbanóelegyet képez. A porlasztást gőzfázisban végeztem.



3. ábra

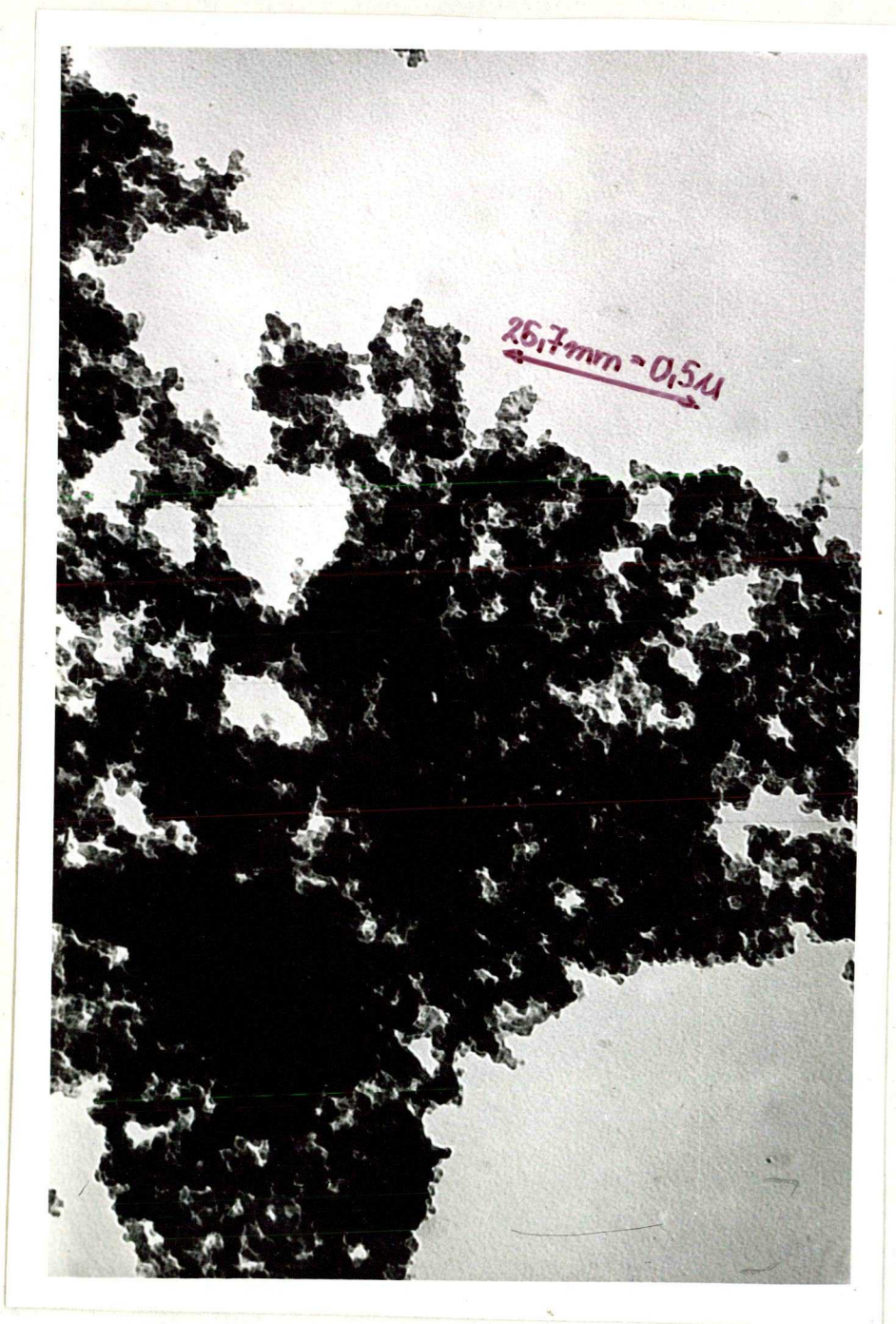
Fémpor előállítása elektromos erőszóval:
gőzfázisban /egy szikrahelyes készülék/.

II.3. A porlasztott fémek

A felhasznált fémeket /aluminium, kadmium, magnézium, réz, cink, ólom, ón, vas, bizmut/ a Gyógyszer-alapanyag Készletező Vállalat purissimum granulátum termékei, amelyekből összeolvasztással egyenként elektródokat készítettem.

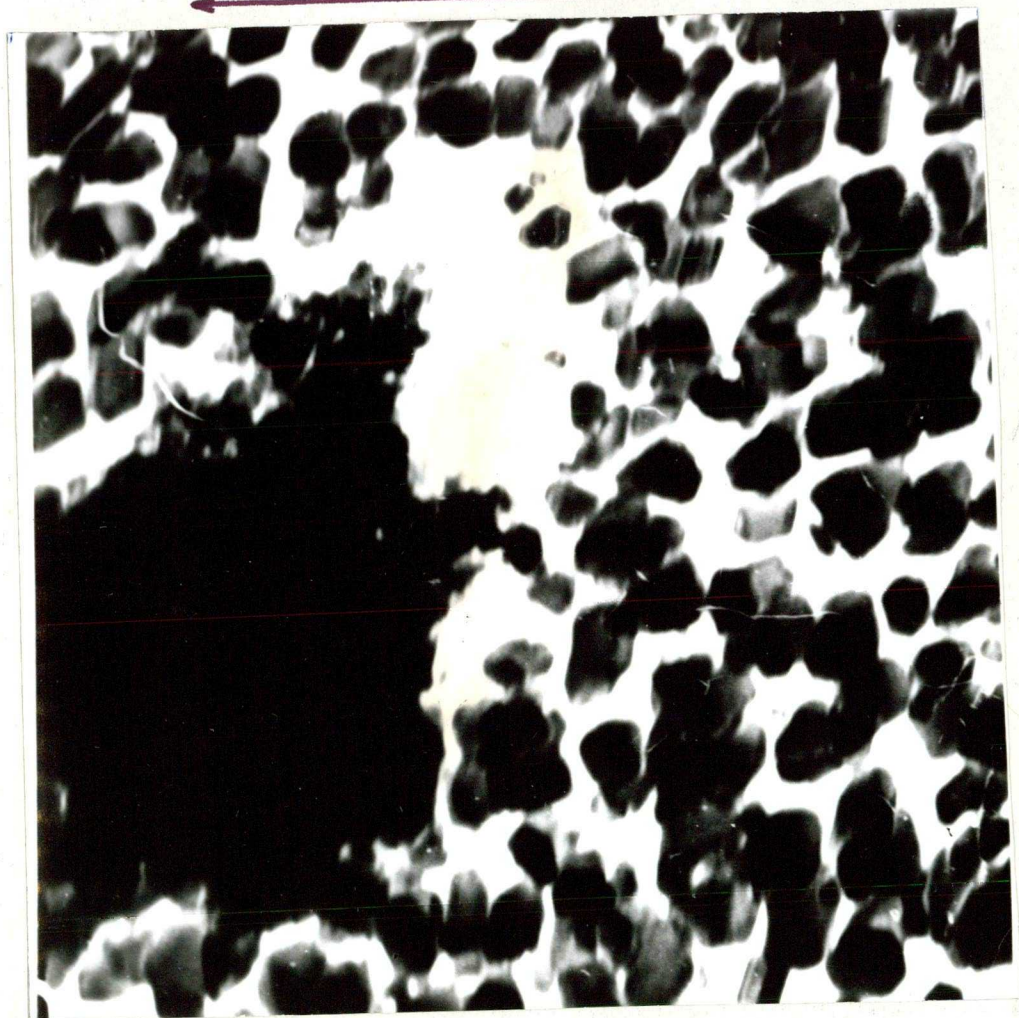
A fémek porlasztásánál keletkezett fémporok mérete 20 millimikrontól - 60 millimikron mérettartományba esett. A keletkezett fémpor méretét és nagy aktiv felületét jól mutatják az elektronmikroszkóp felvételek.

Ábra száma	Fém vegyjele	Az alkalmazott munkafolyadék	Az alkalmazott kondenzátor kapacitása	Nagyítás
4. ábra	Al	petróleum	16 μ F	53500:1
5. ábra	Mg	petróleum	24 μ F	92160:1
6. ábra	Pb	petróleum	4 μ F	30100:1



4. ábra.

92,1mm = 1μ



5. ábra.



6. ábra.

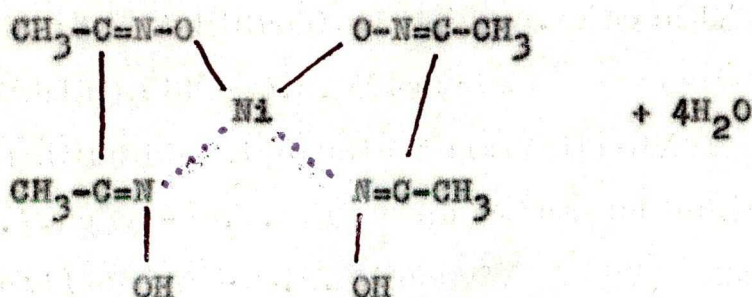
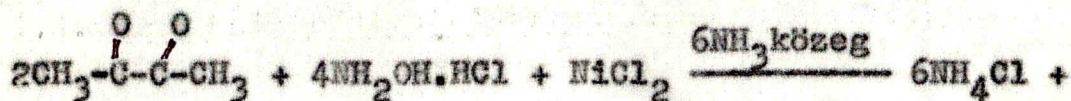
II.4. A reakciónál alkalmazott anyagok

- 1/ Etilklorid - p.a. /Reanal/
- 2/ Etilbromid - p.a. /Reanal/
- 3/ Hidroxilaminhidroklorid-/ p.a. /Reanal/
- 4/ Nikkelklorid - p.a. /Reanal/
- 5/ Ammóniumhidroxid-pusissimum /Biogal/
- 6/ cc.kénsav - p.a. /VEB Laborchem Apolda/
- 7/ acetilklorid - p.a. /Reanal/

II.5. Az alkalmazott analitikai módszerek leírása

5.1. A diacetil gravimetriás meghatározása

150 ml Erlenmeyer lombikba 50 ml vizet, 2 ml 20 %-os hidroxilaminhidroklorid oldatot és 3 ml 10 %-os NiCl_2 oldatot teszünk és lehűtjük $0\text{ }^\circ\text{C}$ -ra. Kb. 0,05 g diacetilt tiszta csiszolatos mérőedénybe mérünk és éterben $-10\text{ }^\circ\text{C}$ -ra hűtünk. A hideg anyagba gyorsan beöntjük a $0\text{ }^\circ\text{C}$ -os oldatot. Azonnal gumi dugóval zárjuk. Óvatosan összerázzuk és még egy percig hűtjük. Adunk hozzá $0\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű ammónium hidroxid oldatot, míg az ammónia szaga gyengén érezhetővé válik. Tíz percig szobahőmérsékleten, majd vízfürdőn $100\text{ }^\circ\text{C}$ -on másfél óráig állni hagyjuk. Ismét egy órahosszáig jégben hűtjük. Lemért szűrőn szűrjük száz ml $0\text{ }^\circ\text{C}$ -os vízzel jól átmoszuk, majd $110\text{-}120\text{ }^\circ\text{C}$ -on 1 óráig szárítjuk, majd mérjük.



5.2. Aluminiumalkilek aluminiuntartalmának komplexometriás meghatározása

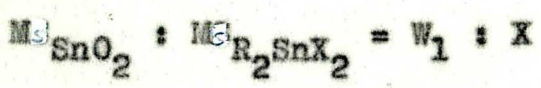
Nitrogénnel kiöblített edénybe 1-2 ml szárított heptánt vagy benzint töltünk. Bemérünk 0,5 ml aluminiumalkilt, melyet abszolút alkohol óvatos adagolásával elbontunk. A keletkezett fehér kocsonyás csapadékot híg kénsavban feloldjuk, az oldatot mérőlombikban desztillált vízzel 100 ml-re hígítjuk. Ebből a törzsoldatból 10-10 ml-t titráló lombikba mérünk. Fenoltalein indikátor jelenlétében 0,1 n nátrium-hidroxiddal semlegesítjük, majd 0,1 n HCl-val gyengén savasra állítjuk be, 20 ml 0,1 n Komplexon III oldatot adunk hozzá és három percig forraljuk. Lehűlés után pufferként 1 g hexametilén-tetramint adunk hozzá és 1 g

xilenol-narancs indikátort /1 g xilenol-narancs és 50 g káliumklorid szilárd keveréke/. A Komplexon III felesleget 0,1 n $ZnSO_4$ oldattal titráljuk vissza, míg az indikátor színe sárgából lilába csap át. /1 ml 0,1 n Komplexon III oldat 2,7 mg alumíniumot mér./

Gravimetrikus ónmeghatározás ónalkilhaloid vegyületekből

A mintából az átalakulatlan alkilhalogént $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on elűzzük, majd egy óra hosszat ugyanezen a hőmérsékleten tartjuk. Kvarctégelybe: 0,2-0,4 g anyagot ballonkival vagy cseppentővel bemérünk és az organo kötést husz csepp kénsavval elroncsoljuk. A kénsavat óvatosan elfüstöljük és a maradékot $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on óndioxidá alakítjuk. Az óndioxidot mérjük.

Számítás:



$$\% = 100 \frac{X}{W_2}$$

- W_1 = a mért SnO_2 sulya g-ban
- W_2 = az analizálandó minta sulya g-ban
- X = a W_1 -nek megfelelő ónalkil-haloid g-ban.

III. K I S É R L E T E K

III.1. Kísérletek mágneses fémporlasztóval

A fémporlasztó beállítása az egyenletes termelésre
/2.ábra/

Kísérletünk célja az volt, hogy a fémporlasztót beállítsuk az egyenletes termelésre, majd a keletkezett fémport kémiai reakcióba vigyük.

A fémporlasztót a Kőbányai Könnyűfémű számára állítottuk be, ezért részletesen foglalkoztunk a fémporlasztás minden egyes mozzanatával, a felhasznált szerkezeti anyagokkal és minden apró fogást megemlítettünk, hogy a készüléket mint "know-how"-t adjuk át az említett gyárnak.

A kísérletek során 3 mm átmérőjű alumíniumdrótot porlasztottunk. Igen fontos a felhasznált drót törésmentessége, egyenessége, ellenkező esetben ugyanis nem egyenletes a drót előrehaladása és a keletkezett por heterodiszperz lesz. A jó elektromos vezetés miatt elektromos csuszó érintkezővel kellett a drótköteget tartó kerékagy forgó részét ellátni. Ez az első hely, ahol a drót áramot kapott.

A drót adagolása a kerék lassu forgatásával történt. A drót továbbhaladását egy gumikerék és egy

fogaskerék segítette elő, amelyek egymásnak voltak feszítve és erőteljesen tölték a drótot egy kerámia csövön át a porlasztó térbe. A fogaskerék a második hely, ahol a drót áramot kapott. A fogaskerék alumíniumból készült, hogy szikra esetén ne szennyezze a fémpor végterméket.

A kerámia-cső belső átmérője, csak 10 %-kal volt nagyobb a fémdrót átmérőjénél, mert árammegszakadás esetén az ivfény melletti drótszakaszból nagyobb fémdarabok is lehullanak, ugyanis a fém hőmérséklete közel áll az olvadáspont hőmérsékletéhez.

A kísérletek során nitrogén védőgázt alkalmaztunk. A nitrogént elhatároló teret úgy képeztük ki, hogy az kizárólag a drót és a kerámia-cső közötti téren át távozhatott. 1-3 ezred atmoszféra nitrogén túlnyomásnál olyan sebességű a távozása, hogy ellenáramba a rendszer oxigént nem kapott.

A porlasztásnál használt ivfény áramerőssége 250-500 A egyenáram a feszültsége pedig 50 V volt. Az elektromágnes adatai: 20 A és 24 V, térerőssége 2000-2500 Gauss.

A készülék bekapcsolásánál a sorrend a következő: először az elektromágnezt, majd a porlasztandó drótot helyeztük feszültség alá. Végül a drótagoló berendezést indítottuk el. A porlasztó teljesítménye 19 m/óra volt.

A keletkezett fémport paraffinolajba gyűjtöttük össze, úgy hogy a nitrogént elhatároló doboz alja bu-

várharangként merült a paraffinos edénybe. A paraffinos edény közepe mélyre volt kiképezve, hogy a lehulló fém-por ne kuposodjon a paraffinszint fölé, mely a készülék kinyitásakor oxigén jelenlétében robbanáshoz vezethet. Az izzó szemcsék nem szenesítették el a paraffinolajat, mert nagy sebességgel érkeztek és csak lassan fékeződtek le.

A keletkezett fém-por egy részét elküldtük a Kőbányai Könnyűféműnek, illetve a Műanyagipari Kutató Intézetnek kísérleti anyagként.



7. ábra

Mágneses porlasztással előállított alu-
miniumpor

Mágneses fémperlasztással előállított fémper kémiai reakcióban való felhasználása

A kísérletet a 2. ábrán látható készülékben viteleztük ki. A keletkezett fémper azonnal reagált a folyamatosan adagolt etilbromiddal. A reakció végtermékét a Műanyagipari Kutató Intézet-hez küldtük, ahol kvalitatívan mutatták ki a $/EtAlBr_2/$ $/Et_2AlBr/$ jelenlétét.

III.2. Kísérletek erósiós fémperlasztóval

III.2.1. Kísérletek korommentes fémperok előállítására

Az elektromos erósiós fémperlasztással történő oxidmentes fémper előállításához a fémperlasztást munkafolyadékban kell végezni. Folyadék fázisban azonban a fémforgácsolás során a szerves munkafolyadék krakolódik és finomeloszlású korom keletkezik.

A korom keletkezését a következő módon akadályoztam meg.

1./ Desztillált vízben végezve a fémperlasztást korom nem keletkezik. Millimikronos méreteken azonban néhány fém perá hidrolizál.

Különböző fémek hidrolízis sebessége desztillált vízben

Vegyjel	Szemcseméret μm	Hidrolízis ideje
Al, Mg	20-30	3 nap
Zn, Cd, Sn Pb, Fe, Bi	20-30	6-8 nap
Ni, W Cu, Co	20-30	Nem változnak

A táblázatból látható, hogy a Ni, W, Cu, Co desztillált víz alatt előállíthatók:

2./ A kísérletet /3/ ábrán látható készülékben végeztem gőzfázisban úgy, hogy 100 ml petróleum egy részét gőzzé alakítottam. Oxigén mentes fémpor előállítása céljából, a fémforgácsolását csak akkor kezdtem el, amikor a gőzsint a visszafolyás hűtő félmagasságáig ért.

A kísérletet Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Bi, Al, Mg fémekkel végeztem. Korom egyetlen esetben sem keletkezett.

3./ A teljesség kedvéért említem, hogy inert gázban vagy vákuumban végezve a porlasztás korommentes, oxigénmentes fémpor állítható elő.

A fent említett módszerek közül a vákuumba való fémporlasztás nem biztonságos, az inert gázba való fémporlasztás, az inert gáz oxigén szennyeződése miatt nem gazda-

ságos. A desztillált vízben való porlasztás csak néhány fém esetében vezet eredményhez /Ni, W, Cu, Co/. Ezért a legeredményesebb és laboratóriumban könnyedén kivitelezhető módszer a munkafolyadék vagy reakciópartner gőzében történő fémporlasztás.

III.2.2. "In statu nascendi" fémporok alkalmazása Wurtz jellegű szintézisre

Különböző fémek porait elektromos erősióval állítottam elő desztillált víz alatt, hogy tanulmányozhassam a vízzel történő kémiai reakcióikat képződésük körülményei között /60/.

Kísérleti eredmények

Különböző szemcseméretű fémporok hidrolizisének vizsgálata során megállapítottam, hogy a szemcseméret csökkenésével arányosan nő a hidrolizis sebessége és olyan fémporok is agresszívakká válnak vízzel szemben, amelyeknél normál körülmények között kölcsönhatás nem mutatható ki. Az I. táblázat foglalja össze a vizsgált fémporok hidrolizisének relatív sebességi értékeit.

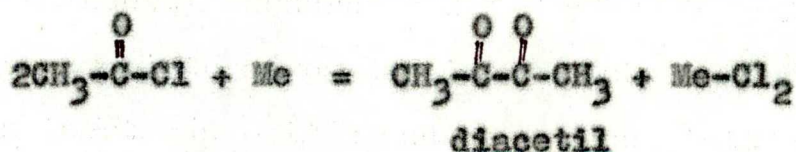
I. táblázat

Fémporok hidrolizise 25 C^o-on desztillált vízben, nitrogén atmoszférában

Fémpor	A H ₂ fejlődés időtartama /teljes hidrolizis/	
	Méret 100 µ	Méret 25 µ
Al, Mg	21 nap	3 nap
Zn, Cd, Sn, Pb		
Fe, Bi	28 nap	6-8 nap
Ni, W, Cu, Co	nem hidrolizálnak	

A fémek hidrolizis sebességének függése a szemcsemérettől arra enged következtetni, hogy a fémek méretcsökkenése erősen befolyásolja majd az alkilhaloidokkal való reakciófokot is. További kísérleteim során 25 µ-os átmérőjű fémporokkal dolgoztam.

Wurtz jellegű reakciók lefolyását vizsgáltam acetilkloridnak diacetillé történő átalakulása közben, azonos körülmények között különböző fémekkel reagáltatva. Kísérleteim során 30 ml acetilkloridot forraltam /3.ábra/, és annak forró gőzében szikraforgácsoltam a különböző fémeket, kb 2 órán át. A keletkezett fémpor súlyát azonosnak vettem a lemért elektródok súlycsökkenésével.



A II. táblázat tartalmazza a különböző fémek fogyását

II. táblázat

Kísérleti adatok

Használt fémek	Fémelektrodok fogyása /g/	A mért nikkel-dimetilglioxin súly /g/	Csapadéksulynak megfelelő diacetil /g/	Diacetil g-jainak megfelelő fémfogy.	Fémfogyásra számított ki-term. %
Cd	1,8871	0,21314	0,12699	0,16587	8,78
Mg	0,9922	nem mérhető	-	-	-
Zn	1,3130	0,17386	0,10355	0,07868	5,98
Al	0,9810	nem mérhető	-	-	-
Pb	1,8003	0,05821	0,03478	0,08376	4,65
Sn	2,1112	0,11549	0,06881	0,09497	4,49
Fe	0,7164	0,07485	0,04459	0,02895	4,04
Bi	2,0032	0,05247	0,03126	0,07596	3,79

és a fémre számolt %-os átalakulását.

A számolás menete a következő volt:

Mértem a fémelektrodok fogyását.

Gravimetriásan meghatároztam a keletkezett diacetilt, nikkeldimetilglioxim formájában. A mért csapadékot átszámoltam diacetilre, majd a diacetil keletkezéséhez szükséges fém mennyiségét számoltam ki. Végül az így kapott fém gramjait a valóban fogyott fém százalékában fejeztem ki.

III.2.3. $\text{AlBr}/\text{Et}/_2$; AlBr_2Et előállítás

A reakciókat hidegen, folyadék fázisban végeztem a 3. ábrán levő készülékben. A porlasztás során a kondenzátor kapacitás 4 μF , a feszültség pedig 220 V volt.

Első kísérlet

20 ml hideg etilbromidban 0,4850 g alumíniumot forgácsoltam. A keletkezett elegyet leszűrtem és a szűrletben levő alumíniumalkil alumíniumtartalmát komplexometrián határozták meg a Műanyagipari Kutató Intézet Poliolefin osztályán.

A fémre számolt átalakulás 88 % volt.

Második kísérlet

40 ml hideg etilbromidban 0,498 g alumíniumot forgácsoltam. Az előbbiekkal azonos módon határozták meg a szűrlet alumínium tartalmát. A fémre számolt átalakulás 76 % volt.

A porlasztás során az első aktiv fémorszemcsék az etilbromidban szennyeződésként található viz- és oxigénnel reagáltak. Ez az oka a viszonylag alacsony kitermelési %-nak az első kísérletnél.

A második kísérletnél a kétszeres mennyiségű etilbromid viz és oxigénmentesítésére több fémpor használódott el, mint az első esetében.

Kísérletem célja az volt, hogy előállítható-e a EtAlBr_2 , Et_2AlBr közvetlen szintézissel, aktivátor használata nélkül. Nem volt céлом nagy koncentráció elérése és az előállítás folyamatának optimalizálása, a vegyület veszélyessége és tárolhatatlansága miatt.

III.2.4. Ónalkil vegyületek készítése

Kísérleteim során az R_2SnX_2 direkt szintézisét akartam megvalósítani, ezért butilhaloidok gőzébe nagy fajlagos felületű ónport juttattam erosiós fémporlasztással.

A szintézis megvalósulását kétféle hatás együttes eredményétől vártam.

1./ A nagy fajlagos felületű fémpor keletkezése pillanatában reakcióba léphet, anélkül, hogy anyagában vagy felületén szennyeződne.

2./ Az elektromos erosiót kísérő fényjelenség, főleg a rövidebb hullámhosszu fénysugarakat tartalmazza, így a kívánt ónorgano vegyület keletkezését elősegítheti.
/Az előállítási folyamatot kísérő ultraibolya fény katalizáló hatását Franklin említi 1849-ben./ /54/

Első kísérlet

30 ml forrásban levő butilklorid gőzébe ónt szikraforgácsoltam /3. ábra/ 4 μF kondenzátor alkalmazásával.

Az ón elektromos forgácsolásával keletkezett mu-nos nagy-ságu fémpor mellett jelentős mennyiségű óntöredék került az elegybe a vibrátoros áramszaggatás miatt. Így az elektródok valódi fogyása nem volt megállapítható. Te-hát az eredmények értékelésénél a fémre számolt száza-lékos átalakulásnak nem volt reális alapja.

A forgácsolás eredményeként kapott reakcióelegyet lehűtötten leszűrtem, majd gravimetrikusan meghatároz-tam, a szűrlet óndioxid tartalmát. Az elegy SnO_2 tartal-ma 0,0267 g volt, amely 2,12 %-os ónalkil vegyülettarta-lomnak felel meg.

Második kísérlet

30 ml forrásban levő butilbromid gőzében az előzőek-vel azonos körülmények között végeztem a kísérletet. Az elegy SnO_2 tartalma 0,0273 g volt, amely 2,47 %-os ón-organo vegyülettartalomnak felel meg.

Harmadik kísérlet

Forrásban levő butilbromid gőzébe jódt kristályokat is tettem a reakció beindításának gyorsítására. Az elegy SnO_2 tartalma 0,0291 g volt, amely 2,55 %-os ónorgano ve-gyülettartalomnak felel meg.

A három kísérlet azt bizonyította, hogy a Cl, Br, I alkilhalóid sorrendben a reakciók előnyösebb kitermelést eredményeznek.

A keletkezett ónalkil vegyület alkilálási fokát nem tudtam megállapítani. Annyi azonban így is megállapítható, hogy a kísérleteknél használt módszer alkalmas ónalkil kötés kialakítására.

Mellékreakció

A kísérletek eredményeként kapott elegyek gázkromatográfiás vizsgálata azt mutatta, hogy az első reakció során az oldat 0,1 %, a második reakció során 0,21 %, a harmadik reakció folyamán 0,5 %-ban tartalmaztak az oldatok n-oktánt.

III.2.5. Különböző fémporok előállítása

Fémporok előállítása petróleum gőzében /3.ábra/

Minden egyes fémből elektródokat készítettem. A lombikba 50 ml petróleumot tettem és forraltam. A fémporlasztást gőzfázisban végeztem. A kondenzátor kapacitás 4 μF , a feszültség 220 V volt.

Az előállított fémporok: alumíniumpor

ólompor

magnéziumpor

rézpor

nikkelpor.

A fémporokat méretük tanulmányozása céljából állítottam elő, az elektronmikroszkóp felvételen mért adatok azt

mutatják, hogy 4 μF kondenzátor alkalmazása esetén a keletkezett fémporok átlagmérete 20-30 μm tartományba esnek.

Fémporok előállítása desztillált víz munkafolyadékban

A porlasztást egy pohár hideg desztillált vízben végeztem, úgy hogy az elektródokat a víz alá merítettem. A kondenzátor kapacitása 4 és 40 μF volt. Ily módon előállítottam Al, Mg, Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Bi, Ni, W, Cu, Co fémporokat. A kísérlet célja a fémporok hidrolízis sebességének megállapítása volt /60/.

Fémötvözetporok előállítása

1./ Korábbi kísérletet reprodukálva /61/ nikk-aluminium ötvözetport állítottam elő petróleum folyadékfázisban 4 μF kondenzátor kapacitás használatával. A keletkezett fémötvözet port vízbe átmosva hidrogén fejlődése közben az aluminium aluminiumhidroxiddá alakult. Az így előállított Ranay-nikkel katalitikusan aktív, és nem tartalmazott lug szennyeződést.

2./ A további kísérleteknél a katalitikusan inaktív aluminium helyett Zn, Sn, Pb fémeket használtam, az előzőkkel azonos körülmények között. A Zn, Sn, Pb fémporokat az előzőkhöz hasonlóan vízbe való átmosással távolítottam el.

3./ A 2. pont alatt levő kísérleteket megismételttem úgy, hogy a fémelőállítást hideg desztillált víz alatt végeztem.

A 2. és 3. pont alatti kísérleteket összehasonlítva, a 2. esetben pl. Ni-Zn vegyes forgácsolásából petróleumban Ni/Zn ötvözetpor, a 3. esetben Ni/Zn/Zn(OH)₂ keletkezett. Amikor a 2. esetben keletkezett Ni-Zn ötvözetport vízbe mostam át néhány nap alatt Ni/Zn/Zn(OH)₂-dá alakult. A 2. és 3. esetben keletkezett Ni/Zn/Zn(OH)₂ szerkezete azonban nem azonos, mert különbözőek voltak az előállítás körülményei /gondoljunk a petróleum és a víz fajhőjében, hővezetőképességében és más fizikai állandóban meglévő különbségekre/ és az utókezelés módja is.

4./ A 2. és 3. pont alatt előállított és utókezelt fémötvözetporokat 5 %-os NaOH oldattal kezeltem a Zn(OH)₂, Pb(OH)₂, Sn(OH)₂ eltávolítása céljából nátriumzinkat, nátriumplumát és nátriumstannát alakban. Az így keletkezett többféle Ni, egyenként különböző szemcseméretű, nagy fajlagos felületű és katalitikusan aktív.

A kísérletek áttekinthetőségét segíti elő a III. táblázat, amely a többféle szerkezetű Ni-katalizátor előállítás körülményeit és utókezeléseit tartalmazza.

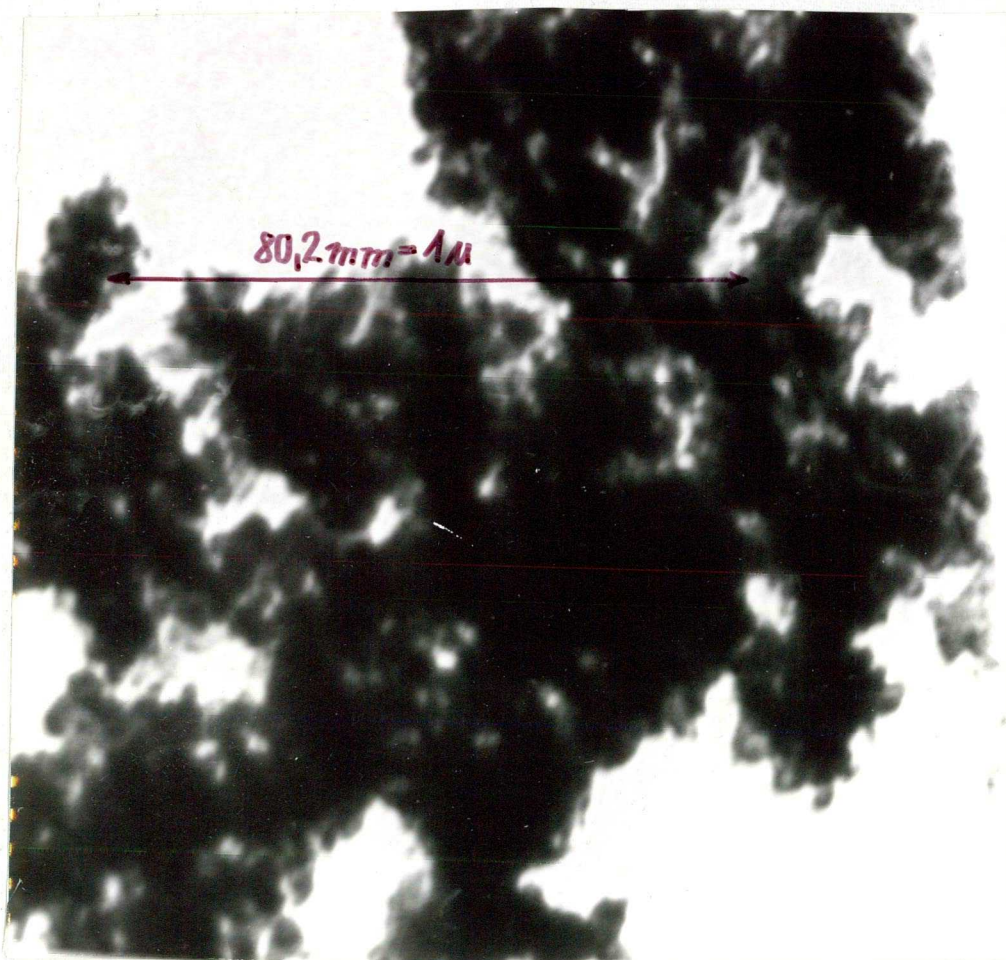


III. táblázat

Különböző szerkezetű nikkell katalizátorporok előállítása

Munkafolyadék: petróleum			Munkafolyadék: deszt.viz			
Zn	Sn	Pb	Kataliti- kusan inak- tív fémek	Zn	Sn	Pb
Ni/Zn	Ni/Sn	Ni/Pb	Porlasztás után	Ni/Zn/Zn(OH) ₂	Ni/Zn/Zn(OH) ₂	Ni/Pb/Pb(OH) ₂
Ni/Zn/Zn(OH) ₂	Ni/Sn/Sn(OH) ₂	Ni/Pb/Pb(OH) ₂	Vizes ke- zelés u- tán	-	-	-
Ni/Zn ^x	Ni/Sn ^x	Ni/Pb ^x	5%-os NaOH- os kezelés után	Ni/Zn ^x	Ni/Sn ^x	Ni/Pb ^x

^x Me = csak nyomokban található



8. ábra

Ni-Zn fémötvözetpor petróleumban $4 \mu\text{F}/220 \text{ V}$

IV. E R E D M É N Y E K É R T É K E L É S E

IV.1. Mágneses és erósiós fémporlasztók összehasonlítása

Mindkét porlasztó eljárással igen nagy finomságu és felületü fémpor állitható elő, azonban a kapott részecskék mérete különböző. A mágneses módszerrel 10 mikron, erósióssal 10 millimikron nagyságrendü fémpor készíthető, mely lineális méretben ezerszeres, térfogat és súlyméretben ezermilliószoros különbséget jelent. A mennyiségi változások növekedése minőségi változást eredményez, ami a nagyobb reakcióképességben nyilvánul meg.

Különbség van az előállított fémporok tisztaságában is. A mágneses fémporlasztásnál üledékből történő porlasztás esetén a fém az olvasztó tégely falától szennyeződhet. Ivfényes porlasztásnál a szennyezettség növekedése kisebb mértékü, mint az előzőnél.

Az erósiós porlasztásnál a fémtisztaság nem változik a diszpergálás során.

A két porlasztó berendezés által termelt mennyiségek nagyban különböznek. A mágneses porlasztónk teljesítménye 242 g/óra aluminiumpor, míg az erósiós porlasztónké egy szikrahely esetén 0,5 - 1 g/óra, sokszikrahelyes készüléké 50 - 100 g/óra a kondenzátor kapacitásától függően.

IV.2. Laboratoriumi készülékek tervezése és megvalósítása

A kísérleteink eredményeként véglegesen kialakult az egyszikrahelyes fémperelőállító berendezés, mely folyadék- és gőzfázisban egyaránt működtethető. A munkafolyadék vagy reakciópartner gőzében történő fémper előállítás jelent új eljárás technikát. A sokszikrahelyes módszerrel tökéletesítve olyan készüléket terveztünk, amely nagymennyiségű fémper előállítására alkalmas.

Ez a konstrukció kizárja a forgácsolandó fém idegen fém-mel történő szennyezését, mivel a fémper keletkezésének helyén minden alkatrész a forgácsolandó fémből készült /9. ábra/. A készüléket a Kőbányai Könnyűfémmű vitelezi ki alumíniumper előállítására céljából.

A keletkező fémper azonnali felhasználására szolgáló berendezést terveztünk, amely főleg fémalkil vegyületek folyamatos előállítására alkalmas /10. ábra/.

A 9. ábrán lévő összeállítási rajzot a Kőbányai Könnyűfémmű számára készítettük adatszolgáltatás céljából.

A készülék néhány fontosabb alkatrésze a következő

1,2./ Fémlemez, amely az eróziós berendezést tartja

Össze.

3,4./ Csavarok

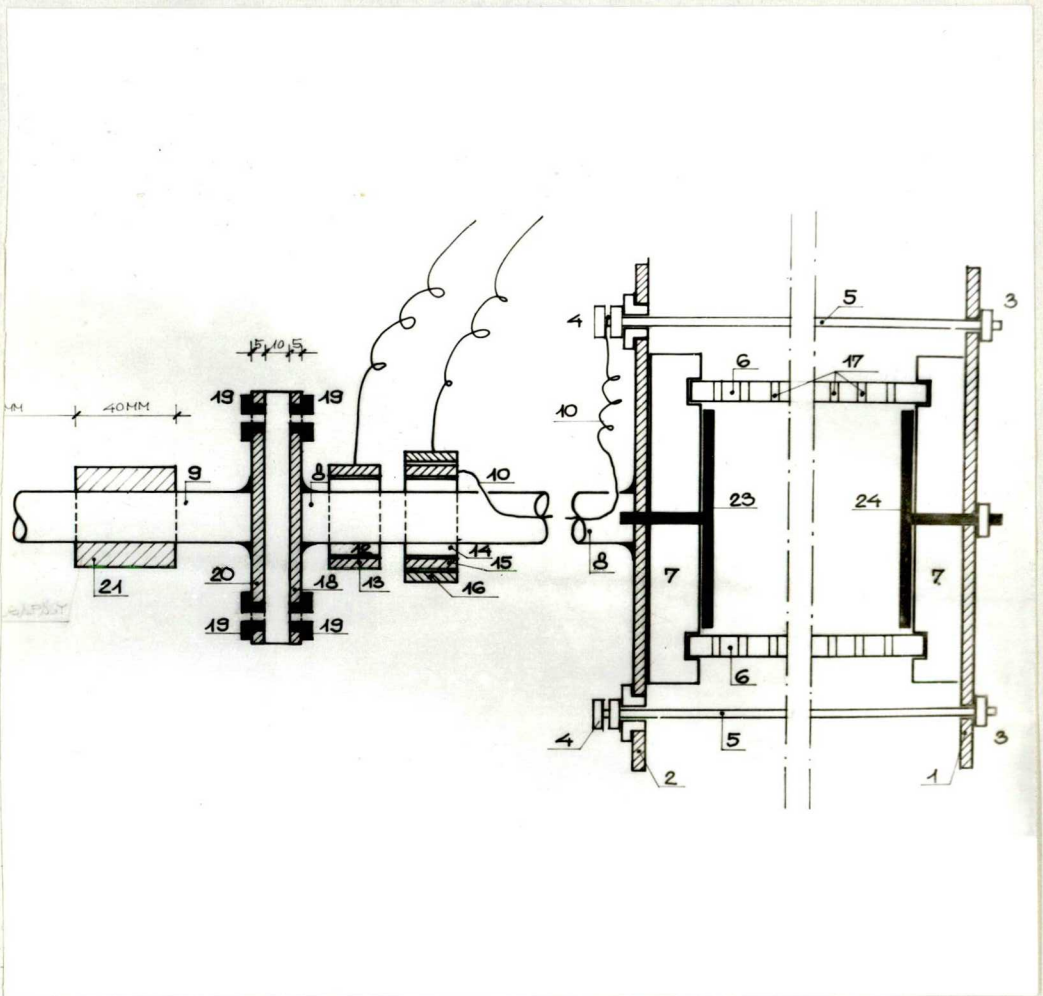
5/ Bilincs

6./ Kerámia henger

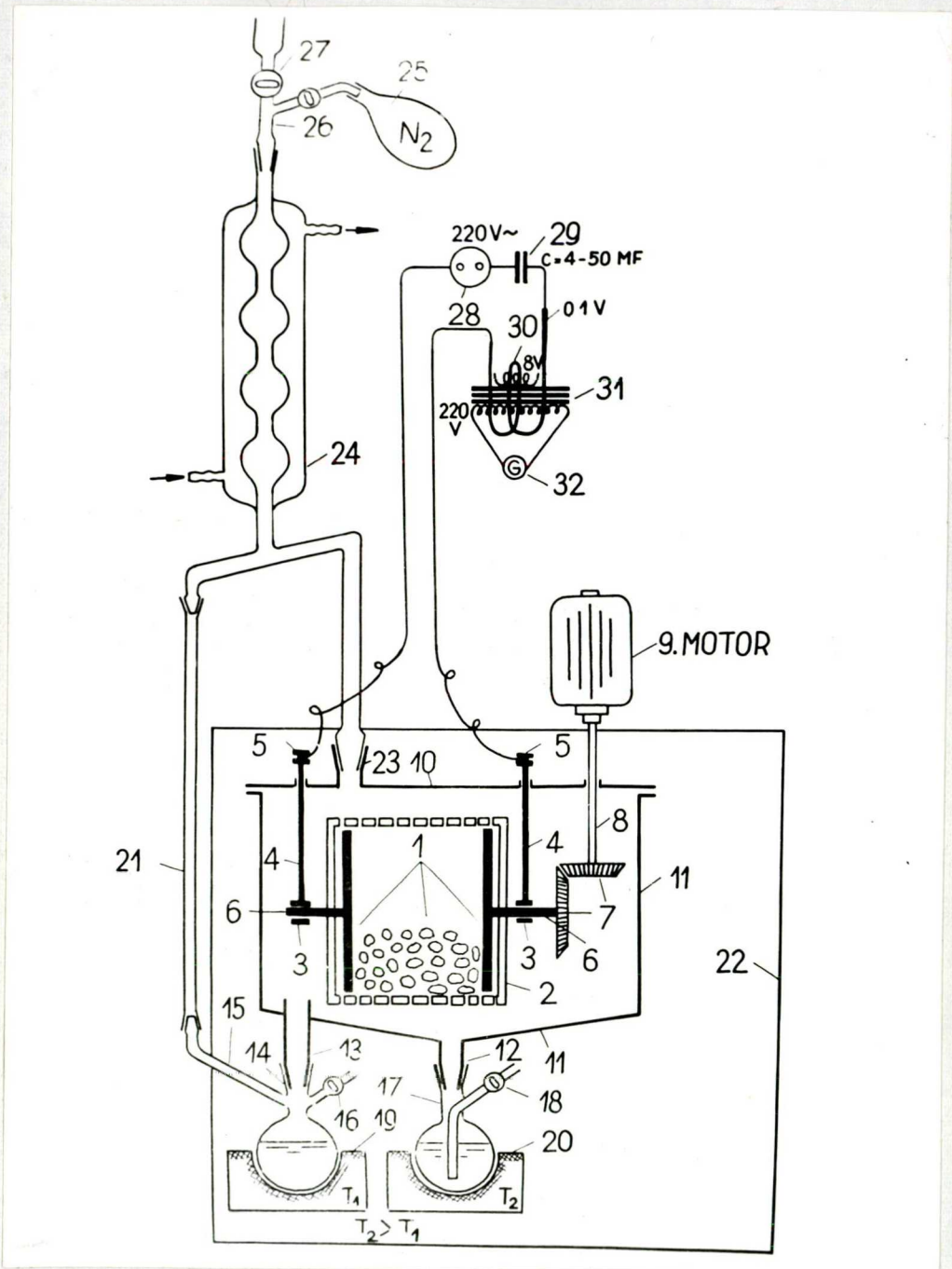
7./ Alumínium vagy kerámia tömbök

8,9./ A berendezést forgató tengely

- 16./ Áramleszedő csuszógyűrű
- 17./ A fémper eltávolítására szolgáló lyukak
- 18./ tárcsa
- 19,20./ A 8. és 9. tengelyek elektromosan szigetelt összeköttetését biztosítják
- 23./ Alumíniumelektródok



9. ábra
Nagytisztaságu fémper előállítására szolgáló sokszikra-
helyes berendezés



10. ábra

Fémalkil vegyületek folyamatos előállítására szolgáló készülék

10. ábra szám magyarázata:

A /6/ tengelyen elektromosan szigetelt, a palást mentén lyuggatott forgó henger van; benne a szikrafor-
gácsolandó fémből granulátumok és két végén elektródok
/1/ találhatók. A tartók /4/ és /3/ csapágyakon az elekt-
romos kontaktust is biztosítják. Az áram keresztülhalad a
granulátumokon, egy primer tekercsen /30/; a /29/ konden-
záteron, végül 220 voltos áramkörbe jut. A 220 voltos te-
kercsbe glimm lámpa /32/ van kötve. A /19/ fűtőtest a mun-
kafolyadékot vagy a reakciópartnert melegíti, amely gőz
állapotban jut a /10/ /11/ reakciótérbe. Kémiai reakció
esetén fémalkil vegyület keletkezik, amely a /17/ szedő-
be gyűlik össze. A /14/ lombik T_1 hőmérséklete kisebb mint
a /17/ lombik T_2 hőmérséklete.

A /17/ lombikon csapcsanak /18/ található a végtermék
folyamatos eltávolítására. A fölös gőz a visszafolyós
hűtőben /24/ lecsapódva a /21/ csövön folyik vissza a /14/
lombikba. A visszafolyós hűtőhöz csatlakozó csap /26/ a
nyomás kiegyenlítésére szolgál. A készülék két átellenes
csappal üblíthető; pl.: /16/ /18/ csapok.

IV.3. Wurtz jellegű szintézis kísérleti eredményének értékelése

A vizsgált fémek hidrolízisének sebességéből megállapítható, hogy reaktivitásuk a szemcseméret csökkenésével nő.

A reakciók termelési százaléka /II. táblázat/ azt mutatja, hogy az acetilklorid fémekkel való közvetlen reakciója nem korlátozódik a közismerten legelektropozitívabb alkáli fémekre valamint az cízstre és rézre /amelyek az irodalomban található/, hanem lejátszathatók Bi-tal, Fe-sal, Sn-nal, Pb-mal, Zn-vel, Cd-mal is. Véleményünk szerint az utóbb felsorolt fémek acetilkloriddal való reakciójának magyarázata abban keresendő, hogy az erősítés uton előállított fémporok kis méretük következtében igen nagy aktivitással rendelkeznek.

A vizsgált fémek reaktivitása vízzel és alkilhalidokkal megegyezett az elektronegativitásuk értékének sorrendjével, mely a következő:

Zn	Cd	Pb	Sn	Fe	Bi
1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8

A tanulmányozott reakciókban a fémporok átalakulásának alacsony százaléka azzal magyarázható, hogy a reakció lejátszásának körülményét nem optimalizáltuk.

IV.4. Közvetlen szintézisek lehetőségének ipari jelentősége

A dolgozatban ismertetett kétféle fémporlasztó módszer kémiai technológiába történő beépítése nemcsak előny, hanem szükségszerű is. A keletkezett nagy fajlagos felületű fémporok ugyanis igen érzékenyek, megfelfűlésük során is veszítenek reaktivitásukból. A fémpor keletkezés pillanatában történő reakcióba vitel, a parányi méretek miatt kvantitatív felhasználást ígér, a fémalkil vegyületek keletkezése tehát egyenletes. A reakciópartner folyamatos adagolása és a keletkezett termék folyamatos elvezetése biztosítja a folyamatos kémiai technológiát.

A fémalkil vegyületeket hazánkban ma is szakaszos módszerrel állítják elő, amelynek folyamatosítása nehézkes. Kizárólag alapvetően új technológia hozhat eredményt, ez esetben a fémeknek porlasztással történő aprítása.

IV.4.1. Fémalkil-haloidok előállítása

A. / $AlBr/C_2H_5/2$; $AlBr_2C_2H_5$ előállítása

Az aluminium alkil-haloidok előállítására több eljárás ismeretes az irodalomban. Ezek az eljárások általában bonyolultak, mivel a reakció partnerként szereplő aluminium aprítása során oxidálódik, melyet feltét-

lenül aktiválni kell.

A reakciók általában néhány száz fokon játszódnak le, néhol magas nyomást is alkalmaznak.

Az általunk alkalmazott eljárás előnye az előzőekhez képest az, hogy a kiindulási anyagul szolgáló alumínium, melyet elektromos erősiával állítottunk elő, igen nagy fajlagos felületű, oxidmentes, a fémpor keletkezése egyenletes és mivel a porlasztás a másik reakciópartnerben történik a keletkezett fémpor azonnal reagál, így fémporfelhalmozódás nem lép fel.

Kísérleti eredményeink azt mutatják, hogy szoba-hőmérsékleten és iniciátor alkalmazása nélkül is megfelelő fém átalakulást értünk el, amely az etilbromid víztelenítésével még fokozható.

B. / Ón-alkil-haloidok / $(C_4H_9)_2SnCl_2$ / előállítása

Munkám során közvetlen szintézissel állítottam elő ónalkil haloidot. Az irodalomban ilyen eljárások ismereteseek, de igen bonyolultak, katalizátort igényelnek és többféle termékhez vezetnek.

Butilklorid gőzében állítottam elő a nagy fajlagos felületű ónport. A gőztérnek hármass szerepe volt. Egyrészt megóvta az ónt a levegő oxigéntartalmától, a folyamat könnyebben lejátszódik a gőztérben, mint folyadékban és a gőztérben lévő butilklorid maga volt a reakciópartner is.

Az erősiós porlasztást kísérő fényjelenség a reakciót

katalizálta.

A keletkezett ón-alkil-haloid pontos összetételét nem határoztam meg, de a butilkloridban meghatározott SnO_2 tartalom, ón-alkil-haloid jelenlétére utal.

IV.5. Fémötvözetpor készítése erósiós porlasztással

Kísérleteim során 6 különböző szerkezetű nikkel vázkatalizátort állítottam elő úgy, hogy katalitikusan inaktív fémként Al, Zn, Sn és Pb fémeket használtam. Az előállítást vízben és petróleumban végeztem, majd kioldottam az inaktív fémet.

A nikkel vázkatalizátorhoz hasonlóan állítható elő a Fe, Cu, Co katalizátorok is. A különböző szerkezetek variációs lehetősége még nagyobb lesz, ha a fentemlített inaktív fémek sorát Si-mal és Mg-mal bővíjük.

Egy katalizátorként ismert fémből, amennyiben hatféle inaktív fém felhasználásával ötvözetporokat készítünk, úgy hogy mindegyik kísérletet vízben és petróleumban is megismételjük, tizenkét féle katalizátort kapunk. Ha pedig ezeket még luggal kezeljük, huszonnégyszer féle katalizátor áll rendelkezésünkre.

ÖSSZEFOGLALÁS

Munkám során végleges technikai szinten kialakult az egyszikrahelyes fém-porelőállító módszer folyadék és gőzfázisú változatban. Különösen ez utóbbi jelent újat, amikor a fémport a reakciópartner gőzében állítjuk elő. Ezen módszerrel előállított fémport a gőz megóvjaa a levegő oxigénjétől és a fémport korommentesen keletkezik. Nagymennyiségű fémport előállítását megvalósítottuk sokszikrahelyes fém-porelőállítási módszerrel. Ennek tökéletesítésével sikerült kizárni a forgácsolandó fém idegen fémmel való szennyeződését.

Az előállított nagy fajlagos felületű fémportok kísérleteinkben reakciópartnerként szerepeltek.

1./ A különböző fémportokat /Zn, Fe, Sn, Pb, Cd, Bi/ Wurtz-jellegű szintéziseknél használtuk és segítségével acetil-kloridból diacetilt állítottunk elő. Megállapítottuk, hogy a fémek reaktivitásának sorrendje megegyezik ezen fémek elektronegativitási sorrendjével.

2./ Célunk volt fém-alkil kitések létrehozása is.

a/ Előállítottunk alumínium- és ón-alkilhalogénideket. Az előállításoknál azon lehetőségeket használtuk ki, hogy az elektromos erósióval igen nagy fajlagos felületű fémek szerepelhettek reakciópartnerként és ezek az alkilhalogénidekkel "in statu nascendi" reagálhattak.

b/ Az ón-alkilhaloid előállítása gőztérben történt, és a reakciót katalizálta az elektromos erősnél fellépő fényfelvillanás.

c/ Összehasonlítva az Al és Sn reaktivitását, megállapítható, hogy az Al-por képes reagálni folyadékhalmazállapotú alkilhalogenidekkel, míg a Sn-alkilhaloidok előállítása csak gőzfázisban vitelezhető ki.

d/ Bár az Sn-alkilhaloid pontos összetételét nem állapíthattuk meg, a fém-alkil kötés léte rejtette bizonyítható, volt analitikai úton.

Előállítottuk a nikkel és egy-egy katalitikusan inaktív fém /Zn, Sn, Pb/ vegyes porlasztásával a nikkel hat különböző szerkezetű katalizátor változatát.

I R O D A L O M

- 1 MÉSZÁROS L.: A specifikus felületnövelés hatása folyamatos kémiai átalakulásokra. Komplet katalitikus laboratóriumok, II. Acta Phys. et Chem. Szeged 16, Suppl. I. /1970/.
- 2 MÉSZÁROS L.: Hung. P. 153.189 /1963. ápr. 9./
- 3 MÉSZÁROS, L.: Nouveaux procédés et équipements pour l'industrie agricole. KXXVIII^e Congrès International de Chimie Industrielle, Istanbul, 8-12. Sept. 1969. No. 1-22/42.
- 4 MÉSZÁROS, L.: Superfilmreactor. III. Congress CHISA, Máriánske Lazne, Spt. 15-20, 1969. No. A 5.12.
- 5 MÉSZÁROS L.: Hung. P. 153.851 /1965. márc. 20./
- 6 MÉSZÁROS L.: Hung. P. 155.475 /1966. máj. 22./
- 7 LAZARENKO, B.R. - LAZARENKO, N.I.: Áramvezető anyagok megmunkálása szikrafergácsolással. Moszkva, 1958. A Szovjetunió Tud. Akadémiájának kiadása.
8. SZIJGYÁRTÓ ZS.: A villamos erózió jelenségén alapuló fémperlasztás. Diplomamunka, Szeged, 1968.
- 9 WURTZ, A.: Ann. Chim. 44, 275 /1855/; Ann. Chem. 96, 364 /1855/; MÜLLER, E. - KIEDAISCH, W.: Ann. 632, 28 /1960/; SKELL, P.S. - KRAPCHO, A.P.: J. Amer. Chem. Soc. 83, 754 /1961/; CHAPPELOW, C.C., Jr. - ELLIOT, R.L. - GOODWIN, J.T.: J. Org. Chem. 27, 1409 /1962/.

- 10 FITTIG, R. - KÖNIG, J.: Ann. 144, 277 /1867/; EMBLEM, H.G. - RIDGE, D. - TODD, M.: Chem. and Ind. 1955, 905.
- 11 WITTIG, G. - WITT, H.: Ber. 74, 1475, 1484 /1941/; HOUBEN-WEYL /E.MÜLLER/: Methoden der organischen Chemie, Bd.4. Teil 2. 783.p. Stuttgart, 1955. G.Thieme.
- 12 WISLICENUS, J.: Ann. 149, 215 /1869/.
- 13 ULLMANN, F. - BIELECK, J.: Ber. 34, 2174 /1901/
- 14 GARLIN, R.B. - FOLTZ, G.E.: J. Amer. Chem. Soc. 78, 1992 /1956/.
- 15 LEWIN, A.H. - COHEN, T.: Tetrahedron Letters 1965, 4531.
- 16 KARDOS É.: A pirofóros ólom előállítására és alkalmazása szerves kémiai szintézisekben. Diplomamunka. Szeged, 1967; TÓTH J. - HERTELENDY J.: A szikrafor-gácsolás kémiai hasznosítása. Diplomamunka. Szeged, 1967.
- 17 KORNEEV, N.N. - POPOV, A.E. - stb.: Him. Promisl. 1962, 645.
- 18 ZSIGAN, A.F. - POPOV, L.D. - stb.: Him. Promisl. 1961, 249.
- 19 ZIEGLER, K. - GELLERT, H.G. - stb.: Angew. Chem. 67, 424 /1955/.
- 20 DAHLIG, W. - PASYNKIEWICZ, S.: Przem. Chem. 39, 300 /1960/.
- 21 PAJARO, G.: Ann. Chim. 48, 193 /1958/.
- 22 D.R.P. 1.032.741 /4. Aug. 1960/.

- 23 D.R.P. 1.113.218 /1959/.
- 24 U.S.P. 3.010.984 /1961/.
- 25 ARAKI, J.: Tokyo Kogyo Shikeneko Hokoku 1961, 21.
- 26 U.S.P. 2.952.698 /1960/.
- 27 U.S.P. 3.006.942 /1957/.
- 28 D.R.P. 1.059.451 /1959/.
- 29 D.R.P. 961.537 /1957/.
- 30 U.S.P. 3.016.936 /1962/.
- 31 U.S.P. 3.013.042 /1961/.
- 32 U.S.P. 2.957.898 /1960/.
- 33 U.S.P. 2.954.388 /1960/.
- 34 U.S.P. 2.943.102 /1960/.
- 35 U.S.P. 2.886.581 /1959/.
- 36 BERES, J. - NOWADOWSKI, L. - SZCZUREK, M.: Przem.
Chem. 39, 23 /1960/.
- 37 PASYNKIEWICZ, S.: Wlad. Chem. 13, 209 /1959/.
- 38 U.S.P. 2.885.314 /1959/.
- 39 U.S.P. 2.744.127 /1956/.
- 40 U.S.P. 2.787.626 /1957/.
- 41 Neth. P. 135.486 /1961/.
- 42 D.R.P. 1.018.061 /1957/.
- 43 U.S.P. 3.028.408 /1962/.
- 44 Brit. P. 819.380 /1959/.
- 45 Brit. P. 811.076 /1959/.
- 46 Brit. P. 886.990 /1962/.
- 47 Brit. P. 804.059 /1958/.

- 48 French P. 1.258.294 /1960/.
- 49 Neth. P. 86.904 /1957/.
- 50 ZAKHARKIN, L.I. - OKHLOBYSTIN, O.Yu. - STRUNIN, B.N.:
Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1962, 2002;
RAMSDEN, H.E. - DAVIDSON, H.: U.S.P. 2.675.398 /13.
4. 1954/; GLOSKEY, C.R.: Chem. Eng. Progr. 58, No.9.
71 /1962/; JONES, W.J. - EVANS, D.P. - GULWELL, T. -
GRIFFITHS, D.C.: J. Chem. Soc. 1935, 39.
- 51 NEUMANN, W.P. - BURKHARDT, G.: Ann. 663, 11 /1963/.
- 52 KOZESCHKOV, K.A. - NADJUND, M.M. - ALEKSANDROV, A.D.:
Ber. 67, 1348 /1934/.
- 53 KOZESCHKOV, K.A.: Ber. 62, 996 /1929/.
- 54 FRANKLAND, E.: Ann. 71, 171, 212 /1849/; ANDREAS, H.O.-
KLUMP, O. - MENZEL, I.: Brit. P. 902.360 /1. 8. 1962/;
SHEVERDINA, N.I. - ABRAMOVA, L.V. - PALBEVA, J.E. -
KOCHESHKOV, K.A.: Chim. Prom. 1962, 707.
- 55 GLOSKEY, C.R.: U.S.P. 2.718.522 /20. 9. 1955/.
- 56 YAGATAI, T. - MATSUDA, S. - MATSUDA, H.: U.S.P.
3.085.102 /9. 4. 1963/.
- 57 NEUMANN, W.P.: Die organische Chemie des Zinns. Stutt-
gart, 1967. F.Enke Verlag.
- 58 HUME-ROTHBRY, W.: Elektronok, atomok, fémek és ötvöze-
tek. Budapest, 1955. Akadémiai Kiadó. 304-338.p.
- 59 SZABÓ Z.: Kontakt katalizis. Budapest, 1966. Akadémiai
Kiadó. 530-535.p.
- 60 MÉSZÁROS, L. - SIROKMÁN, F. - SOÓS, K.: Acta Phys. et

Chem. Szeged 16, 51 /1970/.

61 MÉSZÁROS, L. - SZIGYÁRTÓ, Zs.: Acta Phys. et Chem.
Szeged 16, 57 /1970/.

Ezúton szeretném megköszönni Dr Sipos György tanszékvezető docensnek, hogy a téma kidolgozását lehetővé tette és munkámat figyelemmel kísérte.

Külön mondok köszönetet Dr Mészáros Lajos adjunktusnak a témaadásért és mindenre kiterjedő segítségéért.

Köszönöm Dr Sirokmán Ferenc tanszékvezető docensnek értékes tanácsait, Szabó Mária okl. vegyész szakmai-, és Kazah Ilona technikai segítségnyújtását.

Köszönöm a Kőbányai Könyvtárnak, hogy nédot nyújtott a disszertáció megírására.

