

ERÓZIÓS UTON NYERT KÜLÖNBÖZŐ AKTIV FÉMPOROK
FELHASZNÁLÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI, KÜLÖNÖS TEKINTETTEL
A REFORMATSZKIJ SZINTÉZISRE

Doktori disszertáció

Tóth István

okleveles kémia-fizika szakos

középiskolai tanár

József Attila Tudományegyetem

Alkalmazott Kémia Tanszék

Szeged, 1981.

TARTALOMJEGYZÉK

Oldal

BEVEZETÉS	
Az Alkalmazott Kémia Intézetben az aktív fémporok ujfajta előállításának összefoglalása, s ezek hasznosítására végzett kísérletek leírása	1 - 15
1.1. Módszerek aktív fémporok előállítására	15 -
1.1.1. Néhány klasszikus fémperelőállítási mód- szer	15
1.1.2. Legújabb eredmények ismertetése aktív fém- porok előállítására	16 - 18
1.2. A Reformatszkij reakció általános jellem- zése	18 - 20
1.2.1. A Reformatszkij reakció sebességét megha- tározó C-Me kötés kialakulásának mechaniz- musa	20 - 21
1.3. Mellékreakciók	21 - 23
1.4. A Reformatszkij reakciók felhasználása	23 - 24
1.5. A klasszikus eljárás során alkalmazott ki- sérleti körülmények	24 - 26
1.6. A kísérleti körülmények változása a Reformatszkij reakcióknál	26
1.6.1. TMB alkalmazása	26 - 27
1.6.2. Cink-kolonna alkalmazása	27 - 28
2. Az optimális paraméterek meghatározására végzett kísérletek	29

2.1.1.	Laboratóriumi kétszikrahelyes készülék leírása	29 - 31
2.1.2.	Magasabb kísérleti követelmények előjára ki- fejlesztett eróziós készülékek	31 - 35
2.2.	Az elektromos erózió hatása az oldószerre, ill. a reakció komponensekre a fémper termelésekor.	35 - 38
2.3.	Az átlagszemese méret meghatározása	38 - 41
2.4.	Az eróziós uton termelt fémper vizsgálata kol- loid kémiai szempontból	41 - 43
2.5.	A termelt fémperok finomszerkezetének tanulmá- nyozása elektronmikroszkópos felvételek alap- ján	43 - 47
2.6.	Elektroeróziós uton THF-ben előállított cink- szemcsék vizsgálata	47 - 49
2.7.	Különböző minőségű Zn-porok kristályszerkeze- tének tanulmányozása röntgen-diffrakciós mód- szerrel	49 - 50
2.8.	Eróziós uton nyert és kereskedelmi cinkpor ak- tivitásának összehasonlítása a Reformatszki reakcióban	50 - 51
3.	A Reformatszki reakcióhoz szükséges alapa- anyagok előállítása és előkészítése	51
3.1.	Haloészterek előállítása	51 - 53
3.2.	Az oxovegyületek és munkafolyadékok előkészí- tése	53
3.3.	A kereskedelmi cinkpor aktiválása	53 - 54
3.4.	A kísérleti körülmények általános leírása	54 - 55

4. A cink és az α -bróm-ecetsav-etilészter reakciói különböző oxovegyületekkel	55 - 57
5. A nyert β -hidroxizészterek minőségi azonosítása NMR felvételek alapján	57 - 60
6. β -hidroxikarbonsavészterek mennyiségi meghatározása	60 - 64
7. A cink helyettesítése Mg és Cd fémekkel reakciók α -brómészterrel	64 - 65
8. α -klóreszter alkalmazása Zn, Mg és Cdfémek használatára esetén	65 - 66
9. A kísérleti eredmények összegezése	66 - 67
ÖSSZEFOGLALÁS	
IRODALOMJEGYZÉK	

B E V E Z E T É S

A folyamatos technológiák elterjedt alkalmazása megköveteli a kor kutatóitól, hogy ebbe az irányba orientálódjanak.

A József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémia Tanszékén Mészáros L. és munkatársai több mint két évtizede foglalkoznak heterogén fázisú kémiai folyamatok intenzifikálásával, és ezek ipari adaptációjával. Az ipar számos területén; alapanyagként, adalékanyagként, reakciópartnerként, ill. katalizátorként nagy mennyiségben használnak fel különböző fém, fém-fémoxid, ill. fémoxid porokat. Alkalmazásuk hatásossága nagymértékben függ fajlagos felületük nagyságától és morfológiai sajátságuktól. Többféleképpen nyerhetünk ilyen fémporokat; pneumatikus, vonalagitátoros, elektromágneses, ill. elektromos eróziós aprítással. Ezek közül az elektromos erózió alapuló fémdiszpergáló eljárás, mint új típusú módszer jó eredménnyel alkalmazható fémorganikus vegyületek előállítására, oly módon, hogy a porlasztást magában a reakcióelegyen végezzük. Témavezetőmtől azt a feladatot kaptam, mivel ezen témák első szakasza lezártnak tekinthető, hogy ezen dolgozatomban, foglaljam össze az eddigi fémporos munkákat. Részletesen foglalkozzam az erózió természetével s a jelenség oly paramétereinek ismertetésével, amelyek megfelelő változtatásával tervezhető kémiai körülményeket tudunk előállítani, valamint a Reformatszkiy szintézissel mint az általam kidolgozott kémiai példával.

Az Alkalmazott Kémia Intézetben az aktiv fémporok újfajta előállításának összefoglalása, s ezek hasznosítására végzett kísérletek leírása. [1 - 4]

Közel negyedszázados multa tekint vissza, az a kutatómunka, melyet Mészáros L. és munkatársai fejtettek ki, abban az irányban, hogy különböző módon állítsanak elő aktiv fémporokat, illetve fém-fémoxid és fémoxid tiszta komponenseket. Ezen munkák nagy részének ipari adaptációja is megvalósult /pl. Cd-CdO por előállítása elektrokémiai célokra/. Ezen eljárások újszerűsége abban rejlik, hogy a diszperzitás fokát az aprítás paramétereinek változtatásával az adott felhasználási területnek megfelelően állíthatjuk be. A reakció körülményeket pedig az előállított aktiv fémpor egy részének felhasználásával "abszolúttá"; viz, peroxid, oxid mentessé tehetjük, s így az adott kémiai ágens zavaró körülmények nélkül lép reakcióba.

Kronológiai sorrendben haladva, s mindössze néhány gondolat erejéig összefoglalva e munkák lényegét, erre az igen nehéz, szerteágazó feladatra vállalkoztam, mivel e témakör kutatási feladatainak első szakasza lezártnak tekinthető.

Pneumatikus fémporlasztás

a./ A pneumatikus kat. labor alapgondolata a 773 K alatti olvadáspontú fémek pneumatikus porlasztása kaposán alakult ki. Ezen eljárás lényege, hogy fém ömledéket, pl. /Pb, Cd, Zn, Sn/ megfelelő hőmérsékleten tartva inert gázzal oly mértékben diszpergáljunk, hogy azpirofóros



legyen, s ezt kémiai szempontból ki is tudjuk használni.

b./ Elektromágneses porlasztás [5 - 7]

Ez a módszer azon a fizikai törvényen alapul, amikor erős homogén mágneses téren, elektromosságot vezető folyadéksugarat /fémömladék sugarat/ vezetünk át, amelyre még elektromos áramot is kapcsolunk, a Lorentz erő megfelelő energiasűrűség mellett a folyadéksugarat "elfújja" és finom permet, fémköd, fémpor keletkezik. Ezzel az eljárással un. elektromágneses fémszórászt lehetett megvalósítani, amely alkalmas volt különböző monodiszpenz fémportok /Hg, Zn, Sn, Pb, Bi, Cd/, illetve katalizátorok előállítására. Tovább fejlesztett változata az elektromágneses porlasztásnak az ivporlasztás. Az ivet mágneses térben hozzuk létre, akkor az elektródok végén a megolvadt fémrészeoskék az ivből kirepülnek és ezek apró cseppekre szakadnak. Ez természetesen lehetővé teszi azt is, hogy 773 K-nél magasabb olvadáspontú fémekből /Al, Fe, Cu, Ni/ is megfelelő méretű fémport állítsunk elő. Ennek meghatározója az alkalmazott áramerősség, mágneses térerősség, az elektróda alakja, stb. Monodiszpenz fémport így állíthatunk elő. Ezeket aktivitásuk folytán különböző kémiai reakciókban alkalmazva Wurtz jellegű reakció és fémalkilek előállítása vált lehetővé. Ezen kísérletek kapcsán olyan eredmények születtek, mint pl. az elektromosságot vezető nemfémek porlasztása, áramoltatása deformálása, az elektromágneses fém-pumpa, amely alkalmas fémolvadék adagolásra és anyagmozgatásra, vm. manométer kialakítására, mely az

empirikus skála kalibrálása után a mágneses térerősség mérőműszere.

c./ Mechanikai aprítás [8]

Vonalagitátoros berendezéssel a fémömlédekből pirofóros fémpor keletkezik, ez olyan feltételeket teremt, amely lehetővé teszi fémporok reprodukálható morfológiájának kialakulását. Ez egyotlen módja mechanikai uton pirofóros fémek előállításának. Oxigén tervezett arányu adagolásával fém, ill. fém-fémoxid előállítására is alkalmas az eljárás.

d./ Az elektromos erózió [9-10]

Ezzel az eljárással dolgoztak a legtöbbet Mészáros L. és munkatársai, s az így nyert igen aktív fémporok kémiai hasznosítását végezték el. A jelenség a következőképpen képzelhető el. A negatív elektródról elektronok lépnek ki, melyek az erőtérben felgyorsulva az anyag, esetleg az elektródokat körülvevő folyékony közeg molekuláit, illetve atomjait ionizálják. Az elektromos impulzus kisülési ideje néhány ms, energiája kb. 1 mJ-1J-ig változik. A keletkezett ionokat a térerő felgyorsítja, ami újabb ionizációt, ionlavinát indít el az anód /vagy mindkét elektród/ felé. Ez természetesen a legnagyobb térerősségű helyen a szembenálló elektródok két legközelebbi pontja között jön létre. Az ionlavinát felfogó polikristályos elektródfelületek az ütközés és az ezzel járó hőhatás következtében elroncsolódnak, ill. a fém egy része megolvad. Az elektródról leváló magas hőmérsékletű fémesepp forrásba jön, majd gyors elpárolgás

tulhevülés miatt felrobban. A tulhevitett fémgőzök gyors, valószínűleg sugárzás útján történő lehűlésével az anyag kondenzálásnak kezdeti állapotában megfagyva fémpor keletkezik. A két elektród közti kisülés folyamán lejátszódó elemi fizikai folyamatot nehéz meghatározni. Annyi azonban végső következtetésként levonható, hogy a kisülés során az elektronok kinetikus energiája és a felszabaduló hő hatásai a leglényegesebbek. Ezzel kapcsolatos vizsgálatokat Penning végezte el, [11] mely szerint az eróziós úton előállított fémpor szemesenagyságát az energia impulzus paraméterei és a fém fizikai állandói határozzák meg.

Ezen fémek organometall kémiai szempontból történő felhasználásra igen kiválóak [12], mert a folyamatosan keletkező aktív fémpor a közeget "abszolútítja" viz, oxigén és peroxid mentessé teszi, s így az újonnan keletkező fémpor már teljes egészében részt vehet a kémiai reakcióban. Ezt a feltételezést Mészáros L. és munkatársai egy egyszerű fémalkil előállítására használható eljárással igazolták. Etil-bromidot vízzel telítettek, majd a vizet elválasztották, nyílt reakció körülmények között az alumíniumból a folyadék fázis alatt erózióval fémport készítettek, amely először a közeget viz, oxigén és peroxid mentesítette, majd pedig kb. 15 perc múlva füstölés után meggyulladt az Al-etil, illetve "sesqui".

Más irányú kísérletek kapcsán vázkatalizátorok előállítására nyílt lehetőség. Így készült el alumínium és nikkel

forgácsolásakor Raney-nikkel, -Cobalt, -Cuprum és -Ferrum is. Az így kapott anyag a kiinduló Raney fémtől és geometriai mikroszkópikus méretétől függően elbontja a vizet és hidrogén keletkezése közben néhány órától pár napig terjedő időintervallum alatt fém-fémhidroxid keletkezik. Ezek az anyagok katalizátornak is felhasználhatók, más a morfológiájuk tehát más a katalitikus tulajdonságuk, a klasszikus előállítással szemben. Ez a hatás lehet természetesen pozitív vagy negatív. Ez az egyetlen olyan vázkatalizátor előállítás, ahol alkálifém nyomokban sem mutatkozik. Ezt a módszert továbbfejlesztették és kiterjesztették más fémek és nemesfémek alkálifémekkel történő porlasztására. Ezen tényeket az /összefoglaló végén/ táblázat foglalja össze, melyeket elektromikroszkópos felvételek szemléltetnek. Közben, amíg e témák kidolgozása folyt, különböző célra, [13] új eróziós készülékek születtek és kerültek laboratóriumi, illetve ipari adaptációra.

Megszületett a sokszikrahelyes "eróziós malom", illetve a Cd-CdO előállítására alkalmazott korongelektrodos 14. szikrahelyes 117 kg/nap teljesítményű készülék. Ez az eljárás mód nagymértékben megkönnyítette a lugos akkumulátorok lemezeinek por alapanyag gyártását.

Az eróziós malom alkalmazásával [14] lehetővé vált, zömmel 1 μ m alatti aluminium szemcsék előállítása, ezt a Kőbányai Könnyűfémmű szakembereivel együttműködve valósították meg.

A készülék nagyfrekvenciás impulzusokat előállító táp-

egység felhasználásával működött, a granulátum alakja nagymértékben befolyásolta a keletkezett fémport morfológiáját. Az így előállított fémport fémalkilek és alkoholátok előállítására jó termelési eredményekkel lehetett alkalmazni. Ebből az alapállásból született meg ezen fémport ipari honosításának gondolata, úgy vélem morfológiai adottságánál fogva megfelelő fedő emulgeátorral védve, alkalmas gázbeton duzzasztására, illetve magas hőmérsékleten spinell kötés kialakítására, magnezit-ipari célra.

Egyben a két aluminiumpigment sajátosság feltárása alapján eljutottunk a magyar aluminiumpigment gyártáshoz. A munkacsoport és a gyártó cég között kialakult együttműködés eredményeképpen megszületett az aluminiumpigment méret szerinti szétválasztására alkalmas szedimentáló osztályozó ülepítő üzemi készülék, valamint eljárást dolgoztunk ki az aluminiumpigment vastalanítására, mely szennyezés nagymértékben rontja a pigment sajátosságait.

A laboratóriumunkban nyert fémporok felhasználási lehetőségei

1. Fémszinterek, katalizátorok

Amennyiben a fém porlasztását vákuumban vagy inert atmoszférában végezzük, igen aktiv, monodiszperz fémport nyerünk, amelyeket katalizátorként alkalmazhatunk. Nemesak tiszta fémport állíthatunk elő, hanem vegyes elektródák alkalmazása esetén ötvözetporokat is nyerhetünk. Raney-nikkelt, mint hidráló katalizátort készíthetünk ilyen módon. A monodiszperz fémportból por-

kohászati uton melegén és hidegen vagy elektromos ellenállásfűtéssel melegén szintereket készíthetünk. A katalizátorként vagy katalizátorhordozóként felhasznált fémszinterek számos előnnyel rendelkeznek: jó elektromos és hővezetők, és jó mechanikai tulajdonságaik.

2. Korrozióvédelem [15 - 16]

A kisméretű, homodiszperz fémporokat különböző lakkokba keverve, korrozióvédő bevonatokat készíthetünk.

3. Műanyagba szuszpendálva /mint töltőanyagot/ előnyös tulajdonságú anyagokat készíthetünk. Sugárvédelmi célokra pl. ólomport szuszpendálnak műanyagba.

4. Tüzelőanyagcellák, elektrokémiai alapanyagok

A tüzelőanyagcellák leglényegesebb alkatrészei az elektródák, melyeket porkohászati uton állítanak elő két vagy többféle fémporból, fém-fémoxid porból.

5. Elektronikai célok

Nagyfrekvenciás vasmagok ferrit antennák, magnószalagok készíthetők szuszpendálással, préseléssel.

6. Kémiai hasznosítás

Ezen kisméretű aktív fémporokat előnyösen alkalmazhatjuk számos szerves kémiai reakcióban.

a./ Fémalkilek előállítására, /Al, Zn, és Sn szerves vegyületek/ főleg elektromágneses módszerrel készített fémport használtak így pl. Al-trietil, Zn-dietil.

b./ Wurtz jellegű reakció [17]

Számos nem alkáli fémre sikerült kiterjesztenünk a reakciót.

A Zn, Sn, Cd, Mg, stb. fémeket mágneses, eróziós úton nyert fémporból is sikerült előállítanunk.

c./ Alkoholátok előállítása [14]

Ezen kísérletek eredményeként sikerült 16 olyan vegyületet előállítani, ahol szemben az eddigi irodalmi utalásokkal, fémalkoholátokat nem indirekt úton fémcserével, hanem direkt nehezebb fémek felhasználásával, így pl. aluminium izopropilátot.

Főleg eróziós úton termelt fémporokat alkalmaztak.

d./ Grignard vegyületek [18]

Eróziós módszerrel nagyipari felhasználásra alkalmas eljárást dolgozott ki Szakál P. amely folyamatos Grignard vegyület termelést tesz lehetővé. A klasszikus előállítási mód nehézségeit leküzdve sikerült kiküszöbölni a különböző zavaró tényezőket, viznyomok, oxigén, peroxid, stb. a reakcióidő lerövidül, az egységnyi időre eső termelés magasabb lesz és így az eljárástechnika folyamatossá válik.

e./ Reformatszkij szintézis [19 - 20]

A várt eredményeknek megfelelően sikerült a szintézist más fémekre is kiterjeszteni, így pl. Mg-ra és Cd-ra. A felhasznált oxovegyületek sorának szisztematikus megválasztásával e módszer alkalmazásával sikerült olyan β hidroxi-karbonsav-észtereket előállítanunk, amellyel az irodalmazás során nem találkozunk.

A fémporok szerves kémiai reakcióiban történő felhasználása esetén a fémpor előállítását a reakció természetétől függően a következő módon végezhetjük el.

1. Ha a kiindulási reakció komponens az erózió körülményei között nem szenved változást, a reakció partner gőzében végezhetjük a fémpor előállítását.
2. Amikor a kiindulási reakció komponens magas forrponthu, akkor egy viszonylag alacsony forráspontu, a reakció szempontjából közömbös oldószerben oldjuk, így végezzük a fémpor előállítást.
3. Abban az esetben, ha a reakciópartner a szikrázás körülményei között átalakulást szenved, akkor oldószerbe átmosva külön végezzük a fémpor előállítást.



FÉMFORGÁCSTERMELÉS PETRÓLEUMBAN ÉS VÍZBEN
(Me)^{*} NYOMANI Mennyiségben.

PETROLEUM

H₂O

PETROLEUM

Kat Me	Inert Me	Pb	Sn	Zn	Pb	Sn	Zn	Li	Na	K	Ca	Sr	Ba
--------	----------	----	----	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----

Ni	Ni / Al	Ni / Pb	Ni / Sn	Ni / Zn	Pb / Pb(OH) ₂	Sn / Sn(OH) ₂	Zn / Zn(OH) ₂	Ni / Li	Ni / Na	Ni / K	Ni / Ca	Ni / Sr	Ni / Ba
Fe	Fe / Al	Fe / Pb	Fe / Sn	Fe / Zn	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Li	Fe / Na	Fe / K	Fe / Ca	Fe / Sr	Fe / Ba
Cu	Cu / Al	Cu / Pb	Cu / Sn	Cu / Zn	Cu / Cu(OH) ₂	Cu / Cu(OH) ₂	Cu / Cu(OH) ₂	Cu / Li	Cu / Na	Cu / K	Cu / Ca	Cu / Sr	Cu / Ba
Co	Co / Al	Co / Pb	Co / Sn	Co / Zn	Pb / Pb(OH) ₂	Sn / Sn(OH) ₂	Zn / Zn(OH) ₂	Co / Li	Co / Na	Co / K	Co / Ca	Co / Sr	Co / Ba

1.

2.

3.

4.

Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni (Pb) ⁺	Ni (Sn) ⁺	Ni (Zn) ⁺	Ni (Li) ⁺	Ni (Na) ⁺	Ni (K) ⁺	Ni	Ni	Ni
Al / Al(OH) ₃	Pb / Pb(OH) ₂	Sn / Sn(OH) ₂	Zn / Zn(OH) ₂								Ca / Ca(OH) ₂	Sr / Sr(OH) ₂	Ba / Ba(OH) ₂
Fe	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂	Fe / Fe(OH) ₂
Al / Al(OH) ₃	Pb / Pb(OH) ₂	Sn / Sn(OH) ₂	Zn / Zn(OH) ₂		(Pb) ⁺	(Sn) ⁺	(Zn) ⁺	(Li) ⁺	(Na) ⁺	(K) ⁺	Ca / Ca(OH) ₂	Sr / Sr(OH) ₂	Ba / Ba(OH) ₂
Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu (Pb) ⁺	Cu (Sn) ⁺	Cu (Zn) ⁺	Cu (Li) ⁺	Cu (Na) ⁺	Cu (K) ⁺	Cu	Cu	Cu
Al / Al(OH) ₃	Pb / Pb(OH) ₂	Sn / Sn(OH) ₂	Zn / Zn(OH) ₂								Ca / Ca(OH) ₂	Sr / Sr(OH) ₂	Ba / Ba(OH) ₂
Co	Co	Co	Co	Co	Co (Pb) ⁺	Co (Sn) ⁺	Co (Zn) ⁺	Co (Li) ⁺	Co (Na) ⁺	Co (K) ⁺	Co	Co	Co
Al / Al(OH) ₃	Pb / Pb(OH) ₂	Sn / Sn(OH) ₂	Zn / Zn(OH) ₂								Ca / Ca(OH) ₂	Sr / Sr(OH) ₂	Ba / Ba(OH) ₂

NaOH

Ni	Ni (Al) ⁺	Ni (Pb) ⁺	Ni (Sn) ⁺	Ni (Zn) ⁺
Fe	Fe (Al) ⁺	Fe (Pb) ⁺	Fe (Sn) ⁺	Fe (Zn) ⁺
Cu	Cu (Al) ⁺	Cu (Pb) ⁺	Cu (Sn) ⁺	Cu (Zn) ⁺
Co	Co (Al) ⁺	Co (Pb) ⁺	Co (Sn) ⁺	Co (Zn) ⁺

PETROLEUM

	Li	Na	K	Ca	Sr	Ba
Pt	Pt / Li	Pt / Na	Pt / K	Pt / Ca	Pt / Sr	Pt / Ba
Ag	Ag / Li	Ag / Na	Ag / K	Ag / Ca	Ag / Sr	Ag / Ba
Be	Be / Li	Be / Na	Be / K	Be / Ca	Be / Sr	Be / Ba
Mo	Mo / Li	Mo / Na	Mo / K	Mo / Ca	Mo / Sr	Mo / Ba

5.

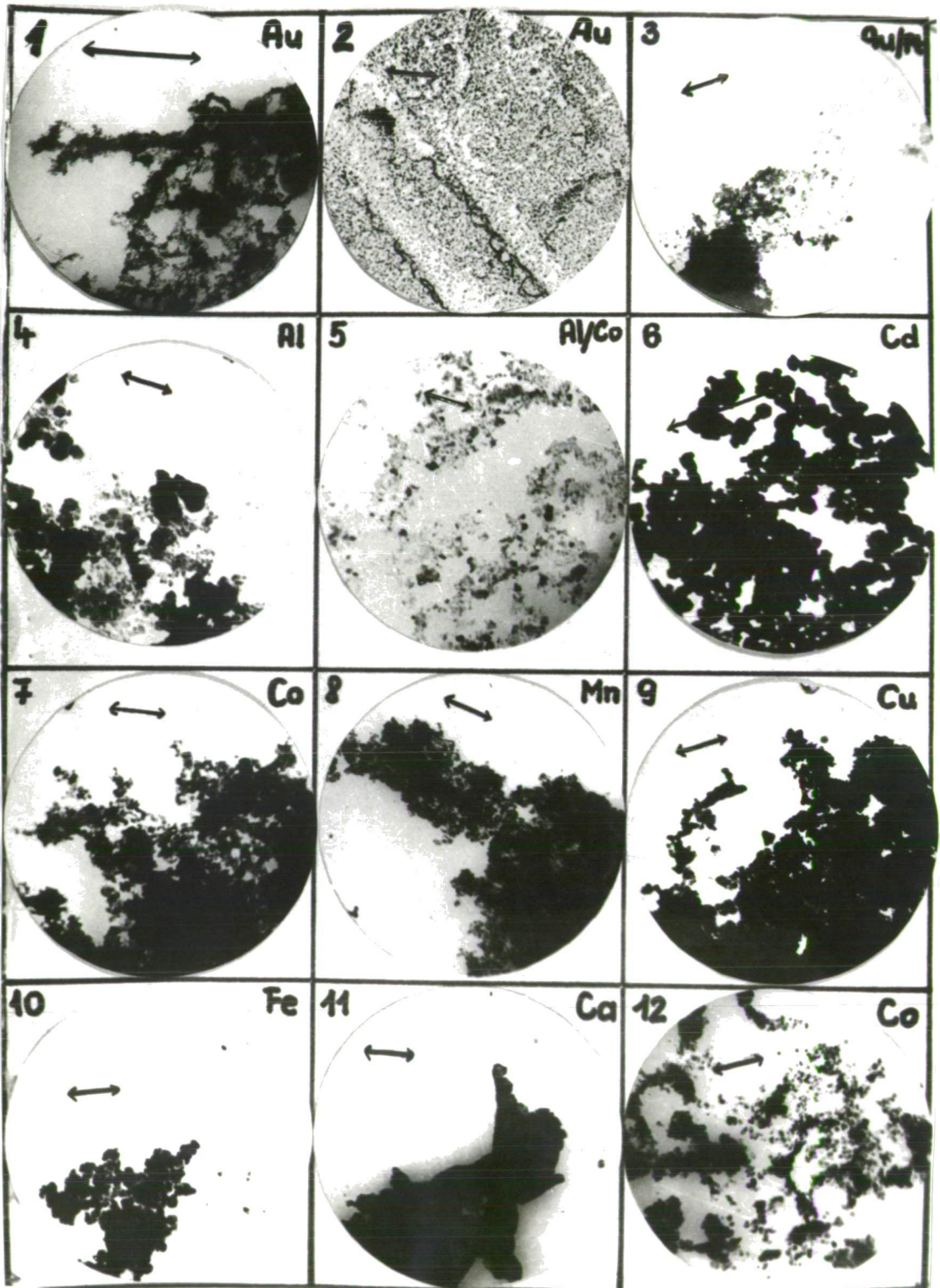
6.

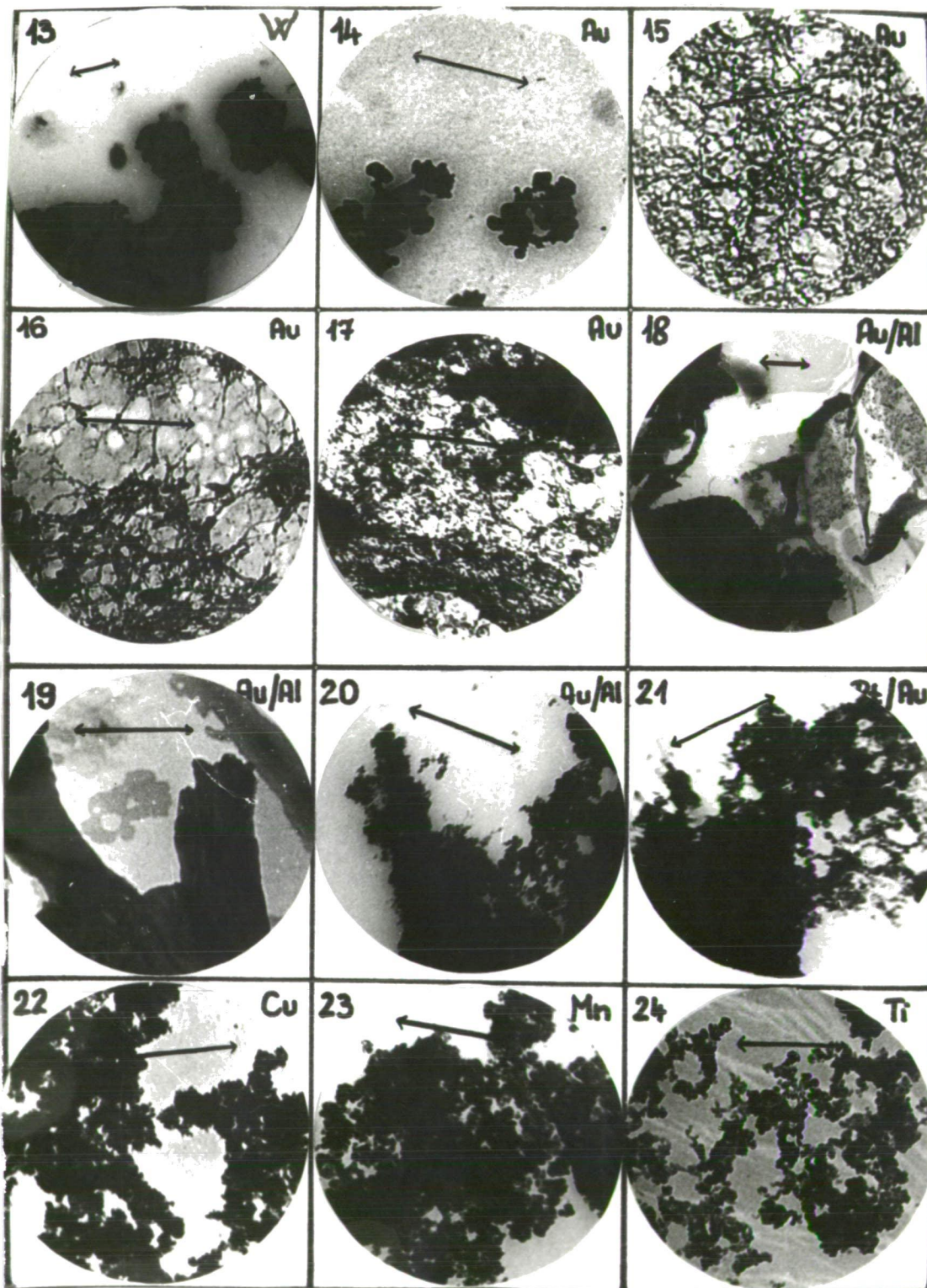
H₂O

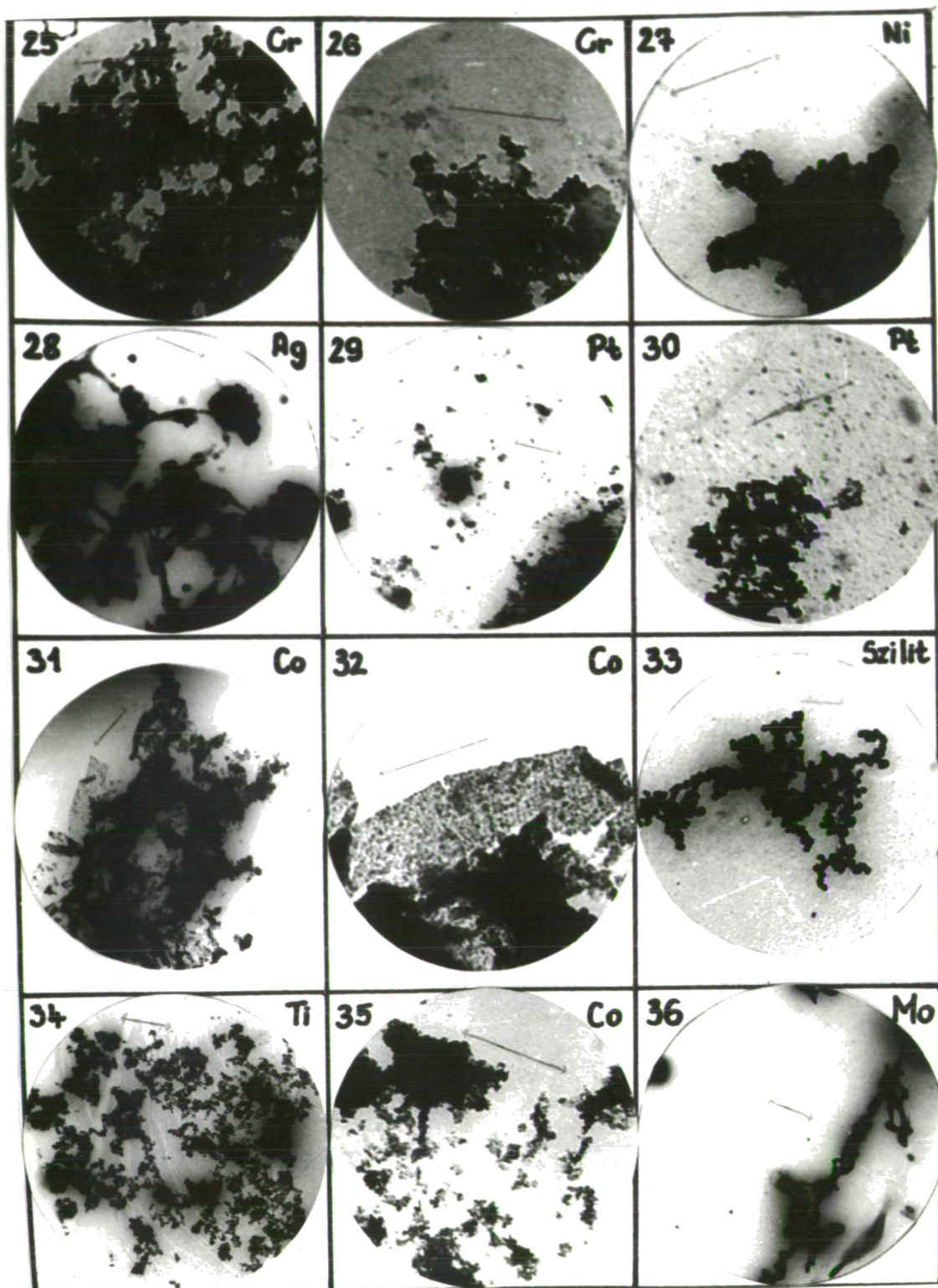
H₂O

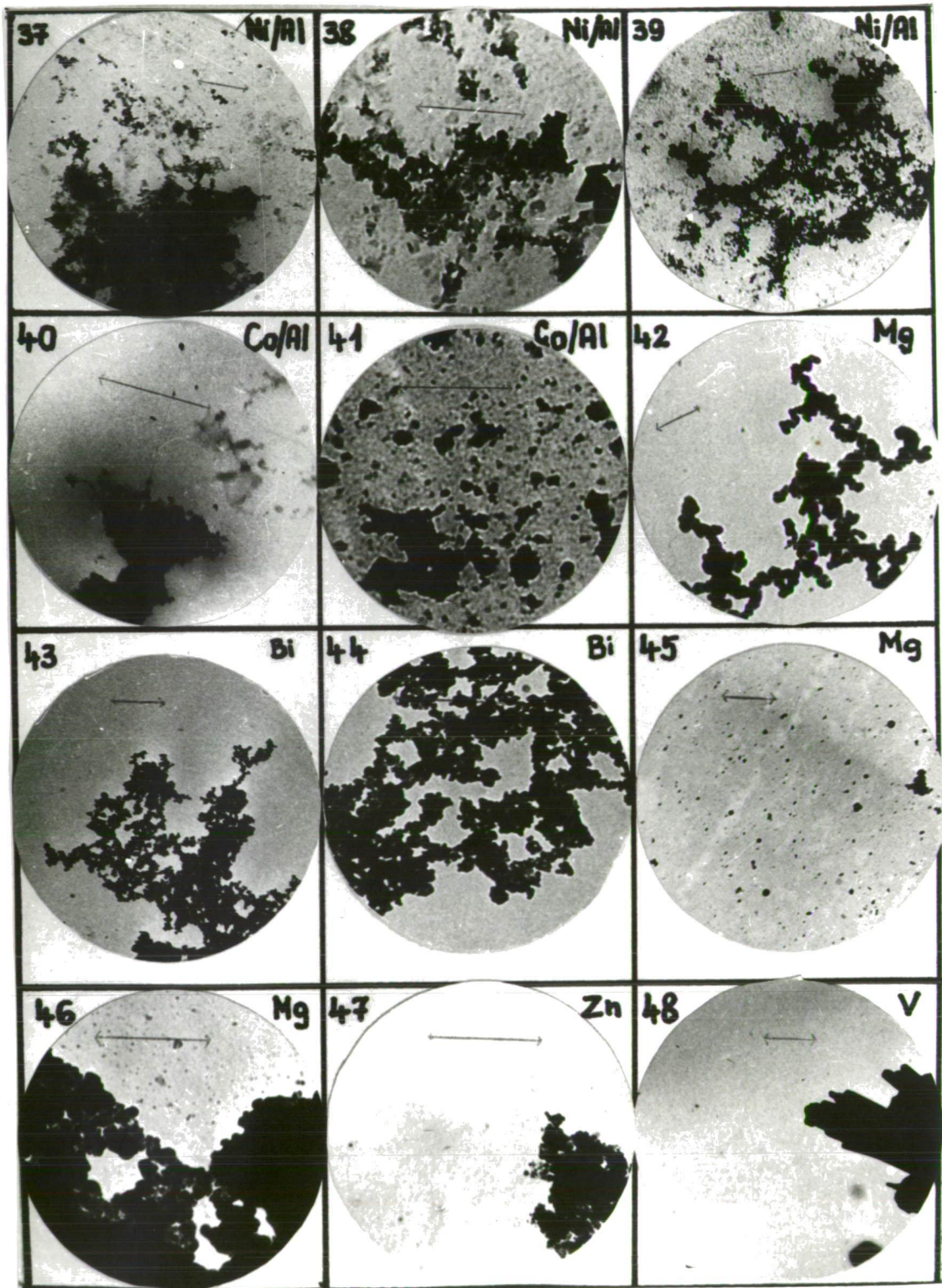
Pt	Pt (Li) ⁺	Pt (Na) ⁺	Pt (K) ⁺	Pt	Pt	Pt
Ag	Ag (Li) ⁺	Ag (Na) ⁺	Ag (K) ⁺	Ag	Ag	Ag
Be	Be (Li) ⁺	Be (Na) ⁺	Be (K) ⁺	Be	Be	Be
Mo	Mo (Li) ⁺	Mo (Na) ⁺	Mo (K) ⁺	Mo	Mo	Mo

FÉMFORGÁSTERMELEK PETROLEUMBAN ÉS VÍZBEN
(Me)⁺ NYOMÁNY MEGNÖVEKEDÉS.









1.1. Aktív fémporokat előállító módszerek [21]

1.1.1. Néhány klasszikus fémpor előállítási módszer

Ezek az eljárások többnyire kémiai reakción alapulnak.

A fémporok nem mindig tárolhatók, kezelhetők az adott reakcióknak megfelelően. Szakaszos folyamatokban állítják elő, és szinte nem lehet megvalósítani az oxidmentességet.

1./ Fém-oxidok, fém-hidroxidok hidrogénáramban alacsony hőmérsékleten lefolytatott kémiai reakciójával. Így állítottak elő: Fe, Bi, Ni, Pb és Cu porokat, melyek természetesen pirofórosak voltak.

2./ Fém-oxidok szén-monoxiddal történő redukciójával Fe és Cu port állítottak elő.

3./ Szerves savak sóinak termikus bontásával szintén pirofóros fémpor állítható elő, pl. Fe por vas-oxalátból.

4./ Fémorganikus vegyületek termikus kezelésével pirofóros fémport kapunk. /Pl. pirofóros vas keletkezik Fe/CO/₅-ből, ha hidrogén vagy nitrogén áramban 200 °C-on elbontjuk./

5./ Megfelelő fémamalgámokból a Hg elpárologtatásával finom fémpor nyerhető.

6./ Átmeneti fémek fém Na-mal történő redukciójával a fenti tulajdonságu fémporokat kapjuk.

7./ Hidridek megfelelő mértékű oxidációjával szintén pirofóros fémpor keletkezik.

8./ Ivkisülést létesítve vékony elektródok között hidrogén atmoszférában az elektródok elporladnak, és a keletkezett fém pirofóros lesz.

9./ Furfurol, furfuril-alkohol, metil-etilalkoholgőzben 573 K körüli hőmérsékleten /Zn, Pb, Sn, Cd oxidokat pirofóros fémre lehet redukálni, melyet Mészáros L. valósított meg. [22]

1.1.2. Aktiv fémporok előállítása fémsók redukciójával

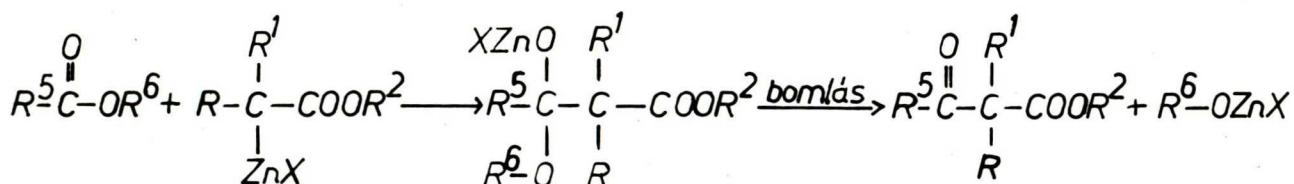
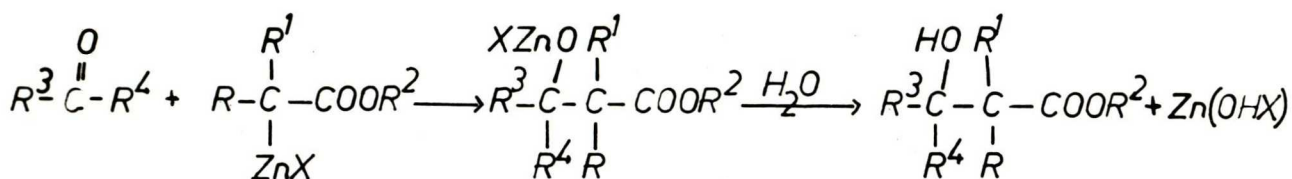
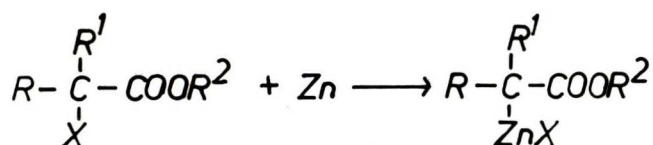
[23 - 28]

Az 1970-es évek kutatási eredményeinek alapján ismertté vált, hogy fémsóknak éteres vagy szénhidrogénos közegben alkálifémekkel végzett redukciójával igen reaktív fémporokat nyerhetünk. A redukció körülményei akkor a legideálisabbak, ha olyan oldószert használunk, amelynek forráspontja magasabb az alkálifém olvadáspontjánál. A redukciót általában argon-atmoszférában hajtják végre. A folyamat a legtöbb esetben exoterm és néhány órán belül teljessé válik. Eredményeként finom polikristályos összetételű fém keletkezik. Teljesen vízmentes körülmények között dolgoznak. Az oldószer, a fémsó és az alkálifém keverékét melegítik az alkálifém olvadáspontjáig. A legtöbb esetben káliumot és nátriumot használnak redukáló ágensként. A só anionja nagymértékben befolyásolja a keletkezett fém aktivitását. Redukálendő sóként általában fémkloridokat alkalmaznak. Sok esetben maga az oldószer is meghatározza a keletkezett fém aktivitását, Initiáló ágensként alkálifém sókat alkalmaznak. A keletkező fémporokkal nagy reaktivitásuk folytán fokozott figyelemmel kell dolgozni. Problémát jelent a reakció közben tartása a folyamat igen erős exoterm volta miatt.

Az ily módon nyert aktiv oinkport Reformatszki szintézisnél felhasználva az átalakulás mértéke a hagyományos eljárás-hoz viszonyítva mintegy 20 %-os növekedést okozott.

1.2. A Reformatszkij reakció általános jellemzése [29]

A Reformatszkij reakció α -halogén-karbonsav észtereknek aldehiddel és ketonnal való reakciója cink jelenlétében β -hidroxi-karbonsav észterré, valamint karbonsav-észterrel β -keto-karbonsav-észterré. Tágabb értelemben a Reformatszkij reakcióhoz sorolhatók az α -halogén-nitrileknek, α -halogén-karbonsav-amidoknak és α -halogén-ketonoknak a reakciói karbonil vegyületekkel cink jelenlétében. [30]



R = alkil, aril, H
 R^1 = alkil, H
 R^2 = alkil
 R^3 = alkil, aril, H

R^4 = alkil, aril, H
 R^5 = alkil, aril, H
 R^6 = alkil
 X = Cl, Br, J

A szokásos Reformatszkij reakciókat α -bróm-karbonsav-észterekkel vezetik, az olcsóbb α -klór-karbonsav-észterrel

kisebb a termelés, az α -jód-karbonsav-észterrel viszont igen nehezen megy végbe a folyamat. Amikor a klór atom secunder vagy terciér szénatomon van, akkor az észter sokkal aktivabb, mint ha a primer szénatomon foglal helyet. Br-észter esetén mindhárom típus egyformán aktiv. Az eljárások előnye, hogy a fémorganikus vegyület izolációja szükségtelen, mert az a reakcióelegyben jelen levő karbonil vegyülettel azonnal reakcióba lép.

A folyamat egy új C-C kötés kialakulását eredményezi. Egy-mást követő vagy szimultán lejátszódó dehidratáció telítetlen karbonsav-észterhez vezet. A szintézist sok fontos természetes anyag felépítésénél használják fel, így pl. fitol /természetes polién/ és A-vitamin előállításánál.

1.2.1. A Reformatszkij reakció sebességét meghatározó C-Me kötés kialakulásának mechanizmusa

Az α -halogén-karbonsav-észter és a cink reakciójával kialakuló cink-organikus kötések, Lewis savak jelenlétében már lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten is elégséges sebességgel alakulnak ki. A zavaró mellékreakciók pl. a Wurtz-jellegű nagymértékben viasszaszorulnak, mivel a képződés aktiválási energiája a Lewis savak hatására csökken és a létrejövő kötések stabilisak lesznek. A szén-fém kötés képződését részletesen úgy lehet elképzelni, hogy az α -halogén-karbonsav-észter molekulák a fém felületi oxidrétegen keresztül a fémrácshoz diffundálnak és azokon a rácshelyeken, ahol a felületi potenciál a legnagyobb, megkötődnek, majd a kémiai kötés létrejötte után megindul a termék kifelé irányuló diffúziója. Vastag oxidréteg esetén a fémorganikus vegyület diffúziója az egész folyamat sebességének meghatározója is lehet. A fémfelületről eldiffundáló cink-organikus vegyület nagymértékű aktivitása következtében nemcsak a kívánt oxovegyülettel lép reakcióba, hanem előfordul, hogy káros melléktermékek is keletkeznek.

A reakciómechanizmus értelmében tehát a következő tényezőktől függ a C-Me kötés képződése:

- 1./ Az α -halogén-karbonsav-észter és az organikus munkafolyadék diffúziósebességének viszonya.
- 2./ Az organikus munkafolyadék elektronfelvételi hajlama, savassága az α -halogén-karbonsav-észterrel szemben.

3./ A reakciótermékek oldhatósága, diffúziója a fém felületéről.

1.3. Mellékreakciók [30]

A szintézis során különböző mellékreakciók játszódhatnak le, s ezek nagymértékben rontják a folyamat hatásfokát, megnehezítik a kívánt végtermék izolálását. Általában a következő típusú mellékreakciók várhatók.

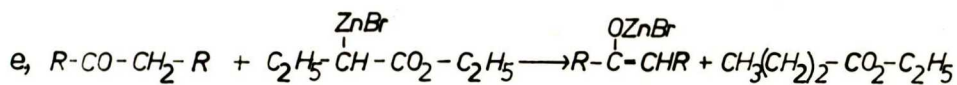
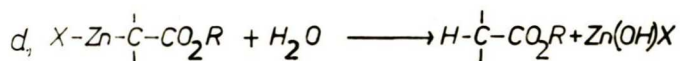
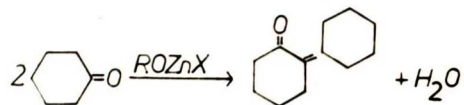
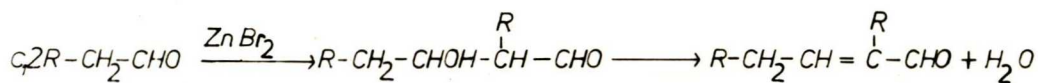
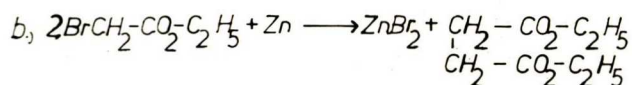
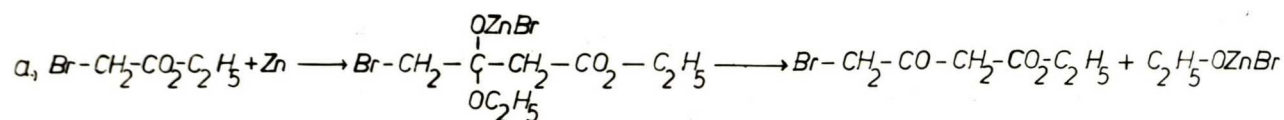
a/ A közti fémorganikus vegyület addicionálódhat az α -haloészter karbonil csoportjára. Kimutatták, hogy cink és az etil-brómacetát reagál és γ -brómacetátot ad. Mivel az aldehid és keton karbonil csoportjának reaktivitása nagyobb mint az észter csoporté, ezért aldehid és keton jelenlétében ez a mellékreakció visszaszorul.

b/ Wurtz jellegű reakció eredményeként borostyánkősav-etilészter keletkezik.

c/ Alifás aldehid, alifás vagy aliciklusos keton reakciója esetén aldol-kondenzáció játszódhat le cinksó hatására.

d/ Az aldol termék dehidratációjából származó vízzel a fémorganikus vegyület reakcióba lép és lebomlik.

e/ A fémorganikus vegyület enolizációt indukálhat. [31]
A bróm-cink-enolát egymást követő hidrolízise az eredeti ketont szolgáltatja. A kezdeti termékek nagy mennyiségben való megjelenése erre a reakcióra utal.



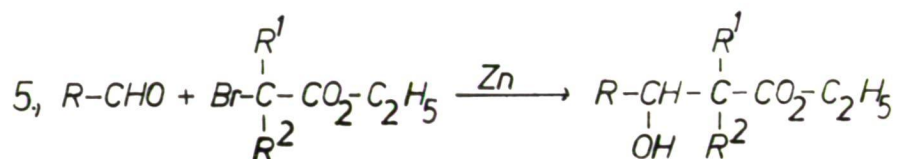
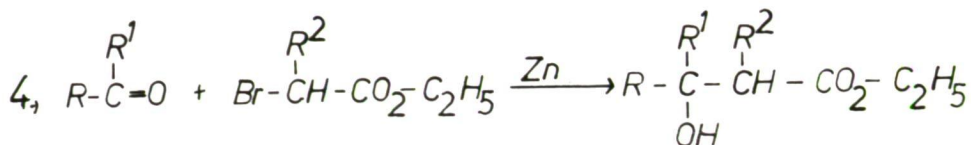
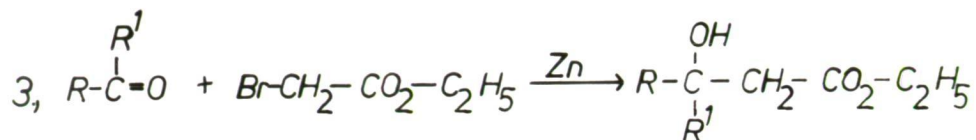
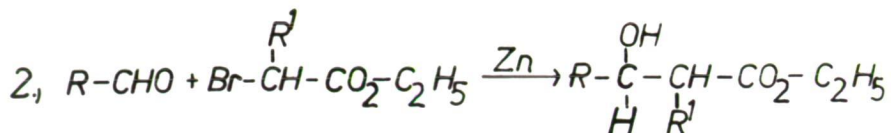
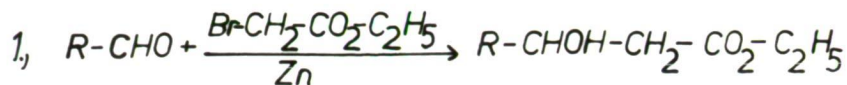
1.4. A Reformatszkij reakciók felhasználása [32]

A Reformatszkij szintézist nem csak β -hidroxi telített és telítetlen észterek és savak előállítására használhatjuk, hanem értékes eljárás szénlánc hosszabbítására is két szénatommal. A lánc α vagy β helyzetben elágaztatható a reaktánsok megfelelő megválasztásával a kívánt termék nyerhető. Lehetséges az is, hogy a szénlánc hosszabbítást megismételjük.

- 1./ Szénlánc hosszabbítása láncelágazás nélkül
- 2./ Szénlánc hosszabbítás α szénatomon történő elágaztatással.
- 3./ A láncot a β -szénatomon ágaztatjuk el, az észtercsoport átalakítható ketoncsoportra.
- 4./ Szénlánc hosszabbítás α , β szénatomon történő elágaztatással.
- 5./ Szénlánc hosszabbítás kétszeres elágaztatással az α szénatomon.

A reakcióknak ezen öt típusával egyenes láncu elágazó hidroxieszterek és savak állíthatók elő.

Bizonyos savak, pl. fahójsav előállításánál a Perkin és Knoevenagel kondenzáció alkalmasabb módszer, mint a Reformatszkij szintézis. Olyan telítetlen savak előállítására, amelyek az α - β és a β szénatomon tartalmaznak elágazást egyedül a Reformatszkij módszer alkalmazható.



1.5. A klasszikus eljárás során alkalmazott kísérleti körülmények [32]

A Reformatszkij reakció legkorábban alkalmazott kivitelezési módja [33] amikor az α -haloésztert, a karbonil vegyületet és a cinkport szobahőmérsékleten összekeverik, majd hűtik, hogy a kezdeti reakciót, amely jelentős hőmérsékletemelkedést okoz /273-393 K/ szabályozzák. A keveréket különböző ideig /két naptól 3 hónapig/ állni hagyják. A végső két-három órás melegítés 333-343 K után, hig savval elbontják a terméket. Az észtert elkülönítik

folyadék extrakcióval, majd szárítják, vákuumban desztillálják.

Jobb keverési és hőmérséklet ellenőrzést biztosíthatunk valamilyen oldószer alkalmazásával. Igen lényeges, hogy a cink felülete a reakció alatt hozzáférhető legyen, gátló tényezőként hathat ugyanis, ha az olajos végtermék befedí a fémre. Az oldat forrpontra történő melegítésével a reakció gyorsabban végbemegy /fél órától három óráig/. Az alkalmazott oldószerek: etiléter, butiléter, benzol, toluol, xilol. Benzol és toluol egyenlő arányú keverékét alkalmazva oldószerként, /reflux 363-378 K/ különösen ke-
ton, mint karbonil vegyület alkalmazásakor előnyös [34].
Ujabban dioxánt és tetrahydro-furánt is alkalmaznak oldó-
szerként. Az oldószert a karbonil vegyület forrponinjának megfelelően kell megválasztani. A reagenseknek /haloész-
ter, karbonil vegyület/ száraznak kell lennie, a reakciót levegőtől és nedvességtől védeni kell. A szigoruan vizmen-
tes körülmények betartása nemcsak a termelést fokozza, de azt is biztosítja, hogy a reakció azonnal meginduljon.
A reakció indításánál felmerülő problémákat többféleké-
pen szüntethetjük meg; néhány jódkristály, analgámozott cink és metil-magnézium-jodid hozzáadásával. Ezeknek az iniciáló anyagoknak szintén tisztának és vízmentesnek kell lennie. Etil-aceto-acetát rézkomplexét lehet katalizátor-
ként felhasználni. Amikor a reakció már megindult, igen exoterm, ezért a reakciókomponenseknek csak egy részét

adagoljuk be induláskor a rendszerbe a többi fokozatosan kis részletekben.

1.6. A kísérleti körülmények módosítása a Reformatszkij reakcióknál

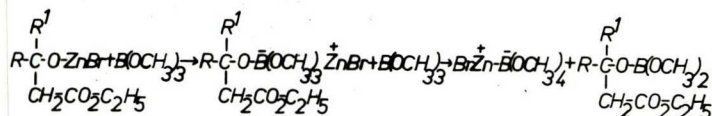
1.6.1. TMB alkalmazása [35]

A Reformatszkij reakciót normál körülmények között refluxálási hőmérsékleten benzolban vagy benzol-éter keverékben hajtják végre. Ezt a módszert alkalmazva a termelés 25-65 % között változik. Az alacsony termelés oka a kiinduló anyagnak mint bázisnak katalizált mellékreakciója, ez különösen nagy a magasabb hőmérsékleten lejátszatott reakcióknál. Ujabban a Reformatszkij reakciókat szobahőmérsékleten trimetil-borát /TMB/ jelenlétében végzik. A TMB enyhén savas közeget teremt a reakció lefolytatására, neutralizálja a bázikus alkoxi terméket. A TMB hatását acetaldehid és etil-brómacetát reakciójánál vizsgálták részletesen az oldószert és a hőmérsékletet változtatva. TMB és benzol keverék használatakor 248 K-en a reakció sikertelen volt, azonban TMB és THF esetén 2 óra alatt 298 K-en az átalakulás 96 %-osnak adódott.

A reakció mechanizmusa a következő:

A TMB a cink-alkoxidot neutralizálja és egy tetra-alkil-borát só képződik, ez nem izolálható, mert TMB-vel cink-sót és egy trimetil-boron észtert képez, amelynek a hid-

rolizise szolgáltatja a β -hidroxi-észtert.



Ez a módszer akkor a leghatásosabb, amikor az aldolkondenzáció lényegesen befolyásolja a termelést. A termelés emelkedése TMB jelenlétében néhány példán a következő: butilaldehiddel 80 %-ról 95 %-ra, benzaldehiddel 84 %-ról 95 %-ra, cinklohexanonnal 80 %-ról 85 %-ra.

1.6.2. Cink-kolonna alkalmazása [36]

Ujabb reakciókörülményt teremt a cink-kolonna alkalmazása, mert folyamatos reakciót lehet vele megvalósítani. Oldószerként benzolt alkalmaztak, a kolonnát a benzol reflux hőmérsékletéig fűtötték, s a reakciópartnereket a kolonna felső részére adagolták. A módszer kifejlesztését a β -hidroxi-észter nagy mennyiségű előállításai igénye indította el. Az állandó adagolási sebesség lehetővé teszi azt, hogy a kiindulási anyag és a termék minimális

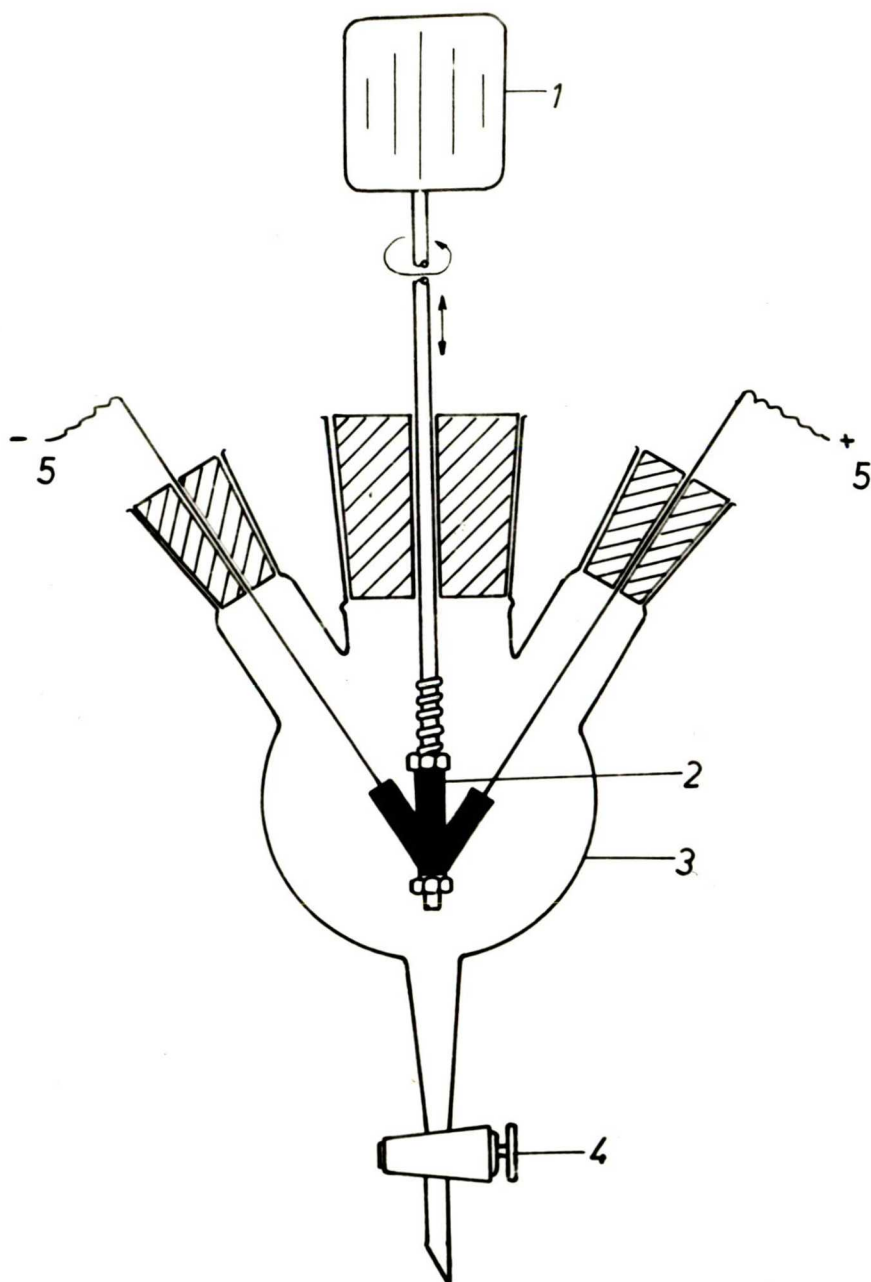
ideig érintkezzék a reakciózónában. Legideálisabbnak a karbonil vegyület és az etil-brómacetát 1:2 arányu keverékét találták.

2. Az optimális paraméterek meghatározására végzett kísér- letek

2.1.1. Laboratóriumi kétszikrahelyes készülék leírása

A laboratóriumi méretű erózió elvén működő fémpor elő-
állító készüléket Mészáros L. és munkatársai fejlesztet-
ték ki több éves kutatómunka eredményeként [37 - 38] .
Kísérleti munkám során alkalmazott kétszikrahelyes beren-
dezés jól bevált az utóbbi években fémorganikus vegyüle-
tek előállítására. /1. ábra/

A készülék üvegből készült, leereszthető csappal ellá-
tott négynyaku osiszolatos lombik. A készülékbe egy spe-
ciális üvegkeverőn kialakított forgó elektród, és ohhez
laza érintkezéssel osatlakozva két álló elektród nyulik.
Az üvegkeverő menetes kiképzésű, így a hengeres kiképzé-
sű forgó elektród két műanyaggyűrű segítségével könnyen
rögzíthető a keverőre. A negyedik osiszolatba visszafolyós
hűtő állítható. A készülékben sorbakapcsolt két szikrahely
állítható elő. A kísérleteknél 220 V hálózati feszültséget
alkalmaztam. A kondenzátor kapacitását 25 μF -tól 100 μF -
ig változtattam. A forgó elektródot laboratóriumi keverő
motorral hajtottam meg /fordulatszám: 1200 fordulat/perc/.



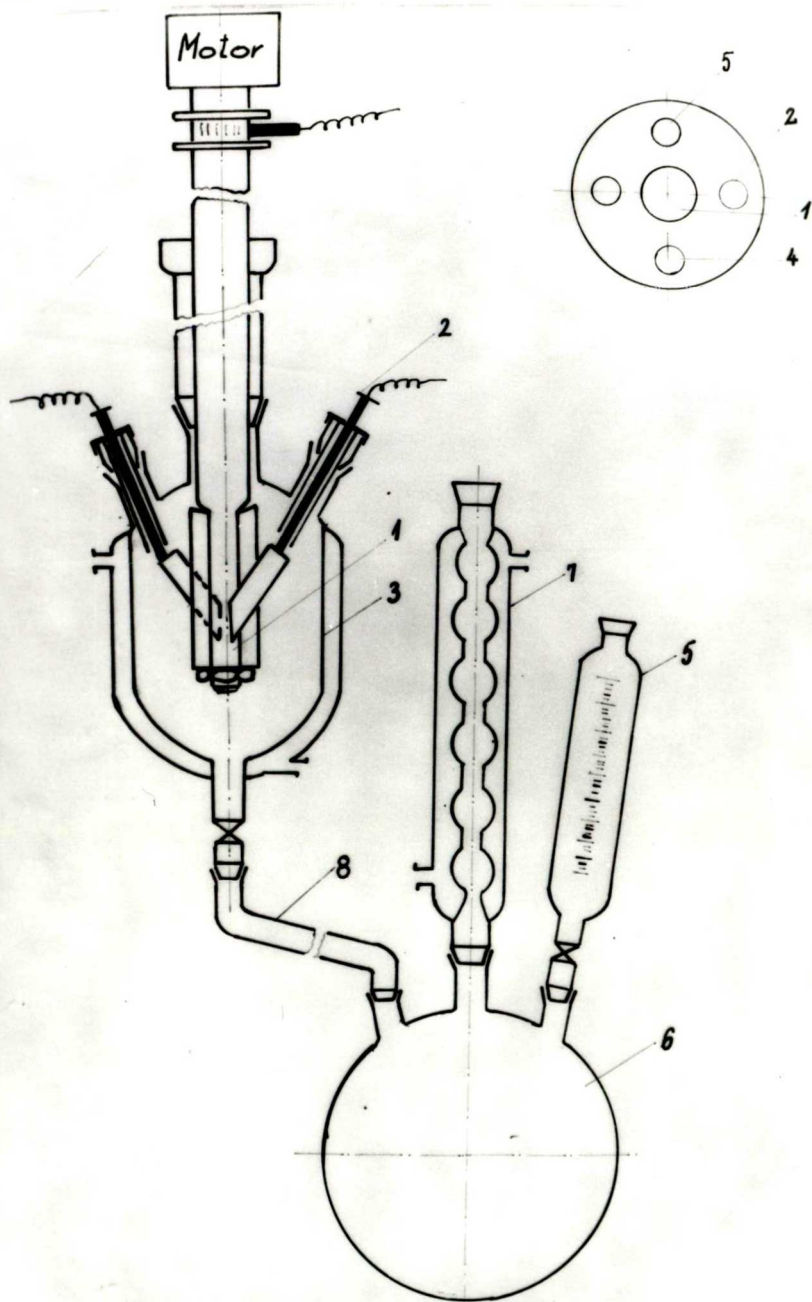
1. ábra. Kétszikrahelyes készülék

2.1.2. Magasabb kísérleti követelmények céljára kifejlesztett eróziós készülékek

Az előzőekben leírt és ábrán bemutatott kétszikrahelyes készüléket Mészáros és munkatársai, laboreszközök céljára továbbfejlesztették. Figyelembe véve a kísérleti körülmények folyamatos változtatásának lehetőségét és a biztonságtechnikai szempontokat.

1./ Forgó elektródos kétszikrahelyes készülék módosított változata.

A fémportermelő rész teljesen megegyezik az előzővel, különbség a kettősfalu edényben van, mely lehetővé teszi a forgácsolás közbeni fűtést vagy hűtést. A fémport termelő részhez oldható átmenettel csatlakoztatható egy háromnyaku lombik, amely a kémiai reakció lefolytatására szolgál. A készüléket célszerűen egy védőházba helyezzük, amelynek célja, hogy a készülékhez csak akkor lehessen hozzányulni, ha az elektródák kisültek. Ez a védőház biztosítja azt is, hogy a forgácsolást megfelelő biztonsággal lehessen végezni.



2. ábra

2./Forgó koronelektrodos, négyszikrahelyes laboratóriumi méretű készülék, amely alkalmas fém és fém/fémoxid porok előállítására

A készülék rajza a 3. ábrán látható. A fémportertermelő egység üvegből vagy teflonból készíthető. A forgó korongelektrod függőleges tengellyel van bevezetve a készülékbe. A tengely célszerűen megfelelő műanyagból /teflon/ készítenendő. A koronghoz műanyag vagy üveg hüvelyen át nyulnak be az álló elektrodok, amelyek a szikragorjesztő körbe vannak kapcsolva. A forgó elektrodhoz szénkefén keresztül történik az áram csatlakoztatás. A készülék térfogata 1000 cm³. A készülék fedőlemeze ugyancsak teflonból készítenendő, az álló elektrodok a fedőlemezen keresztül a következőképpen vannak beépítve.

Az álló elektrodok vezető hüvelyének pereme a fedőlemez kiemelkedő részére illeszkedik, amelyet menetes sapka /zárókupak/ rögzít. Az elektroda és a zárókupak között lévő rugó biztosítja az álló elektroda egyenletes csuszását a koronghoz. A tengely tömitését tömszelencével biztosítjuk, melynek anyaga teflon, vagy azbeszt. A 4 db álló elektroda elhelyezkedése, nem szimmetrikus, hanem csigavonalat követ. Ezen elhelyezéssel biztosítjuk a korong egész felületének egyenletes kopását. A fedőlemez csatlakozása az edényhez karmantyus vagy karimás kötéssel /alsó, felső bilincsel/ történik.

2.2. Az elektromos erózió hatása az oldószerre, a reakciókomponensekre a fémper termelésekor

Az organikus munkafolyadékokban végzett szikraforgácsoláskor krakkolódás miatt szén keletkezik, amely károsan csökkenti a reakcióban részt vevő fémper aktív felületét. A krakktermékek szennyezik a tervezett kémiai reakciókat. A fémper nagyobb fajszulyu a keletkezett elemi szénmél, ezért a nagyobb ülepedési sebesség miatt a fémper kiülepszik és a két rész könnyen olválasztható. A különböző fajszulyu fémek ülepedési sebessége között természetesen szemmel látható a különbség.

A krakkolódás kiküszöbölését figyelembe véve igyekeztünk olyan közeget választani, ahol a káros folyamat minimálisra szorul vissza. Természetesen szemmel kellett tartani az ideális szemcséméret kialakulását is.

A kisülés hatására az α -halogén-karbonsav-észterek fotokémiai bomlása játszódhat le, melynek során ún. "forrógyök" gerjesztett állapotú közti termék keletkezik, s ez előnyösen befolyásolja a C-Me kötés kialakulását.

Másrészt az elektroeróziós eljárás során a szikrakisülés hatására a felszabaduló halogén atom előnyösen hat a fémorganikus vegyület kialakulására.

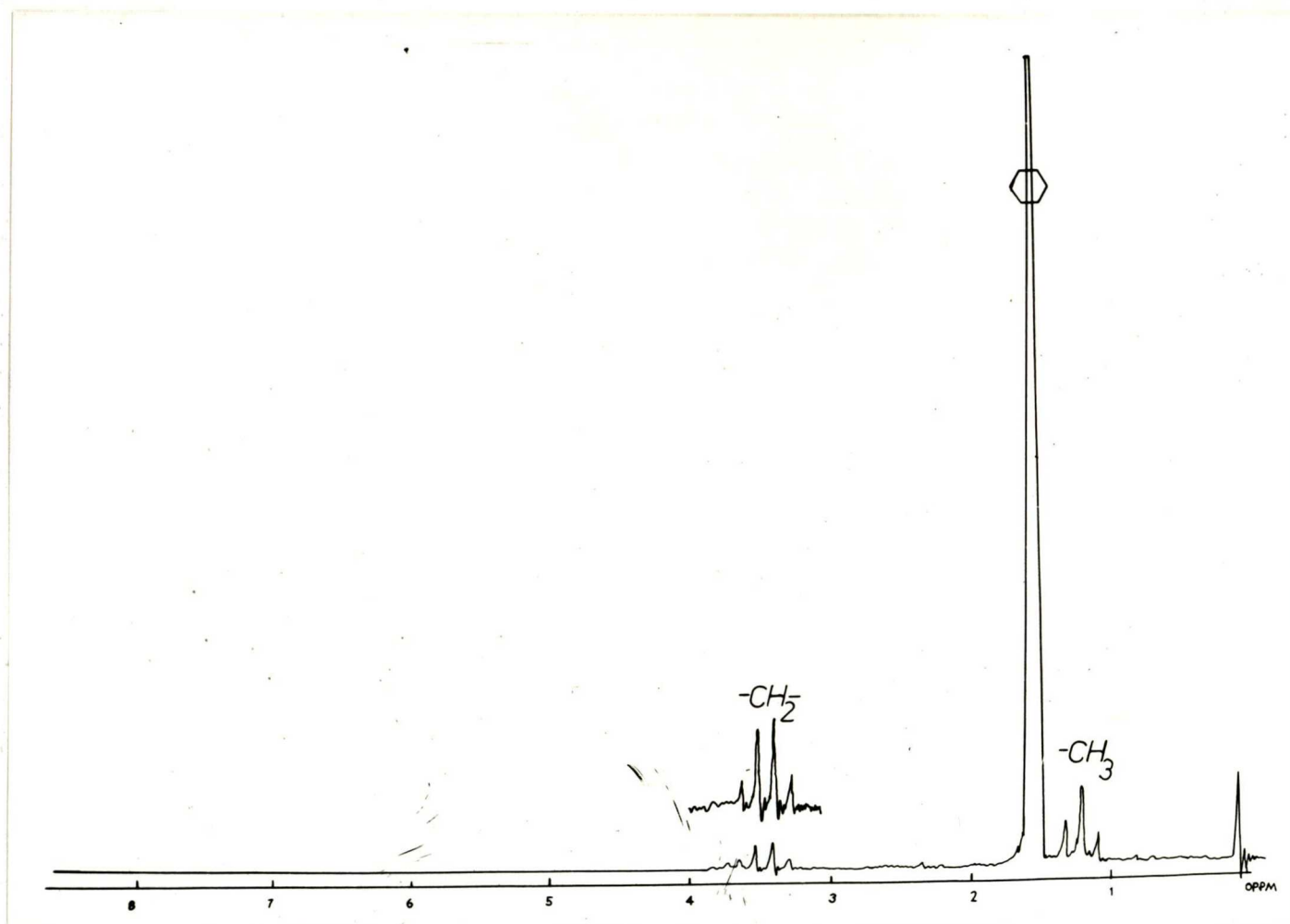
Különböző oldószerekben: tetrahidro-furán, benzol, e-hexán, különböző fémeknél: Zn, Mg, Cd végeztem vizsgálatokat a képződött elemi szén meghatározására, Körbl-féle mikroanalitikai módszerrel. Az egyes fémek forgácsolását különböző oldószerekben azonos ideig 30 s-ig végeztem.

I. Táblázat

Széntartalom mennyisége különböző oldószerekben végezve
Zn, Mg, Cd forgácsolását

Fém	Kond.kap. /μF/	Oldószer	Fémper tömege /g/	C-tartalom /g/
Zn	25	THF	1,5	0,21
	50	"	1,8	0,25
	75	"	1,95	0,33
	100	"	2,05	0,42
Zn	25	c-hexán	1,6	0,34
	75	"	1,75	0,39
Zn	25	benzon	1,55	0,79
	75	"	1,8	1,09
Mg	25	THF	1,6	0,42
	50	"	1,8	0,63
	75	"	1,92	0,70
	100	"	2,1	0,89
Mg	50	c-hexán	1,8	2,74
	50	benzol	1,8	6,19
Cd	25	THF	2,1	0,010
	50	"	2,3	0,014
	75	"	2,5	0,025
	100	"	2,8	0,05
Cd	50	c-hexán	2,2	0,24
	50	benzol	2,3	0,51

A tiszta és a porlasztás utáni folyadékmintákról NMR felvételt készítettünk. Benzol és THF alkalmazása esetén fémalkilek nem keletkeztek. A *c*-hexánban végzett forgácsolásnál az NMR spektrum tanúsága szerint cink-dietil képződött. Tehát ez egy újabb módszer lehet fémalkilek előállítására. [39]



4. ábra. Forgácsolás utáni
c-hexán NMR felvétele

2.3. Az átlagszemcseseméret meghatározása

A reakció gyors és gazdaságos kivitelezésének érdekében, vizsgálatokat végeztem a részecskeseméret meghatározására a kísérleti körülmények függvényében. Az eróziós berendezés elektromos és egyéb paraméterei, valamint a keletkező termék mennyisége ill. minősége közti kapcsolat ez idő szerint csak empirikusan tisztázható. Figyelembe kell vennünk az illető fém elektromos és hővezető képességét, olvadáspontját, forráspontját a közeg hővezető képességét, kielektromos állandóját, az alkalmazott kondenzátorok kapacitását. Az előírt szemcseseméret biztosítása csak előkísérletek végzésével oldható meg. Ennek alapvető oka az, hogy az egyetlen impulzus hatására keletkező fémpor-mennyiség igen sok részecskéből áll. Azonos körülmények között a szemcseseméret függ az impulzus időtartamától, amit viszont a kondenzátor kapacitásával változtathatunk. Ha ismerjük egy impulzus energiáját, akkor a szikraszámból /melyet impulzus számlálóval mérhetünk/ és a termelés mennyiségéből számítható az egy szikra hatására keletkező fémpor mennyisége. Az átlagszemcseseméret meghatározásokat fénymikroszkóp osztott tárgylemezén 800-szeres nagyítás beállításával végeztem. A méréseket minden esetben, háromszor ismételttem és a látómező változtatásával 1000 db részecskét mértem meg.

Az eloszlás heterogén volt, a részecske méret $0,5 \mu\text{m}$ -tól



250 μ m-ig változott. A kisebb kondenzátor kapacitás értékénél lényegesen többször előfordult a nagyobb szemcse. Az átlagméreteket a III. táblázatban 40. oldalon foglaltam össze. A mérési eredményekből azt a következtetést vontam le, hogy azonos kapacitásnál azonos oldószerben az olvadáspont növelésével csökken az átlagszemcseméret. Cink esetében a különböző munkafolyadékokban mért átlagszemcseméret a dielektromos állandó csökkenésével csökken. A magnéziumnál és a kadmiumnál ettől eltérés tapasztalható.

II. Táblázat

A kísérletekhez alkalmazott fémek fizikai állandói

Fém	Op./K/	Fp./K/	fajlagos vez. képesség $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$
Cd	576	1039	$1,58 \cdot 10^5$
Zn	692,4	1179	$2,08 \cdot 10^5$
Mg	923	1373	$2,39 \cdot 10^5$

III. Táblázat

Átlagméret meghatározása Zn, Mg, Cd fémek esetén különböző oldószerekben

Fém neve	Kond.kap. /μF/	Oldószer	Átlagméret /μm/
Zn	25	THF	22,8
	50	"	17,1
	75	"	13,2
	100	"	11,3
Zn	25	benzol	17,3
	50	"	14,7
	75	"	13,0
	100	"	12,1
Zn	25	o-hexán	16,1
	50	"	13,2
	75	"	12,0
	100	"	11,5
Mg	50	THF	10,7
		benzol	13,3
		o-hexán	12,9
Cd	50	THF	18,1
		benzol	11,4
		o-hexán	12,0

2.4. Az eróziós uton termelt fémpor vizsgálata kolloidkémiai szempontból [40]

Az elektromos erózióval előállított fémporok részecskomérete a kolloid mérettartomány felső határába esik, ezért indokolt ezek kolloidkémiai vizsgálata. A rendszerben a részecskék nagy fajlagos felületük következtében nincsenek termodinamikai egyensúlyban, az egyensúly beállása során a részecskék aggregálnak és ülepednek. Az eloszlási állandóságot a részecskék ülepedési sebessége határozza meg.

Eloszlási állandóság:

$$A_e = \frac{1}{V_s} = \frac{9}{2} \frac{\eta}{r^2 \Delta \rho g} \quad \text{ahol:}$$

η folyadék viszkozitás
 $\Delta \rho$ sűrűség különbség
 g : gravitációs állandó

A_e : tehát az az idő, amely alatt a részecske a rendszerben függőleges irányban egy cm utat tesz meg.

Az eloszlási állandóság a részecske méretétől nagymértékben függ: minél kisebbek a részecskék és minél monodisperzebb a rendszer, annál nagyobb az eloszlási állandóság.

A kinetikai állandóságot az aggregatív állandóság szabja meg. Amennyiben ez kicsi, úgy az összeütköző részecskék nagy része összetapad, és durvább másodlagos részecskék keletkeznek.

Az eloszlási állandóságra vonatkozó vizsgálatokat szedimentáció sebességméréssel végeztem el és azt állapítottam meg, hogy a rendszerek heterodiszperzek.

A mérés a rendszer nagyszámu hasonló részeoskéjének vizsgálata alapján történt, a mérési adatok gömb részeoske alakot feltételezve kisebbek voltak, mint a számított érték.

Az eredményeket a IV. táblázatban foglaltam össze.

Ezeket a megállapításokat igazolták a fémpor mintákról készített elektronmikroszkópos felvételek is. Ezek a felvételek kétségbevonhatatlanul igazolták a keletkezés elméletét is, mely szerint a nagyobb fémpor szemcsék a rendszer aggregációja következtében alakultak ki.

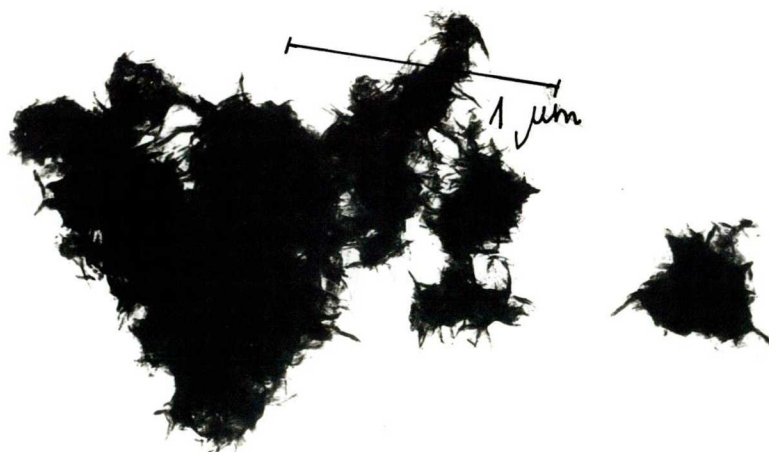
IV. Táblázat

Rendszer	Részeoske sugár / μm /	Viszkozitás oP.	Üledési sebesség cm/sec.	Üledési idő idő/cm sec.
	125	0,86	12,00	0,08
	125- 90	"	8,30	0,12
	90- 70	"	5,50	0,18
50 μF kapa-	70- 50	"	2,70	0,36
citással ter-	50- 40	"	1,92	0,52
melt Zn-por	40- 30	"	1,15	0,86
THF-ben	30- 25	"	0,45	1,05
	25- 20	"	0,72	1,38
	20- 10	"	0,08	12,60
	10-0,5	"	0,008	125,00

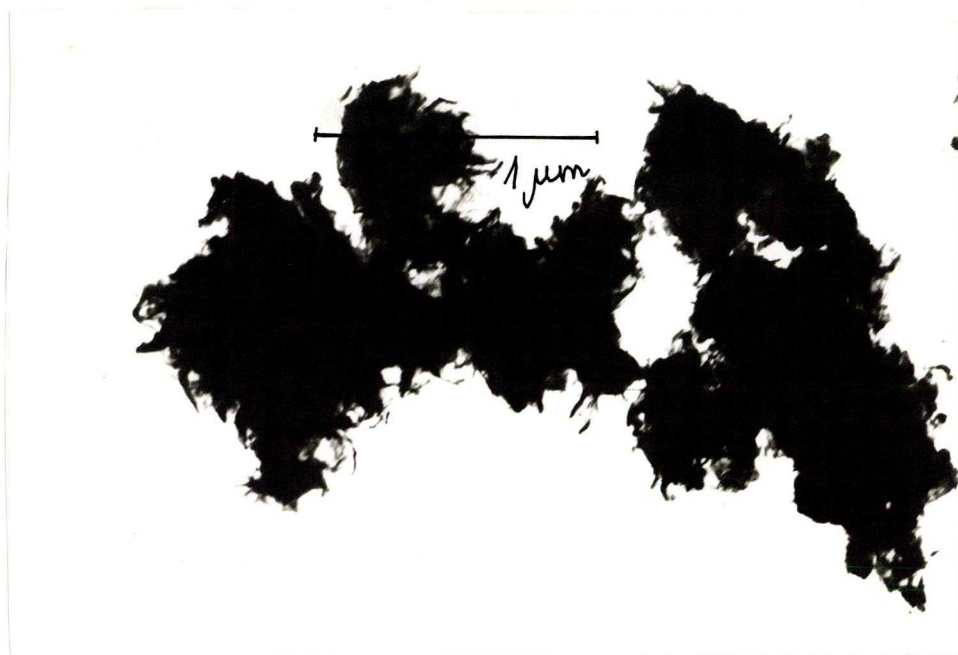
2.5. A termelt fémporok finom szerkezetének tanulmányozása az elektronmikroszkópos felvételek alapján

Amennyiben ugyanarról a fémpermintáról elektronmikroszkópos felvételt is készítünk, kiderül, hogy a szemcsék összetapadásra hajlamosak. Ezek az aggregátumok különböző nagyságúak. A fémporok gyakorlati felhasználásakor tehát az elektronmikroszkópos eredményekből célszerű kiindulni, mert a fémporok fizikai, kémiai tulajdonságait /pl. fajlagos felületét/ az elsődleges szemcseméret és az aggregátumok mérete határozza meg.

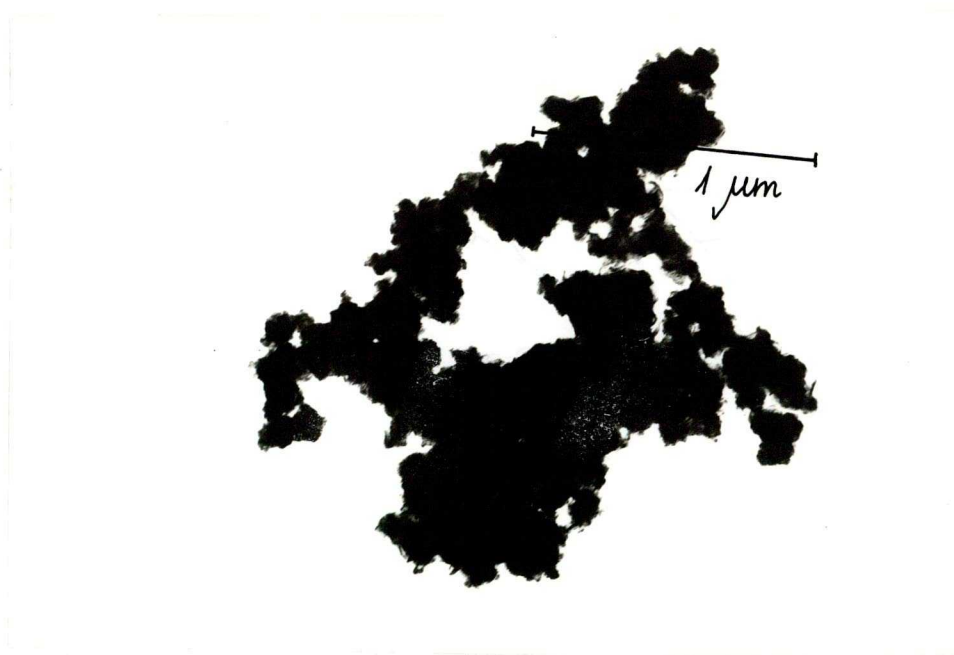
Cinkpor esetén elkészítettük az elektronmikroszkópos felvételeket különböző kondenzátorkapacitásoknál, mégpedig 25, 50, 75 és 100 μF -nál. A felvételeknél a nagyítás 24000-szeres. Magnéziumnál a kapacitásérték 50 μF , a nagyítás pedig 32000-szeres és 60000-szeres.



5. ábra. Zn elektronmikroszkópos felvétele 25 μF kondenzátor kapacitásnál /nagyítás 24000/



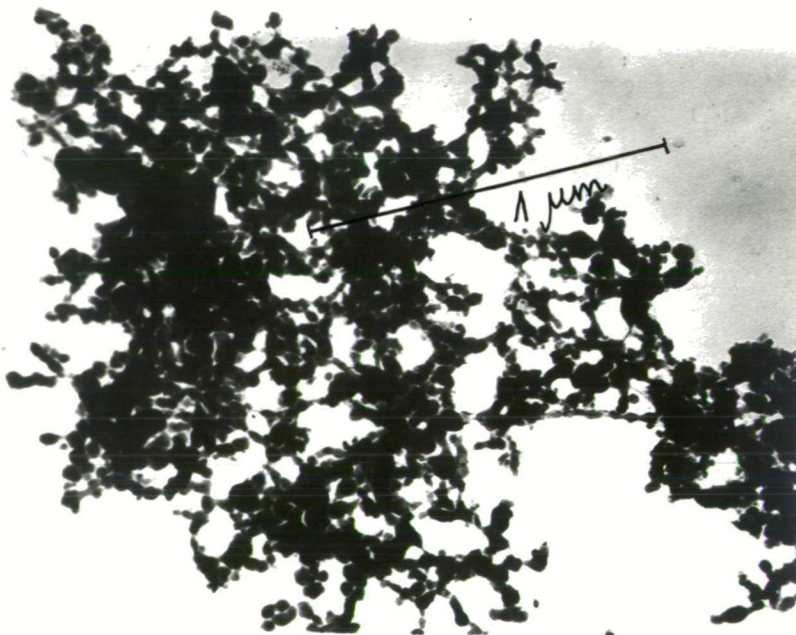
6. ábra. Zn elektronmikroszkópos felvétele 50 μ F kondenzátor kapacitásnál /nagyítás 24000/



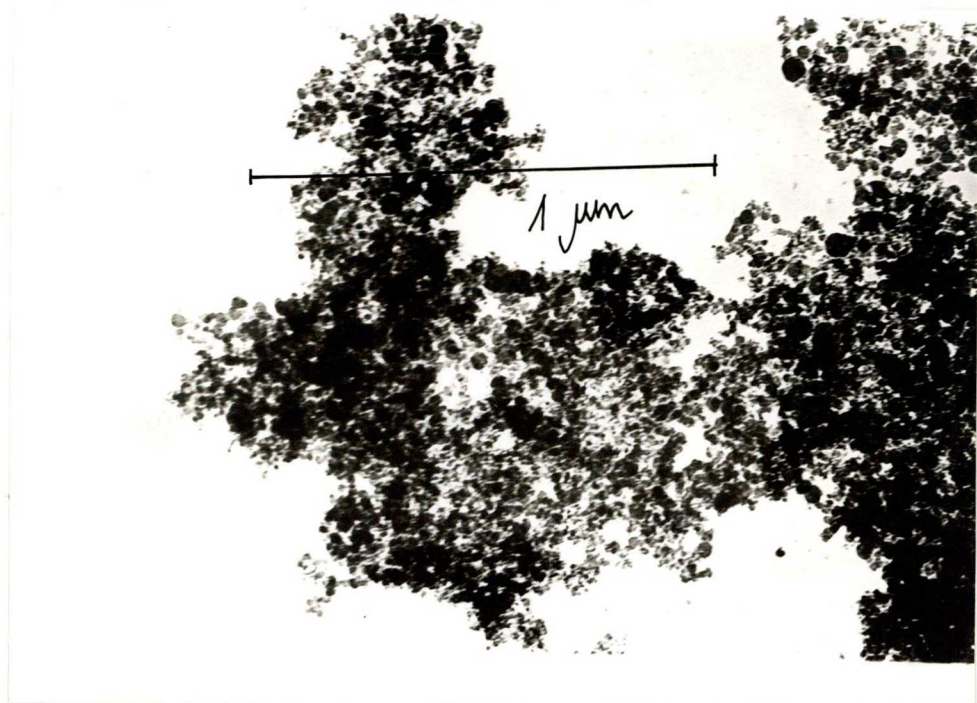
7. ábra. Zn elektronmikroszkópos felvétele 75 μ F kondenzátor kapacitásnál /nagyítás 24000/



8. ábra. Zn elektronmikroszkópos felvétele 100 μF kondenzátor kapacitásánál /nagyítás 24000/



9. ábra. Mg elektronmikroszkópos felvétele 50 μF kondenzátor kapacitásánál /nagyítás 32000/



10. ábra. Mg elektronmikroszkópos felvétele 50 μ F kondenzátor kapacitásánál /nagyítás 60000/

A felvételekből látható az aggregátum képződés és azok egy újabb összetapadása, ez talán a preparátum készítés hibája. A nagyítás növelésével a magnéziumnál jól látható a részecske alak.

A Reformatszkij reakciókat 50 μ F kondenzátorkapacitás-értéknél végeztem, a cink, magnézium és kadmium esetében egyaránt. Ennél a kapacitásnál kaptam a legoptimálisabb termelés mellett a legmegfelelőbb szemcseméretet. Másrészt ezekben az esetekben az erózió okozta mellékhatások és a folyamat során fellépő mellékreakciók minimálisak voltak.

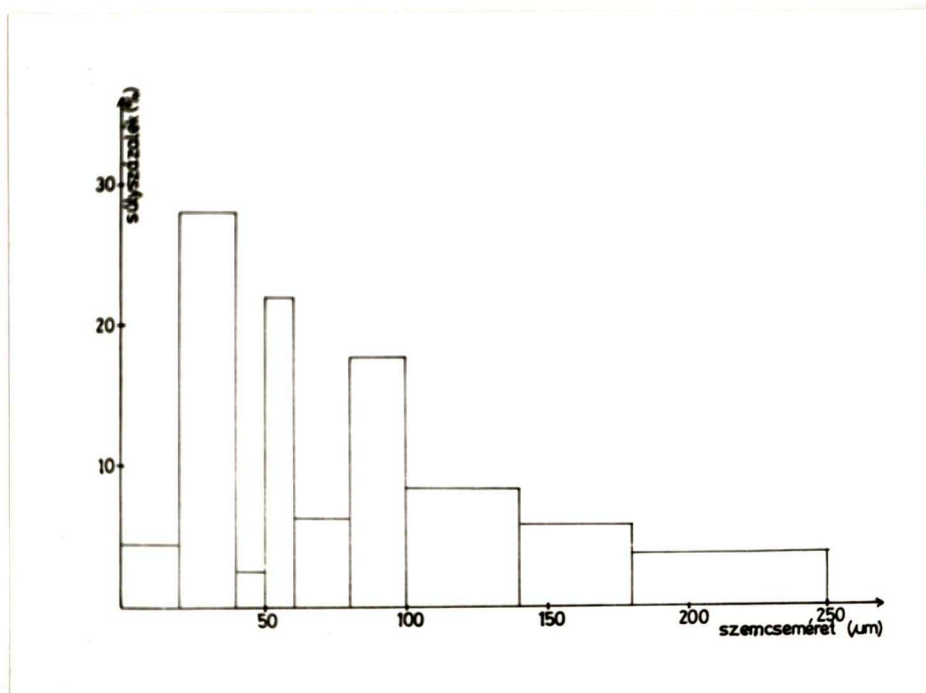
2.6. Elektroeróziós uton THF-ben előállított cink szemcsék vizsgálata

A kétszikrahelyes készülékben THF közeg alkalmazásával készítettem mintát úgy, hogy a forgácsolási kapacitást 25 μF -tól 100 μF -ig változtattam. Nedves szitálással választottam szét az egyes mintákat, a szitálás ideje minden szitatagon azonos volt. A szita analízis bizonyította, hogy az aggregálódás olyan mértékű, hogy a finom szerkezet csak az elektronmikroszkópos felvételek alapján tanulmányozható. A rendszerek részecske méret tartománya két nagyságrendet foglal magában, így ezeket a rendszereket polidiszperzeknek kell tekinteni.

Az eredményeket a V. táblázat tartalmazza.

V. Táblázat

Szemcseméret	Súlyszázalék %			
	A kondenzátor kapacitása / μF /			
μm	25	50	75	100
1-20	6,6	4,5	4,3	2
20-40	28,3	28	20	16
40-50	5,4	2,5	3,4	3,8
50-60	28	22	23	22
60-80	5,8	6,1	9,1	11,1
80-100	15,8	17,8	18,8	19
100-140	5,6	9,2	13,5	16,1
140-180	2,9	5,8	7,2	8,1
180-250	1,4	3,9	0,4	1,4
250	0,2	0,2	0,3	0,5



11. ábra 50 μ F kondenzátor kapacitásértéknél THF-ben leválasztott Zn-por hisztogramja.

2.7. Különböző minőségű Zn-porok kristályszerkezetének tanulmányozása röntgen-diffrakciós módszerrel [41-42]

Munkám során, annak bizonyítására, hogy az eróziós úton termelt fémpor a kémiai reakció szempontjából aktívabb, mindig elvégeztem az adott reakció kontrollját kereskedelmi cinkporral is.

A kísérleti eredmények a VI. táblázatban láthatók feltevéseimet igazolták, így most már csak azt a tényt kellett felderíteni, ami az eltérő aktivitást okozza, közel azonos méreteloszlás esetén.

A cink hatszöges /hexagonális/ rendszerben kristályosodik. Az atomok a legszorosabb illoszkedésben helyezkednek el, egy atomnak 12 szomszédja van azonos távolságban.

A kereskedelmi cinkporral és a TIF-ben leválasztott részecskével végzett röntgendiffrakciós vizsgálat alapján megállapítható, hogy a kereskedelmi cinkpor kristályszerkezete szabályos cink fém szerkezet. Az eróziós úton termelt cinknél pedig a kristályok torzák, sok a kristályosodás során keletkezett hiba, mely nagymértékben növeli a fémpor aktivitását. A röntgen felvételek a mellékletben találhatóak, melyekből jól azonosíthatóan látszik a hiányzó interferenciavonal, amely a szabályos fém szerkezetre utal.

2.8. Eróziós uton nyert és kereskedelmi Zn-por aktivitásának összehasonlítása a Reformatszkij reakció alapján

A cél az volt, hogy igazolja a kereskedelmi és az eróziós uton termelt fémport közötti különbséget kémiai reakcióval is. A kétféle minőségű fémportból azonos mennyiséget mértem be és vizsgáltam, hogy a fémport hány %-a maradt elreagálatlan a reakcióidő előrehaladtával.

VI. Táblázat

Reflux ideje /sec/	Elreagálatlan oinkpor	
	%	
	eróziós	kereskedelmi
60	60	90
300	55	85
600	45	80
1800	15	60

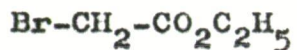
A fémport az elegyből a reakció befagyasztása után ülepítéssel távolítottam el, majd a kinyert fémport dietiléterrel mostam, és az étert vákuumban leszivattam.

3. A Reformatszkij reakciókhoz szükséges anyagok előállítása és előkészítése

3.1. Haloészterek előállítása [43-44]

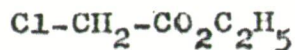
Bróm-ecetsav-etilésztert és klór-ecetsav-etilésztert kellett előállítanom. A brómészter előállításánál a halogénezési folyamatot is el kellett végeznem, míg klórészter esetén kristályos klór-ecetsavból indultam ki. A két termék előállítása és a megfelelő tisztítási műveletek a halogénezési folyamatot kivéve megegyeznek, s így módunkban áll e folyamatot általánosan leírni. A brómozási folyamatot a következőképpen hajtottam végre: egy kétnyakú lombikba, amely visszafolyó hűtővel és csepegtető tölcsérrel volt ellátva bemértem 100 cm³ ecetsavat, 20 cm³ ecetsav-anhidridet és 0,1 cm³ piridint. A keveréket enyhe forrásig melegítettem. A fűtést megszüntetve 110 g brómot csepegtettem hozzá úgy, hogy a keverék forrásban maradjon. Amíg a bróm színe megmaradt, még egy óráig visszafolyattam az oldatot. A felesleges ecetsavat és ecetsav-anhidridet eltávolítottam és a lehűtött kristályos bróm-ecetsavhoz, ill. ha klórésztert készítettem megegyező mennyiségű kristályos klór-ecetsavhoz 200 cm³ etilalkoholt és 20 cm³ koncentrált kénsavat adtam hozzá és 2 óráig visszafolyattam az elegyet. Ezután 400 cm³ vízre öntöttem az erősen könnyeztető észtert, amelyet nátrium-hidrogénkarbonát oldattal mostam és nátrium-szulfáton szárítottam,

és végül normális nyomáson desztilláltam.



Fp. = 481 K

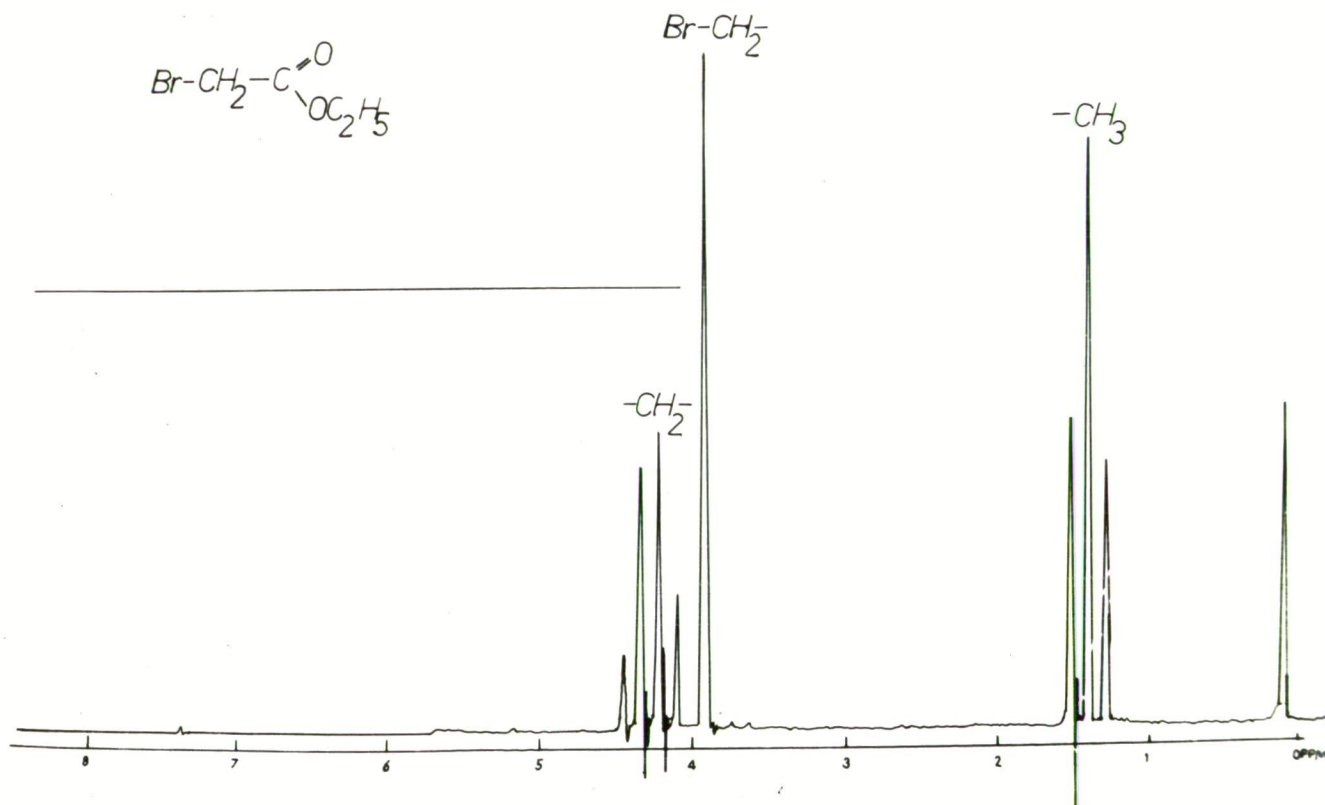
$$n_D^{20} = 1,4489$$



Fp. = 417 K

$$n_D^{20} = 1,4227$$

A brómészter minőségi vizsgálatának és tisztasági fokának megállapítása érdekében NMR felvételt készítettünk, amelyet az alábbi ábrán láthatunk.



12. ábra. Bróm-ecetsav-etilészter NMR felvétele

3.2. Az oxovegyületek és a munkafolyadékok előkészítése

Az oldószereket /munkafolyadékokat/ fém nátrium darabkák hozzáadásával abszolútítottam. Az oxovegyületeket frissen desztillálva és MgSO_4 -on szárítva adtam a reakció elegyhez. A kivitelezett reakció termelékenysége és a mellékreakciók visszaszorítása érdekében a víztől és a vízgőztől óvtam a reakciópartnereket és magát a reakciót is. A refluxáláshoz használt oldószert minden esetben úgy választottam meg, hogy az oxovegyület forráspontja magasabb legyen, mert az visszafolyatásnál eltávozhat a rendszerből.

3.3. A kereskedelmi cinkpor aktiválása

Összehasonlító vizsgálatokat végeztem az eróziós uton nyert cinkpor és a kereskedelmi cinkpor felhasználásával a Reformatszkij szintézis során nyert β -hidroxi-észter vonatkozásában. Ezt az összehasonlítást háromféle cinkporral hajtottam végre: kereskedelmi cinkpor aktiválatlan, kereskedelmi cinkpor aktivált és eróziós uton nyert cinkpor felhasználásával.

A kereskedelmi cinkpor aktiválását Shriner feltételek szerint [32] végeztem el. A cinkport 20 %-os sósavval mostam, majd semleges kémhatásig vízzel öblítettem, utána acetonnal és éterrel mostam, majd szárítottam. Szárítás után az aktivált fémport azonnal felhasználtam. Cornforth és munkatársai leírták az eljárás módosítását,

mely szerint a kereskedelmi cinkport 2 %-os sósavval mos-
ták, majd etanollal, acetonnal s végül éterrel kezelték.
A szárítást vákuumban végezték [45-46] . Az ilyen módon
aktivált cinkpor jó termelést biztosított a Reformatsz-
kij reakcióban. Kísérleteim során azt tapasztaltam, hogy
az aktivált kereskedelmi cinkpor használata esetén is csak
5-10 %-kal növekedett a reakció során előállított -hid-
roxi észter mennyisége, az aktiválatlan cinkporhoz viszo-
nyítva.

3.4. A kísérleti körülmények általános leírása

A Reformatszkiej reakciók kivitelezése a felhasznált
fémport minőségétől és az alkalmazott refluxálási időtől
eltekintve minden esetben azonos volt. Így a reakciók ki-
vitelezési módját általánosan ismertetem. A fémport előál-
lítását eróziós uton THF oldószerben végeztem, mivel a
krakkolódási folyamat itt volt a legkisebb. A megfelelő
mennyiségű fémport előállítása után a THF-t benzolra cse-
rélttem ki annak érdekében, hogy az összehasonlító vizsgá-
latok szempontjából a refluxáltatási hőmérséklet külön-
ség ne okozzon hibát. A cinkpor, bróm-ecetsav-etilészter,
oxovegyület aránya minden esetben 1:1:1 volt. A felhasz-
nált mennyiségek az egyes komponensekből 0,05 mól. A ref-
luxálás ideje a kereskedelmi cinkpor esetén 2 óra, az eró-
ziós uton nyert fémportnál fél óra volt. A kereskedelmi
cinkpor alkalmazásánál a négyszeres refluxidő ellenére
sem kaptam olyan jó átalakulást, mint eróziós cinkpor e-

setén.

A refluxálás befejezése után a terméket a következő módon dolgoztam fel. Lehűtve az elegyet 15 cm³ 10 %-os kénsavat adtam hozzá enyhe keverés közben. A két fázist elválasztva a benzolos részt 10 cm³ 5 %-os kénsavval, majd 5 cm³ 10 %-os nátrium-karbonát oldattal mostam, majd ismételtén 5 cm³ 5 %-os kénsavval és 2-szer 5 cm³ vízzel mostam semleges kémhatásig. Az egyesített savas extraktumokat 2-szer 10 cm³ éterrel extraháltam. A szerves fázisokat egyesítve az elegyet 5 g nátrium-szulfáton szárítottam, majd atmoszférikus nyomáson a benzolt és étert ledesztilláltam. A kapott maradékból a β -hidroxi-észtert frakcionált vákuum desztillációval nyertem ki. A β -hidroxi-észterek sűrű olajszerű folyadékok. Törésmutatójukat megmértem, minőségi analízisükhöz NMR és infravörös spektroszkópiós felvételeket készítettünk.

4. A cink és az α -bróm-ecetsav-etilészter reakciói különböző oxovegyületekkel [47-48]

A reakciókat a 3.4. részben ismertetett kísérleti körülmények között hajtottam végre. A folyamatok mechanizmusai az 1.2. fejezetben leírtak szerint képzelhetők el. A megfelelő munkafolyadék és alapanyag-előkészítés után a reakciókat többféleképpen hajtottam végre, ezekről a mennyiségi összehasonlításnál fogok bővebben írni. A minőségi vizsgálatok és a keletkezett termék azonosításának



érdekében NMR és infravörös spektroszkópot használtam, amelyek lehetővé tették a végtermékek egyértelmű meghatározását.

Munkám során a következő oxovegyületeket alkalmaztam: izo-butil-metil-ke-ton, ciklo-pentanon, ciklo-hexanon, benzaldehid és acetofenon, butiraldehid, acetil-aceton. A keletke-zett hidroxi-észterekot és azok fizikai állandóit a kö-vetkező táblázatban foglaltam össze.

VII. Táblázat

A keletkezett β -hidroxi-észterek fizikai állandói

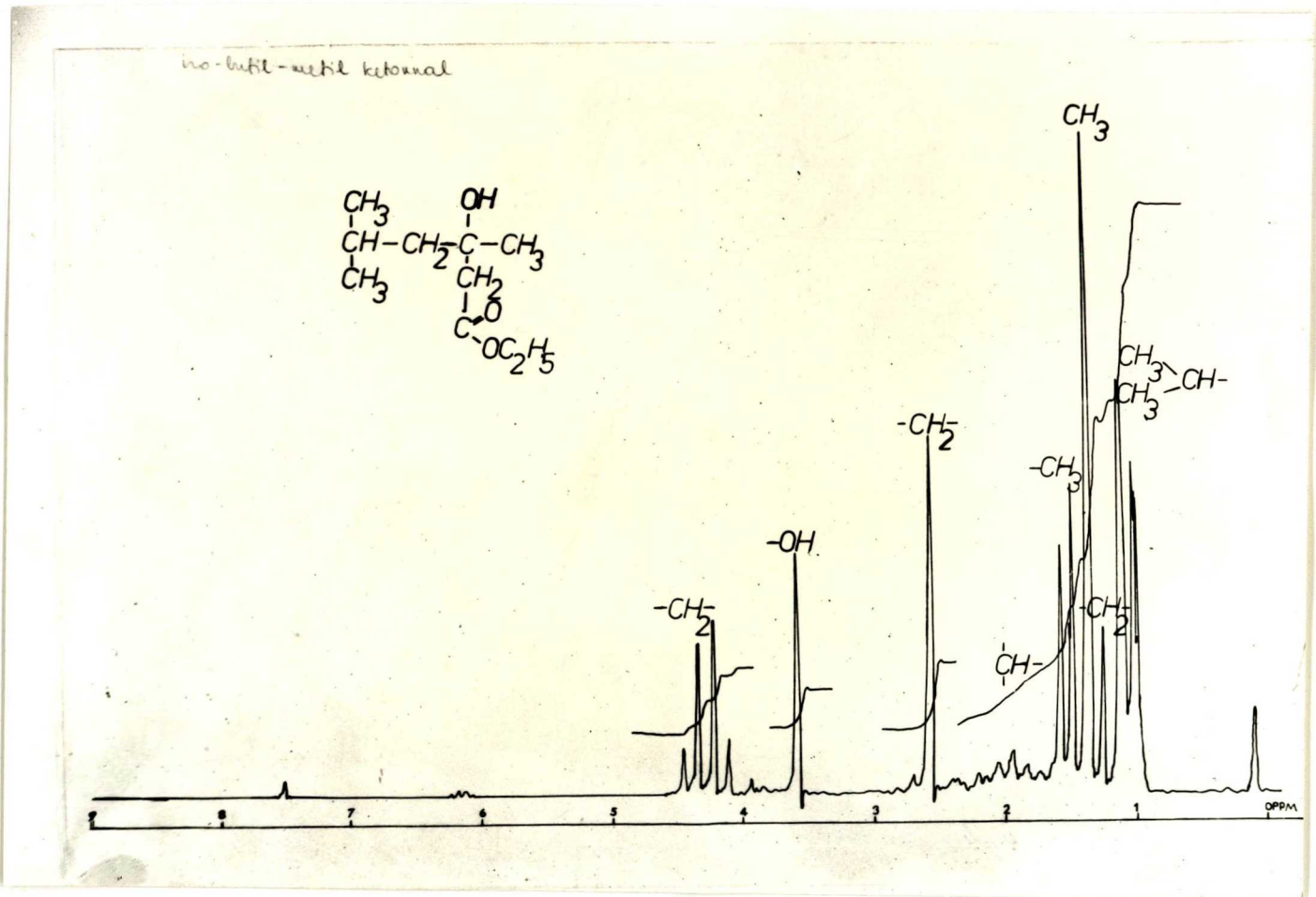
Oxovegyület	Haloészter	β -hidroxi-észter		
		Mól t. /g/	Forr.p. /K/	Törésmutató
Butiraldehid	Br-acetsav- etilészter	176	335 4 Hgmm	$n_D^{20} = 1,4120$
Izo-butil- metil-ke-ton	"	188	349 3 Hgmm	$n_D^{20} = 1,4330$
Acetil- aceton	"	204	365 3 Hgmm	$n_D^{20} = 1,4780$
c-pentanon	"	172	373 4 Hgmm	$n_D^{20} = 1,5091$
c-hexanon	"	186	361 2 Hgmm	$n_D^{20} = 1,4657$
benzaldehyd	"	194	405 2 Hgmm	$n_D^{20} = 1,5129$
acetofenon	"	208	408 2 Hgmm	$n_D^{20} = 1,5134$

5. A nyert β -hidroxi-észterek minőségi azonosítása NMR felvételek alapján [49]

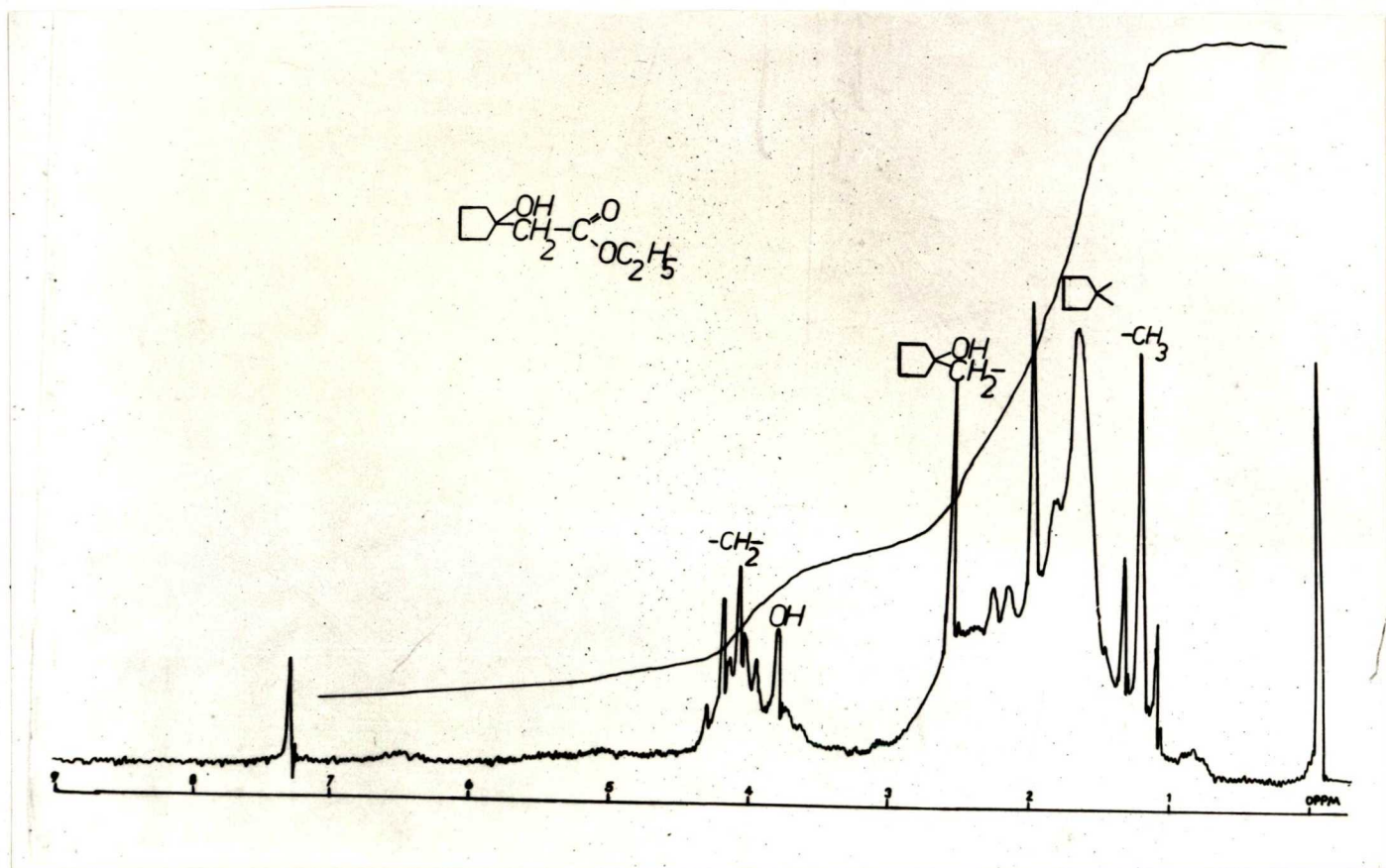
Az NMR műszer típusa: JEOL 60 HL protonrezonancia spektrométer.

Oldószer: deutero-kloroform, BDH-TMS belső standard.

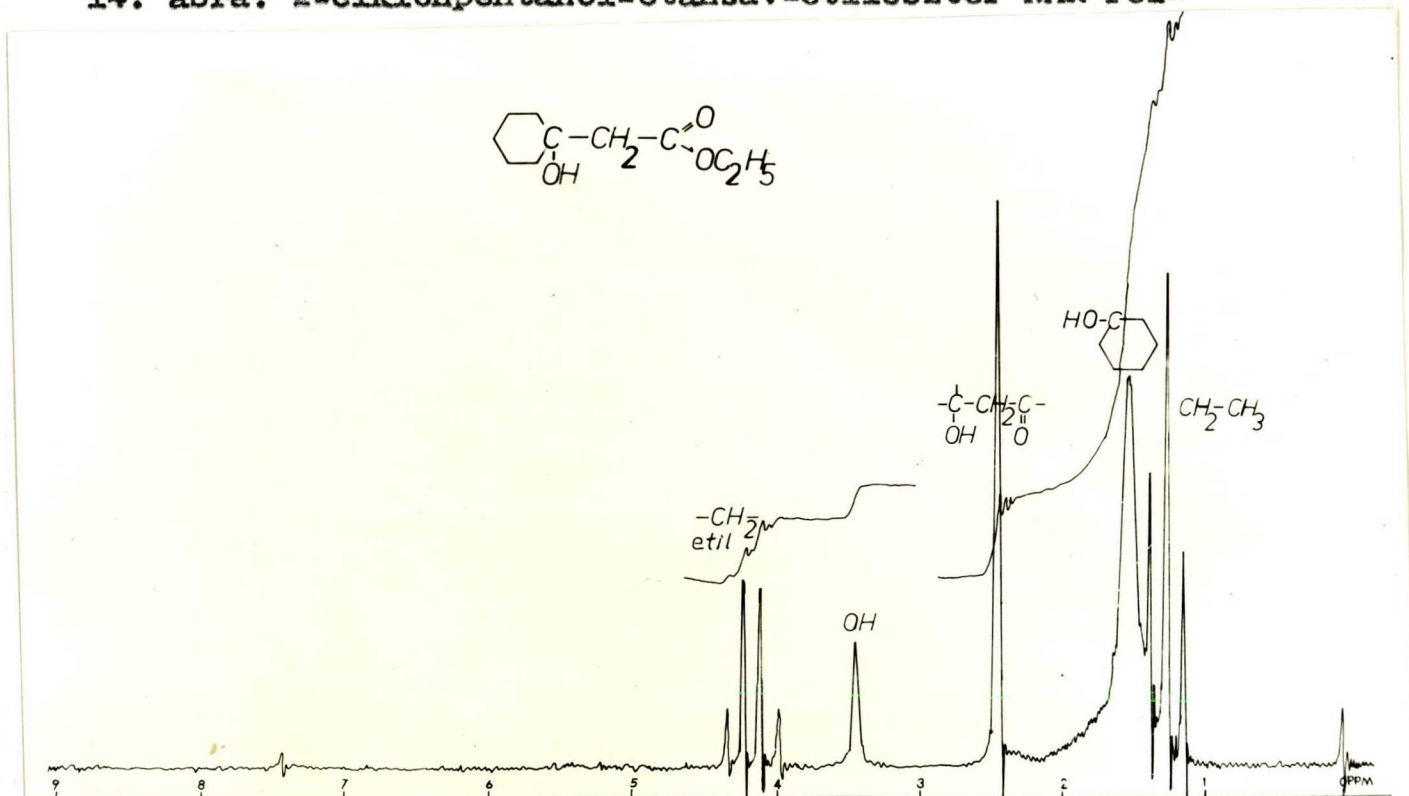
A jellemző csúcsértékekhez tartozó csoportokat az ábrán feltüntettem.



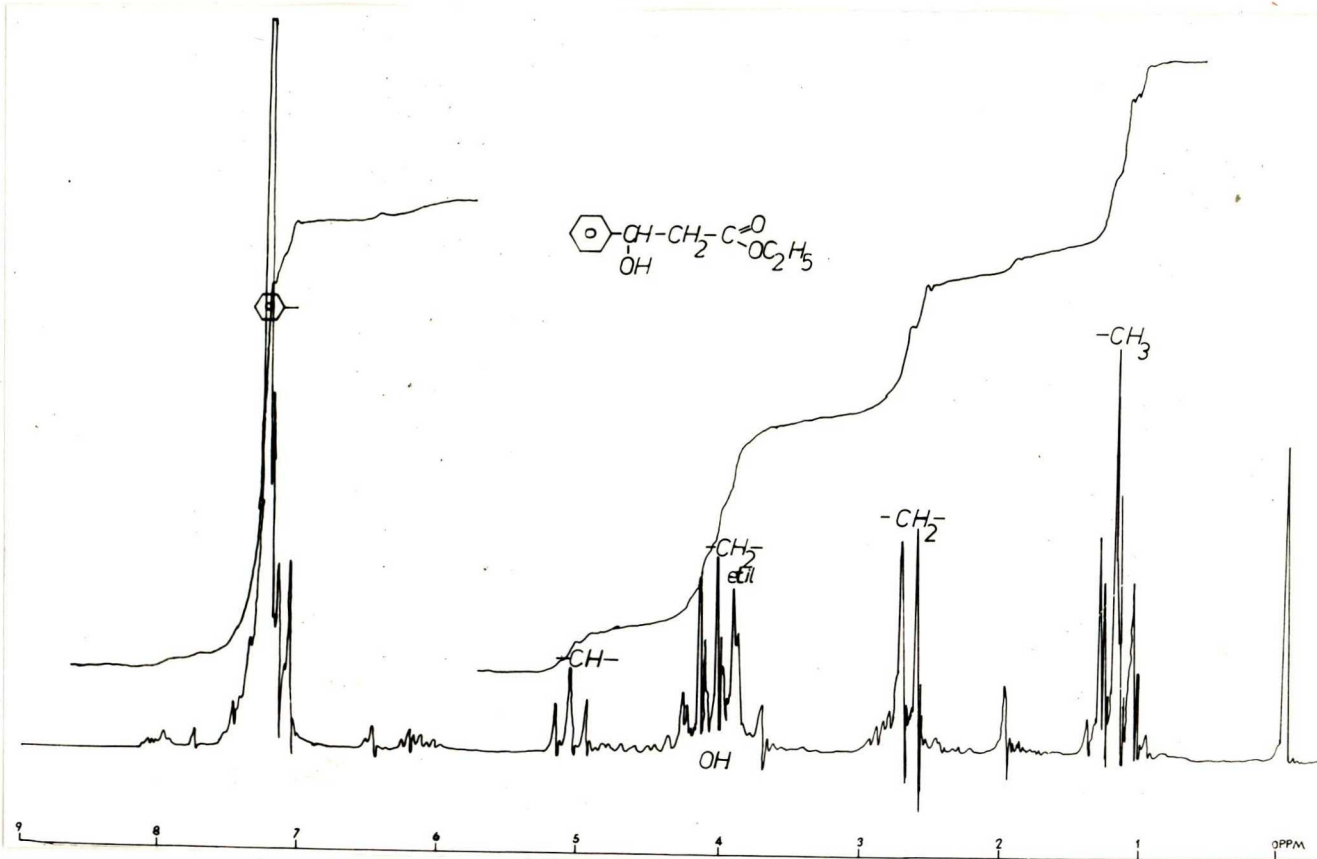
13. ábra. 3-hidroxi, 3,5-ditemil-hexánsav-etilészter NMR felvétele



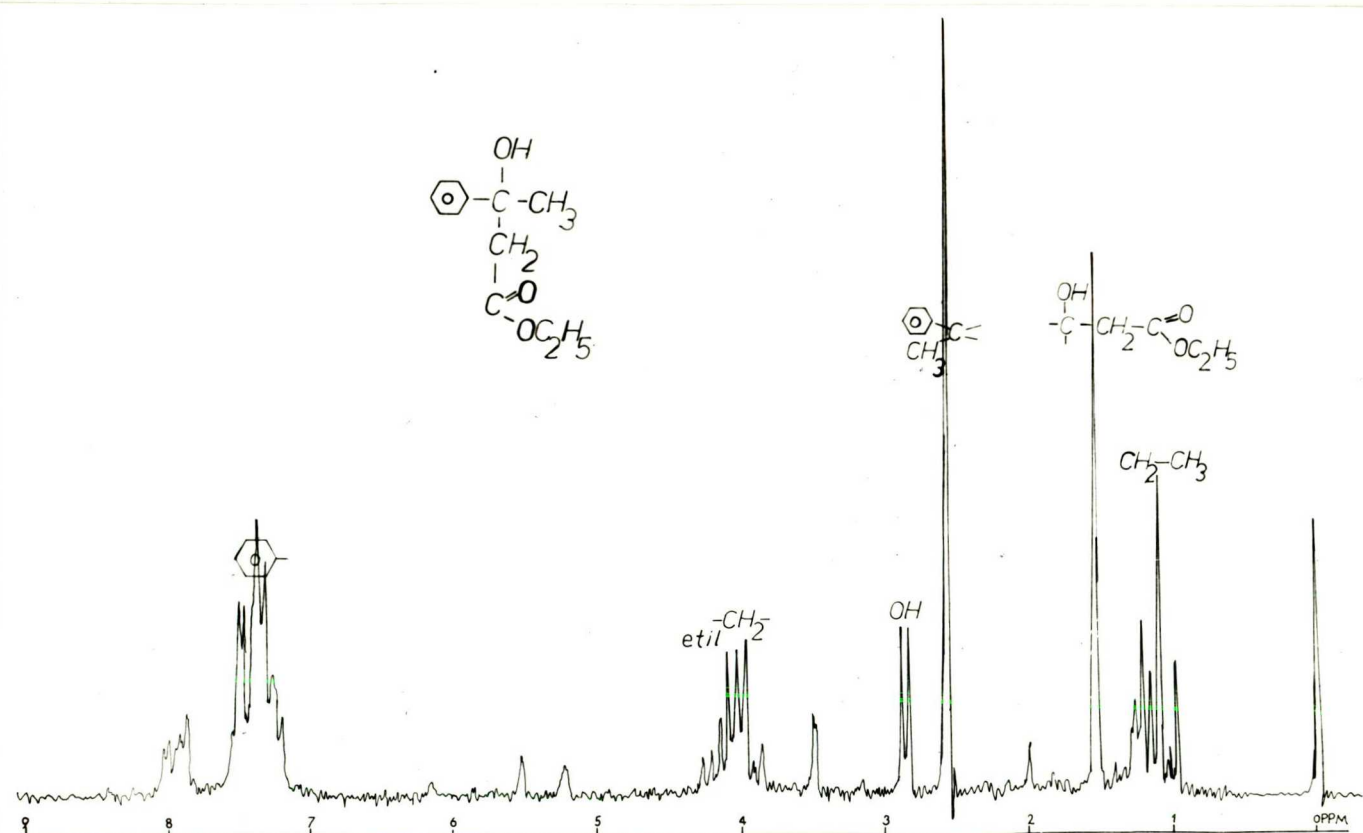
14. ábra. 2-ciklonpentanol-etánsav-etilészter NMR fel-



15. ábra. 2-ciklohexanol-etánsav-etilészter NMR felvétele



16. ábra. 3-fenil-3-hidroxi-propánsav-etilészter NMR



17. ábra. 3-fenil, 3-hidroxi-butánsav-etilészter NMR

felvétele

6. β -hidroxi-karbonsavészterek mennyiségi meghatározása
gázkromatográfiás módszerrel

Minden alkalmazott oxovegyület esetében elvégeztem az összehasonlító vizsgálatot, a keletkezett β -hidroxi-észter mennyiségére vonatkozólag. Munkám során arra a következtetésre jutottam, hogy az elektromos erózióval termelt fémpor felhasználása esetén minden esetben jobb termelést lehetett megvalósítani. Az eróziós eljárások kisebb reakcióidővel is magasabb termelést adtak, mint a kereskedelmi cinkporral végrehajtott reakciók. A benzaldehid esetében nemcsak az eróziós fémpor és a kereskedelmi fémpor termelését vetettem össze, hanem a kereskedelmi aktivált cinkport is felhasználtam. Ebben az esetben is csak 6 %-kal kaptam jobb átalakulást, mint a hagyományos cinkpor felhasználása esetén.

Az egyes retenciós időkhöz tartozó csúcsok minőségi azonosítása érdekében a kiindulási és a nyert tiszta végtermékek gázkromatogramját is elkészítettem. A különböző fémporok felhasználásával nyert β -hidroxi-észterek mennyiségi meghatározását a jellemző csúcsok alatti területek integrálásával végeztem el. A számítási alapot a relatív területegységek összehasonlítása adta. A megfelelő elválasztási érték beállítása könnyen mérhetővé tette a területeket. A β -hidroxi-észter és a maradék bróm-ecetsav-etilészter ill. klór-ecetsav-etilészter összterülete nem adta ki a 100 %-ot. A kapott különbségből az elméleti rész 1.3. pontjában leírt mellékreakciókra következtettem.

A vizsgálatokat CHROM 4 típusu gázkromatográfon végeztém el. A mérési körülmények a következők voltak:

Detektor: lángionizációs

Oszlophossz: 2,4 m

Oszlopátmérő: 5 mm

Termosztát hőmérséklet: 403 K

Elpárologtató hőmérséklet: 573 K

Hordozó: celit

Megosztó folyadék: carbowax 600 10 %

Vivőgáz: nitrogén 30 cm³/s

Érzékenység: 1:10000

Mintamennyiség: 1 μ l

A mérési eredmények az alábbi táblázat alapján tanulmányozhatók.

VIII. Táblázat

A β -hidroxi-észterek mennyiségének alakulása különböző
cinkporok alkalmazása esetén

Fémpor minősége	Oxovegyület	β -hidroxi- észter / % /	Maradék észter / % /	Mellék- termék / % /	Reflux- idő / sec. /
Zn keresk.	butiraldehid	60	32	8	7200
"	eróziós "	78	20	2	1800
Zn keresk.	izobutil-	62	30	8	7200
"	eróziós metil-keton	79,6	17,4	3	1800
Zn keresk.	acetil-	44	23	33	7200
"	eróziós aceton	58	22	30	1800
Zn keresk.	c-pentanon	56	36	8	7200
"	eróziós "	77	18	5	1800
Zn keresk.	c-hexanon	49	40	11	7200
"	eróziós "	75	21	4	1800
Zn keresk.	benzaldehyd	58	8,8	33,2	7200
"	aktivált "	64	9	27	7200
"	eróziós "	81	12	7	1800
Zn keresk.	acetofenon	41	47	12	7200
"	eróziós "	56,4	36,6	7	1800
Zn keresk.	benzofenon	35	50	15	7200
"	eróziós "	48	48	4	1800

A reprodukálhatóság és a minőségi azonosítások érdekében, megmértem a keletkezett termékek retenciós idejét. A mérési körülményeket a fent leírtak alapján könnyen beállíthatjuk.

IX. Táblázat

A keletkezett β -hidroxí-észterek retenciós ideje.

β -hidroxí-észter neve	Retenciós idő /sec./
3-hidroxí-hexánsav-etilészter	156
3-hidroxí, 3,5-dimetil-hexánsav-etilészter	174
3-hidroxí, 3/2 oxo-propil/butánsav etilészter	217
2-ciklopentanol-etánsav-etilészter	255
2-ciklohexanol-etánsav-etilészter	414
3-fenil, 3-hidroxí-propánsav-etilészter	204
3-fenil, 3-hidroxí-butánsav-etilészter	540
3-hidroxí, 3,3-difenil-propánsav-etilészter	570

7. A cink helyettesítése Mg és Cd fémekkel, reakciók

α -brómészterrel [50-52]

Az irodalmazás során olyan kísérleti eredményekkel találkoztunk, amelyek a Reformatszkij reakciókat nemcsak fémekink felhasználásával végezték, hanem kibővítették ezt a sort magnéziummal és kadmiummal.

A kiterjesztést elvégeztük az eróziós módszerrel is. Teljesen hasonló kísérleti körülmények között jártunk el mint a cink esetében. Az izolálható β -hidroxizsztat mi-nőségileg teljesen megegyezett a cinknél kapott eredményekkel. α -brómészter alkalmazása esetén a termelés a cink, magnézium, kadmium irányába csökken. Jelen esetben erre csak empirikus magyarázat adható, az irodalomban is ilyen-nel találkozhatunk. Ezt az eltérést a fém felületi akti-vitásának különbözőségével magyarázzák, amely a cink, mag-nézium, kadmium irányába csökken. A felhasznált fémek ská-lájának bővítése, valamint a Reformatszkij reakció 1.2. fejezetben leírt kiszélesítése lehetővé teszi a szintézis általánosítását. Ezzel, az eljárás többféleképpen használ-ható a különböző szerves vegyipari technológiákban. A ter-melésbeli különbségeket az egyes fémeknél α -brómészter alkalmazása esetén az alábbi táblázat foglalja össze.

X. Táblázat

A különböző fémek termelésének összehasonlítása α -bróm-
észter alkalmazása esetén

Fém	Oxovegyület	β -hidroxi- észter / % /	Maradék- észter / % /	Melléktermék / % /
Zn	benzaldehyd	81	12	7
Mg	"	76	22	2
Cd	"	56	21	23

8. α -klóreszter alkalmazása Zn, Mg és Cd fémek használata esetén [53]

Az eddig ismertetett esetekben mindig α -brómésztert használtunk a különböző reakciókban. Tovább lehet a sort szélesíteni a halogén atom oszeréjével. Az olcsóbb α -klóreszterrel kivitelezve az eljárást mindhárom fém esetében jó termelést kaptunk. A kísérleti körülmények megegyeztek a 3.4. fejezetben leírtakkal. A felhasznált oxovegyületek különbözőek voltak. A mennyiségi kiértékelésre gázkromatográfias módszert használtam. A mérési eredmények értékelése alapján a magnézium esetében azt tapasztaltuk, hogy a mellékreakció nagy %-ban szerepel. Ez az érték azonban még mindig sokkal alacsonyabb mint a kereskedelmi cinkporral végrehajtott reakciónál. A klóreszter jobban kedvez a magnéziumnak és a kadmiumnak. A kísérleti eredményeket összefoglaló XI. táblázat a 66. oldalon tanulmányozható.



XI. Táblázat

A különböző fémek termelésének összehasonlítása α -klór-
észter esetén

Fém	Oxovegyület	β -hidroxí- észter / % /	Maradék- észter / % /	Melléktermék / % /
Zn keresk.	izobutil- metil-ke-ton	52	43,7	4,3
Zn	"	58	36,8	5,2
Cd	"	67	29	4
Mg	"	72	13	15
Zn keresk.	benzaldehyd	42	53	5
Zn	"	59	37,6	3,4
Cd	"	68	26	6
Mg	"	70	20	10

9. A kísérleti eredmények összegezése

Az eróziós uton nyert fémperok igen aktívak és jól alkalmazhatók szerves fémvegyületek előállítására, amint ezt a nyert eredmények igazolják. A forgácsolás folyadék-közegként THF-t célszerű alkalmazni, mivel ennél nincs fémalkil képződés és a krakkolódás is minimális.

A reakcióelegyben lévő szennyező anyagok /viz, oxigén, peroxid, stb./ a folyamatos fémpertermelés közben reakcióba lép a nagy reaktivitású fémperrel. A szennyező anyagok így módon történő eltávolítása után a folyamatosan leváló fém-

por részecskék a reakció komponensekkel könnyen reakcióba léphetnek.

A reakció idő lerövidül /a nagy fajlagos felületű fémpor hatására/. A folyamatosan történő fémpor-előállítás lehetővé teszi az átalakulási sebesség szabályozását, s így a reakció közben tartását.

A fém felületi oxidréteg hiánya következtében elmarad a diffúziós gátlás.

A biztonság technikai szempontoknak is jobban megfelel a reakció a hagyományossal szemben.

Amint az az összehasonlító vizsgálatokból látható az eróziós uton nyert cinkpor Reformatszkij reakciónál történő felhasználásakor a végtermékre, a β -hidroxí-észterre vonatkoztatott átalakulás minden egyes oxovegyület esetén 10-20 %-kal magasabb, mint a hagyományos cinkpor esetében. Amennyiben az α -bróm-észter helyett az olcsóbb α -klórésztert alkalmazzuk a magnézium és kadmiumporok alkalmazására is lehetőség nyílik, sőt ezek a fémek ez esetben jobb átalakulást biztosítanak, mint a cinkpor, amint ez a X. és XI. táblázatból is látható.

Összefoglalás

A dolgozat elméleti részében először röviden áttekin-
tettem mindazokat az eljárásokat, amelyek alkalmasak ak-
tív fémporok fizikai és kémiai uton történő előállítására.
Az aktív fémporok széles körű felhasználási lehetőségei
közül a feladatom volt aktív fémporok /elsősorban cink, magné-
zium, kadmium/ felhasználása Reformatszkij reakcióiban.
A továbbiakban a reakció általános mechanizmusát, a leg-
fontosabb kivitelezési módszereket igyekeztem összefoglal-
ni.

A dolgozat kísérleti részének első felében a reakció
szempontjából legideálisabb fémperméretet meghatározó pa-
ramétereket /kondenzátor kapacitás, a forgácsolás közege/
határoztam meg. A részecskeméret meghatározás mellett a
fémporokról a finomszerkezet felderítésére elektronmikrosz-
kópos felvételek készültek, amelyek jól mutatják a fémporok
tényleges felületét, ami a reakciók szempontjából meghatáro-
zó szerepet játszik.

A kristályszerkezet tanulmányozása röntgen-diffrakciós fel-
vételek alapján történt meg.

A reakció kivitelezését 50 μ F kondenzátor kapacitásnál
nyert fémporokkal valósítottam meg. A Reformatszkij szinté-
zist különböző oxovegyületekkel, α -bróm-ecetsav-etilészter
és cinkpor kiindulási komponensek esetén hajtottam végre.

A nyert β -hidroxí-észterek minőségi azonosítását NMR

spektroszkopiás vizsgálattal történt. A mennyiségi kiértékelésre használt gázkromatográfiás módszernél összehasonlítást végeztem a kereskedelmi és eróziós cinkporral. Ez azt mutatta, hogy az eróziós uton nyert cinkpor 10-20 %-kal biztosít jobb termelést. Az α -bróm-észter mellett az α -klór-ecetsav-etilészter alkalmazási lehetőségét is megvizsgáltam cink-, magnézium- és kadmium esetén. Ezek a vizsgálatok azt mutatták, hogy α -klór-észter esetén a magnézium szolgáltatja a β -hidroxi-észterre a legnagyobb átalakulást.

A Reformatszkij reakció kapcsán nyert eredményeim még inkább megerősítették az elmúlt évek során Grignard vegyületek előállításánál nyert pozitív tapasztalatokat és egyben bizonyították, hogy az eróziós módszer igen aktív fém-porokat szolgáltat, amelyek alkalmazása előnyös fémorgánikus vegyületek szintézisének.

Irodalomjegyzék

- [1] Mészáros L: Process and apparatus for the removal of liquids ME-695. Brit. P.1.146.462. /23.July. 1969/.
- [2] Mészáros L: Experiments to produce metal coatings and metal powders by electromagnetic metal pulverization. 41st Manifestation of the European Federation of Corrosion, 7-12 Oct. 1968 in Budapest. Corrosion Week, 1970. 285-289 p.
- [3] Mészáros L. - Varga K. - Szabó M.: Fémek porlasztása. Komplette Laboratóriumok, IV. Acta Phys. et Chem. Szeged 19, Supplementum /1976/.
- [4] Mészáros L. - Szabó M.: Pneumatikus porlasztással és porozus filmreaktorokkal működő komplett laboratórium. /Szakaszos kémiai és fizikai műveletek folyamatosítása új intenzifikáló módszerekkel./ Komplette laboratóriumok III. Acta Phys. et Chem. Supplementum /1977/.

- [5] Mészáros L.: Eljárás és berendezés ivporlasztással való folyamatos aprításra, főként kémiai reakciók lefolytatásához. Hung. P. 155.475. /1969. nov. 13./; French P. 149.150 /23. April, 1968/; Japan P. Appl. 29. 141/68/2 May, 1968/; Brit. P. Appl. 18.213/68 /17. Apr. 1968/; U.S.P. Appl. 18.213 /April 15, 1968/; Swed P. Appl 5099/68; D.B.R. Patentanmeldung, P. 1767.240. 1 /1968.ápr. 16./
- [6] Mészáros L. - Varga K.: Herstellung von Metallpulvern mittels elektromagnetischer Zerstäubung. Acta Phys. et Chem. Szeged, 19, 177 /1973./
- [7] Mészáros L. - Varga K.: Elektrische Methoden zur Metallpulverherstellung. Előadás. Europäisches Treffen für Chemische Technik, Frankfurt/Main, 20-27. Juni /1973/.
- [8] Mészáros L. - Szabó M. - Tasi L. - Grega J.: Műveletek pont- és vonalszerű keverő szedimentáló és diszpergáló impulzust adó elemekkel. Acta Phys. et Chem. Szeged, Supplementum V. 1976.
- [9] Mészáros L.: Herstellung von sauerstofffreiem inerten Gas für analytische Zwecke. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Hamburg, 15-20. Sept. 1969. GDCh-Fachgruppe: Analytische Chemie.

- [10] Mészáros L. - Varga K.: Többfázisú vegyipari műveletek és eljárások intenzifikálása. "A kémia újabb eredményei" 22. kötet, 89-180. p. Akadémiai Kiadó, Budapest /1974/.
- [11] Simonyi K.: Elektrofizika. Tankönyvkiadó. Budapest /1969/.
- [12] Mészáros L.: Continuous production and consumption of superpure and super-fine metal powders. Előadás. V. International Conference on Organometallic Chemistry. Moscow, 16-21. August, 1971; Tezisy Doklady - Abstracts 2, 567 /1971/.
- [13] Mészáros L. - Szabó M.: Szakaszos kémiai és fizikai műveletek folyamatosítása új intenzifikáló módszerekkel. Néhány technológiai gyakorlat. Szeged, 1977. József Attila Tudományegyetem.
- [14] Simkó F.: Eróziós úton készített fémporok felhasználása Wurtz és fémalkoholát típusú szerves kémiai reakciókban /Doktori disszertáció, 1980/.
- [15] Soós K.: Alumínium és egyéb fémporok előállítása elektromos erózióval és kémiai úton felhasználásuk /Doktori disszertáció, 1971./
- [16] Mészáros L.: Alumíniumpigmentek elektromos erózióval történő előállítása. Előadás. "25 éves a magyar alumíniumpigment gyártás". Szimpozium. Kecskemét 1976. Előadás - összefoglalók, II. 350-371 p.

- [17] Mészáros L. - Soós K.: Nutzbarmachung von auf elektrischem Wege hergestellten feineren Metalpulvern. Előadás, Verein Österreichischer Chemiker - Gesellschaft Deutscher Chemiker. Gemeinsame Vortragstagung. Wien. 17-20. Mai 1972.; Vortragsreferat: Allgem. u. Prakt. Chem. 23, 85 /1972/.
- [18] Szakál P.: Eróziós uton nyert fémporok felhasználása folyamatos Grignard reakció kivitelezése érdekében /Doktori disszertáció, 1979/.
- [19] Tóth I.: Eróziós uton nyert fémporok alkalmazása Reformatszkij szintézisben /XIV. Országos Diákköri Konferencia, Keszthely, 1979./
- [20] Tóth I.: Szakaszos kémiai és fizikai műveletek folyamatosítása új intenzifikáló módszerekkel /Szakdolgozat, 1978./
- [21] Szabó Z. - Nyilasi J.: Szervetlen kémia alapjai Műszaki Könyvkiadó, Bp. /1974/ 191. p.
- [22] Mészáros L. - Kerekes Gy.: Verwendung von Furfurol. XVI. Untersuchungen von Reaktoren für exotherme katalytische Prozesse, IV. Ein wärmegradientenfreier heterogen-katalytischer Dampfphasen-Reaktor. Acta Phys. et Chem. Szeged 17, /1971./
- [23] Rieke, R. D. - Hudnall, P.M.: J Amer. Chem. Soc. 94, 7178 /1972/

- [24] Rieke, R. D. - Bales, S.E.: J. Amer. Chem. Soc. 96,
1775 /1974./
- [25] Rieke, R. D. - Chao, L.: Syn. React. Inorg. Metal-Org.
Chem. 4. 101 /1974/
- [26] Chao, L. - Rieke, R. D.: J. Organometal Chem. 67, C64
/1974/
- [27] Chao, L. - Rieke, R. D.: Syn. React. Inorg. Metal-Org.
Chem. 4, 373 /1974/
- [28] Rieke, R. D. - Öfele, K. - Fischer, E.O.: J. Organo-
metal. Chem. 76, C14 /1974/
- [29] Hyben - Weil: Methoden der Organischen Chemie. Metall-
organische Verbindungen. 13/2a, 809-838,
Georg Thieme Verlag, Stuttgart /1973/
- [30] Canson, J. - Rinehart, K.L. - Thornton, S.D.: J. Org.
Chem. 18, 1594 /1953/
- [31] Newmann, M.L.: J. Am. Chem. Soc. 62, 870 /1940/
- [32] Shriner, R.L.: Organic Reactions 1, 1 /1942/
- [33] Reformatsky, S. - Plesch, B.: Ber. 28, 2838
/1895/
- [34] Natelson, S. - Gottfried, S.P.: J. Am. Chem Soc. 61,
970 /1939/
- [35] Rathke, M.W. - Lindert, A.: J. Org. Chem. 35, 3966
/1970/
- [36] Ruppert, J.P. - White, J.D.: J. Org. Chem. 39, 269
/1974/
- [37] SziJgyártó, Zs. - Galambos, A.: Specifikus felületnö-
veléssel gyorsított kémiai reakciók.
Diplomamunka, Szeged /1968/

- [38] Szakál, P.: Nagytisztaságu homodiszperz fémporok elő-
állítására és felhasználására. Diplomamunka.
Szeged /1975/
- [39] Sohár, P.: Mágneses rezonancia spektroszkópia.
Akadémiai Kiadó, Budapest /1976/
- [40] Alfred, K.: Kolloid Kémiai Zsebkönyv.
Műszaki Könyvkiadó Budapest, /1963./
117-138 p.
- [41] Koch, S. - Sztrókay, K.I.: Ásványtan. Tankönyvkiadó,
Budapest /1955/
- [42] Budó, Á. - Mátrai, T.: Kísérleti fizika III. 488.
Tankönyvkiadó Bp. /1977/
- [43] Hyben - Weil: Methoden der Organischen Chemie. Halo-
gen Verbindungen . 5/4, 199 p. Georg Thieme
Verlag, Stuttgart /1960/
- [44] Organikum, Budapest 1967 Műszaki Könyvkiadó, 360-362 p.
- [45] Cornforth, J.W. - Cornforth, R.H. - Popjak, G. -
Gore, J.Y.: Biochem. J. 69, 146 /1958/
- [46] Fieser, L. - Johnson, W.S.: J. Am. Chem. Soc. 62,
575 /1940/
- [47] Frankenfeld, J.W. - Werner, J.J.: J. Org. Chem. 34,
3689 /1969/
- [48] Klemm, L.H. - Bower, G.M.: J. Org. Chem. 23, 344
/1958/
- [49] Schwarz, J.C.P.: Fizikai módszerek a szerves kémiában.
Műszaki Könyvkiadó, Budapest /1968/

- [50] Moriwaka, T.: J.Org. Chem. 31, 983 /1966/
- [51] Cason, J. - Fessendes, R.J.: Org. Chem. 22,
1326 /1957/
- [52] Gaudeman, M.: G. R. Acad. Sci. Ser. C 268, 1439
/1969/
- [53] Miller, R.E. - Nord, F.F.: J. Org. Chem. 16, 728
/1951/

K Ö S Z Ö N E T N Y I L V Á N I T Á S

Köszönettel tartozok Dr. Fejes Pál tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy az Alkalmazott Kémiai Tanszékon lehetővé tette másodéves koromtól kezdve a tanszéki kísérleti munkákat, majd az egyetem elvégzése után bejárással a doktori disszertációm elkészítését, és egyben megköszönöm az elméleti munkám során nyújtott segítségét.

Hálásan köszönöm Dr. Kiss Ákos adjunktusnak előzetes lektori munkáját.

Köszönöm Dr. Mészáros Lajos egyetemi docensnek, hogy másodéves koromtól kezdve a disszertációm beadásáig kísérleteibe bevonva önálló munkát adott nekem, gyakorlati és elméleti tanácsaival segítette munkámat.

Kiemelten kedves kötelességemnek érzem Szabó Máriának megköszönni irodalmazásban és kísérleti munkában, nyújtott segítségét disszertációm elkészítésében.

Köszönöm munkacsoportunk tagjainak, Dr. Szakál Pál okl. vegyésznek hasznos tanácsait, tapasztalatait, hiszen munkájuk analóg és uttörő munka volt. Ambruze Erzsébet technikus munkám teljes keresztmetszetében odaadó segítséget nyújtott.

Köszönöm Dobó Ferenc tanszéki mechanikusnak, hogy a készülékek mindig időben és munkaképesen álltak rendelkezésemre.

Köszönöm Dr. Dombi György tanszéki mérnöknek, hogy elkészítette az NMR felvételeket s annak kiértékelésében hasznos tanácsokat adott.

50 μ F kapacitásnál termelt
Zn por

