

# UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT VERSCHIEDENER METALLPULVER UND IHRE ANWENDBARKEIT VOR ALLEM BEI WURTZ'SCHEN SYNTHESSEN

Von

L. MÉSZÁROS, K. SOÓS

Institut für Angewandte Chemie der Attila József-Universität Szeged,

und

F. SIROKMÁN

Lehrstuhl für Radiochemie der Attila József Universität Szeged,

(Eingegangen am 1. Dezember 1969)

Mit den von uns ausgearbeiteten Zerstäubungsmethoden wurden Metallpulver aus verschiedenen Metallen mit bestimmter Teilchengröße hergestellt. Beim Studium ihrer Wechselwirkungen mit Wasser zeigte sich, daß bei geringer Körnchengröße das Al und Mg mit größerer Geschwindigkeit hydrolysiert wird als das Zn, Cd, Pb, Sn, Fe und Bi. Einer Hydrolyse nicht zugänglich waren die Metallpulver Ni, W, Cu und Co. Qualitativ wurde die Wirkung der Teilchengröße auf die Hydrolyse untersucht. Geprüft wurde die chemische Aktivität der Metallpulver im Falle von Haloiden; auf Grund der Ergebnisse wünschen wir die Anwendung der hochaktiven und hochreinen Metallpulver mit winziger Teilchengröße auf chemische, in erster Linie auf Wurtz-artige Reaktionen auszudehnen.

In einer vorangegangenen Mitteilung [1] beschrieben wir, daß das pyrophore Blei und das pyrophore Bismuth erfolgreich bei Wurtzschen Synthesen anwendbar ist. Dies ist von Bedeutung, weil — obwohl die Alkali-Metalle ausgedehnt bei der Wurtz-Synthese von Verbindungen verschiedenen Typs zur Anwendung gelangt sind — kaum Literaturangaben vorliegen, wonach Wurtz-artige Synthesen mit Nichtalkali-Metallen verwirklicht werden. Zu erwähnen sind WISLICENUS [2], der Silber anwandte, ferner ULMANN [3], CARLIN und FOLTZ [4] sowie LEWIN und COHEN [5], die Kupfer benutzten.

Die Literatur enthält keine Hinweise über Untersuchung der Frage, in welcher Weise die verschiedenen Metalle, vor allem in der Reihenfolge ihrer Elektronegativität, aber auch ihrer Oberflächenaktivität, derartige Reaktionen beeinflussen. Auf Grund der bereits skizzierten positiven Ergebnisse setzten wir uns zum Ziel, die Aktivität der verschiedenen Metallpulver, vor allem ihre Reaktionen mit Wasser, aber auch anderweitige physikalische Eigenschaften derselben eingehend zu studieren, um daraus folgern zu können, in welchem Grade die Metallpulver auf Grund ihrer Reaktivität für chemische, in erster Linie Wurtz-artige Reaktionen geeignet sind.

### Material und Methoden

Zur Herstellung der Metallpulver benützten wir folgende vier von uns ausgearbeitete Methoden:

1. Pneumatische Metallzerstäubung [6]
2. Metalloxydreduzierung mit Furfurol [7]
3. Elektromagnetische Metallzerstäubung [8]
4. Metallzerstäubung mit elektrischer Erosion [9].

Die entwickelten Methoden boten eine Möglichkeit zur Anfertigung von Pulvern mit bestimmter Teilchengröße und wohldefinierter Aktivität, deren Abmessungen mit einer elektronenmikroskopischen Meßmethode bestimmt wurden und zwischen 10 Mikron und 10 Millimikron lagen. Die beiden elektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigen die Teilchengröße des Mg und Pb; dieses Meßverfahren wurde auch bei den übrigen untersuchten Metallpulvern angewandt.

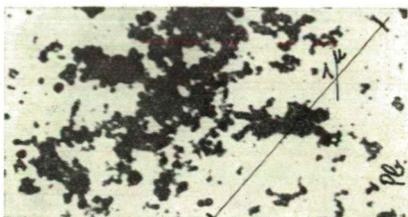


Fig. 1. Elektronenmikroskopische Aufnahme der Mg- und Pb-Pulver bei Anwendung von  $4\mu\text{F}/220\text{V}$  und Petroleum als Arbeitsflüssigkeit Grösse des Zeichens  $1\mu$ .

Die Pulver verschiedener Metalle wurden unter destilliertem Wasser bei Anwendung von Stickstoff-Atmosphäre auch mittels elektrischer Erosion dargestellt, um ihre Wechselwirkungen mit Wasser unter den Verhältnissen ihrer Bildung zu studieren. Für den Vorgang der Hydrolyse sind die Bildung des Hydrolyseproduktes und die Entwicklung von Sauerstoff charakteristisch.

Zur qualitativen Bewertung der Wurtzischen Synthese haben wir die im Laufe der chemischen Reaktion der organischen Haloide und Metallpulver entstehenden Metallhaloide im Falle von Mg, Ca, Zn, Cd, Al, Pb, Bi und Fe erfolgreich, mit positivem Ergebnis nachgewiesen.

Die bei der qualitativen Bewertung angewandten Alkylhaloide waren: Butylchlorid, Amylbromid, 2-Brom-Zyklohexanol, Monochloressigsäure, Benzylchlorid und Aethylchlorid.

### Experimentelle Ergebnisse

Die Untersuchung der Hydrolyse von Metallpulvern verschiedener Teilchengröße ließ feststellen, daß die Geschwindigkeit der Hydrolyse der Verringerung der Teilchengröße proportional zunimmt und auch solche Metallpulver Wasser gegenüber aggressiv wurden, bei denen normalerweise eine Wechselwirkung nicht nachweisbar ist. In Tabelle 1 sind die relativen Geschwindigkeitswerte der Hydrolyse der untersuchten Metallpulver zusammengefasst.

Tabelle 1

Hydrolyse von Metallpulvern bei 25 °C in destilliertem Wasser in Stickstoff-Atmosphäre

Metallpulver	Totale Hydrolyse	
	Größe 10 $\mu$	Größe 10 m $\mu$
Al, Mg	4 Wochen	3 Tage
Zn, Cd, Sn,	3 Wochen	6—8 Tage
Pb, Fe, Bi, Ni, W, Cu, Co	keine Hydrolyse	

Aus der Tabelle erhellt, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von der Teilchengröße beträchtlich beeinflußt wird.

In Vorversuchen wurde zu ermitteln getrachtet, wie die Größenverringernug die chemische Reaktion mit Alkylhaloiden beeinflußt. Es wurde eine relativ ähnliche Aktivitätsminderung gefunden wie im Falle des Wassers und festgestellt, daß infolge der großen Oberflächenaktivität, bzw. des kleinen Krümmungsradius auch jene Metalle Wurtz-artige Reaktionen auslösen, welche in Gestalt von Metallspänen eine meßbare Umwandlung nicht hervorrufen.

Zur Untersuchung der Wurtzschen Reaktionen wurden auch aus Alkalimetallen disperse Systeme hergestellt. Es zeigte sich, daß die zunehmende Dispersität die klassische Wurtzsche Reaktion kontrollierbarer gestaltet, weil die Na-Konzentration kontrollierbar ist und die Menge des isolierbaren Endproduktes erhöht.

### Schlußfolgerungen

Die experimentellen Daten lassen feststellen, daß die Reaktivität der untersuchten Metalle infolge der Verringerung der Teilchengröße steigt. Es läßt sich der Schluß ziehen, daß die unmittelbaren chemischen Reaktionen der Organischen Haloide und der Metalle nicht auf die bekanntlich über die elektropositivsten Eigenschaften verfügenden Alkalimetalle und Alkalierdmetalle beschränkt bleiben, bei denen der Elektronegativitätswert zwischen 0,7 und 1,0 liegt, sondern mit Erhöhung der Porosität die Reaktionsgeschwindigkeit dermaßen zunimmt, daß die Anwendbarkeit der hochaktiven Metallpulver bei Wurtz-artigen Synthesen in allen Fällen wahrscheinlich erscheint, wo das Metall links von der B-W-Linie des Periodischen Systems liegt bzw. seine Elektronegativität weniger als 1,7 beträgt. Die Reaktivität der untersuchten Metalle mit Wasser und Haloiden stimmt im großen und ganzen mit der Reihenfolge der Elektronegativitätswerte überein, die bei den gegebenen Metallen die folgende ist: [10, 11].

### Elektronegativität einiger Metalle

Mg	Al	Zn	Cd	Pb	Sn	Fe	Bi
1,18	1,48	1,21	1,13	1,56	1,61	1,7	1,8
1,2	1,5	1,5	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8
Co	Ni	Cu	W				
1,7	—	0,96	2,0				
1,7	1,8	2,0	2,0				

Die ersten Ziffern sind die mit der GORDYSchen Formel errechneten Werte [1] und die Ziffern der unteren Zeile die derzeit akzeptierten empirischen Werte [11].

Auf Grund der erhaltenen Versuchswerte wurde festgestellt, daß mit der Minderung der Teilchengröße die Aktivität beträchtlich zunimmt, deshalb muß sich die Untersuchung der Reaktivität in erster Linie auf die Anwendung bei Wurtz-artigen Synthesen und außer den schon bekannten Alkali- und Alkali-Erdmetallen auf alle jene Metalle erstrecken, die einer Hydrolyse mit Wasser zugänglich sind. Diese untersuchten Metalle sind Aluminium, Zink, Cadmium, Blei, Eisen, Bismuth und Zinn. Bei diesen Metallen ist die Aktivität der Pulver teils wegen der verschiedenen Elektronegativität der Metalle, teils wegen der Teilchengröße in einer breiten Skala variierbar und ihre Anwendung sichert ein entsprechendes Reagens bei verschiedenen Reaktivität beanspruchenden chemischen Umwandlungen bzw. Synthesen im Sinne der Wurtzschen Reaktion. Neben der Veränderung der Aktivität der Metallpulver bietet sich eine Möglichkeit zur Änderung der Polarität der abreißenen Funktionsgruppe der organischen Reagenzien und zur Untersuchung der chemischen Reaktionen vor allem der Sulfonate (wo eine chemische Reaktion zu beobachten ist), aber auch der Merkaptane und Karbonsäurenitrile.

Die Variierung der Reagenzien kann auch von der Wurtzschen Reaktion abweichende Umwandlungen zeitigen, wie Reduktion oder partielle Reduktion, die von Zustandekommen neuer C-C-Bindungen begleitet sind.

Die Untersuchung der Aktivität der aus Metallegierungen hergestellten Pulver scheint angebracht. Hier ist zu bemerken, daß die Bewertung sich auch auf die Feinstruktur der Legierungen stützen muß. Annähernd wird die Reaktivität innerhalb der gegebenen Legierung von der Elektronegativitäts-Reihenfolge bestimmt, doch verlangt die Wirkung von Spuren verunreinigender Metalle eine eingehende Untersuchung, daher ist es kompliziert, die Reaktion durch Abwandlung der Legierungszusammensetzung zu beeinflussen. Zweckmäßiger ist es, die Aktivitätsänderung durch Anwendung eines Metalles in unterschiedlicher Teilchengröße herbeizuführen. Die durchgeführten Untersuchungen sichern die Möglichkeit, jene hochreinen Metallpulver von winziger Teilchengröße, die eine große chemische Aktivität zeigten bei verschiedenen chemischen Reaktionen, vor allem bei Wurtz-schen Synthesen anzuwenden.

An dieser Stelle sei den Forschern des Elektronen-mikroskopischen Laboratoriums der Attila József-Universität, Herrn N. HALÁSZ und Á. PÁRDU CZ für die Anfertigung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen unser Dank ausgesprochen.

#### Literatur

- [1] Mészáros, L.: Tetrahedron Letters 4951, (1967).
- [2] Wislicenus, J.: Ann. Chem. 149, 215 (1869).
- [3] Ullmann, F., J. Bielecki: Ber. 34, 2174 (1901).
- [4] Carlin, R. B., G. E. Foltz: J. Amer. Chem. Soc. 78, 1992 (1956).
- [5] Lewin, A. H., T. Cohen: Tetrahedron Letters 1965, 4531.
- [6] Mészáros, L., S. A. Gilde: Durchführung chemischer Reaktionen mit einem pneumatischen Spaltzertäuber. XXXVII<sup>e</sup> Congrès International de Chimie Industrielle, Madrid (1960), Chim. Ind. Genie Chim. 98, 161 (1967)
- [7] Mészáros, L.: Process for simultaneously preparing pyrophoric metals and furane. Ungarische Patentanmeldung ME-491. US. P. 3, 278, 296 (Oct. 11, 1966).
- [8] Mészáros, L.: Z. Metallkunde 60, 331 (1969).
- [9] Mészáros, L.: Farbe und Lack 75, 369 (1969).

- [10] *Goldy, W., W. Smith: Microwave Spectroscopy (J. Wiley, New York, 1953).*  
[11] *Szabó, Z.: Ausgewählte Kapitel aus der anorganischen Chemie. (Ungarisch p. 112. (Tankönyvkiadó Budapest, 1959).*

### ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ И ПРИМЕНИМОСТИ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ОПИЛОК В СИНТЕЗАХ ВУРЦА

*Л. Месарош, К. Шош, Ф. Широкаи*

Методом распыления, выработанным авторами металлические опилки определенного размера были изготовлены из 20 различных металлов. Было изучено их взаимодействие с водой и получилось, что при соответствующих размерах частиц Al и Mg более большой скоростью гидролизуются чем Zn, Cd, Pb, Sn, Fe и Bi. Эти металлические опилки подвергались качественным исследованиям при химических реакциях галогенидов и сульфатов. Химическая активность была испытана. На основе этого авторы намерены расширять применение сильно активных, очень чистых металлических опилок небольшого размера при регулированных реакциях, прежде всего при синтезах характера Вурца.