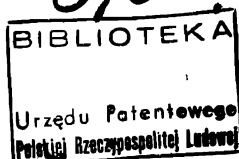


Opublikowano dnia 3 września 1963 r.



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47188

Kl. 12 o, 26/03
Kl. internat. C 07 f

Prof. dr Karl Ziegler

Mülheim, Niemiecka Republika Federalna

Sposób wytwarzania alkilometali na drodze elektrolizy

Patent trwa od dnia 1 września 1960 r.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania alkilometali przez elektrolizę związków glinoorganicznych. Dotychczas znane są sposoby wytwarzania alkilometali, w myśl których glinoorganiczne związki kompleksowe poddaje się elektrolizie stosując anodę z metalu, z którego ma być wytworzony alkilometal. Szczególną trudnością przy elektrolitycznym otrzymywaniu tych alkilometali przy zastosowaniu kompleksowych elektrolitów glinoorganicznych jest to, że następuje ponowny rozkład wytworzonych alkilometali na anodzie przez metal wydzielany na katodzie. Aby uniknąć tego rozkładu proponowano dotychczas następujące sposoby:

1. Stosowanie diafragmy między anodą i katodą z jednoczesnym przepływem elektrolitu z komory katodowej poprzez diafragmę do komory anodowej.
2. Prowadzenie elektrolizy w próżni, a zwłaszcza w wysokiej próżni. W tych warunkach

oddęstylowuje wytworzony alkilometal, zanim zostanie rozłożony na katodzie. Przy takim postępowaniu stosowanie diafragmy jest zbędne.

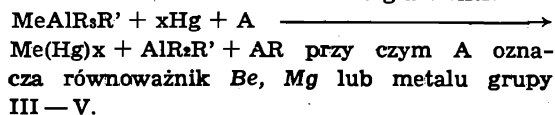
Prócz alkilometali, wytworzonych z metalu anodowego w czasie elektrolizy, powstaje w komorze anodowej zwykle wolny trójalkiloglin. Ten trójalkiloglin ma tendencję w przypadku wydzielania metalu na katodzie do rozkładu przez działanie tego metalu. W ten sposób zostaje zakłócone wydzielanie czystego metalu i zamiast tego tworzy się na katodzie mieszanina np. sodu i glinu, a w przypadku większej ilości wolnego trójalkiloglinu w komorze katodowej, tylko glin. Ten niepożądany rozkład tworzącego się w czasie elektrolizy wolnego trójalkiloglinu można powstrzymać przy pomocy podanych sposobów. Oba przytoczone sposoby zabezpieczające prawidłowy przebieg reakcji mają jednak poważne wady. Pierwszy sposób wykazuje wszystkie niedogodności, ja-

kie występują przy stosowaniu diafragm, jak również tę wadę, iż przy stosowaniu diafragmy odstęp między katodą i anodą nie może przekraczać pewnej wartości minimalnej. Z uwagi na stosunkowo małe elektrolityczne przewodnictwo elektrolitów glinoorganicznych, pociąga to za sobą konieczność stosowania wyższego napięcia i prowadzi do zwiększonego zużycia energii elektrycznej. Drugi sposób ma tę niedogodność, iż wymaga stosowania próżni. W niektórych przypadkach konieczne są bardzo wysokie próżnie (np. poniżej 1 mm Hg), aby uniknąć niepożądanego rozkładu, spowodowanego działaniem metalu katodowego na wolne alkilometale. W technice unika się na ogół takich sposobów. Ponadto sposób ten komplikuje się jeszcze przez to, że na anodzie tworzą się przy stosowanych gęstościach prądu, małe ilości gazowych produktów ubocznych. Te produkty trzeba dla utrzymania koniecznej próżni wypompować na bieżąco. Wskutek tego wzrastają koszty związane z napędem potrzebnych w tych przypadkach dużych pomp.

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania związków alkilowych berylu, magnezu, rtęci albo metali trzeciej do piątej grupy głównej układu okresowego pierwiastków przez stosowanie takiej elektrolizy kompleksowych glinoorganicznych elektrolitów, przy której w sposób jak najprostszy wyklucza się niepożądaną reakcję wydzielonego na katodzie metalu i przez to znacznie ułatwia przeprowadzenie procesu.

Sposób według wynalazku odróżnia się od dotychczas znanych tym, że elektrolit zawierający związki o wzorze ogólnym $Me (AlR_3R')$, w którym R oznacza reszty alkilowe R' oznacza resztę alkilową, resztę alkoksylową albo ewentualnie podstawioną grupę aroksylową albo fluor a Me oznacza sód, potas albo mieszaninę sodu i potasu, poddaje się elektrolizie stosując anodę z metalu, z którego ma być wytworzony alkilometal oraz katodę rtęciową. Reakcja przebiega według równania:

energia elektr.



Korzystne są zwłaszcza takie elektrolity, w których w ogólnym wzorze R oznacza pierwszorzędową resztę alkilową o prostym łańcuchu, zwłaszcza o 2 do 6 atomach węgla, a R' oznacza pierwszorzędową resztę alkilową o prostym łańcuchu węglowym, zwłaszcza o 2 do 6

atomach węgla, resztę o wzorze ogólnym OR'' (przy czym R'' oznacza resztę alkilową najlepiej o 2 do około 20 atomów węgla), resztę cykloalkoksylową albo fluor, a Me oznacza sód albo mieszaninę sodu i potasu o zawartości do 80% molowych potasu. Jako elektrolity wyjściowe korzystne są związki kompleksowe o wzorze ogólnym $MeAlR_3R''$, $NaF \cdot AlR_3$, $Na \cdot 2AlR_3$, lub ich mieszaniny, jednak można stosować w elektrolizie również związki eterowe albo trójalkiloaminowe.

W korzystnym wykonaniu sposobu według wynalazku stosuje się w czasie elektrolizy elektrolit, który obok związków o wzorze $MeAlR_3R'$ zawiera związki o wzorze ogólnym AlR_3R' , w którym R oznacza resztę alkilową, a R' resztę alkilową, alkoksylową albo aroksylową. W przypadku, gdy R' oznacza resztę alkilową, to znaczy w przypadku, gdy w elektrolizie są obecne dodatkowe wolne związki trójalkiloglinowe, mogą związki te o wzorze AlR_3 występować w elektrolizie w postaci pochodnych eterowych albo trójalkiloaminowych. Korzystne jest, jeśli w związkach o podanych ogólnych wzorach R oznacza jednakowe reszty alkilowe. Jeśli R' oznacza również reszty alkilowe, wówczas korzystne jest, jeśli R i R' oznaczają jednakowe grupy alkilowe.

Przez stosowanie w myśl wynalazku katody rtęciowej sposób prowadzenia procesu i tym samym budowa komór elektrolizera zostają bardzo uproszczone. W czasie elektrolizy nie potrzeba stosować ani próżni ani też diafragm. W czasie procesu elektrolizy na katodzie wydziela się z elektrolitu najpierw sód. Sód zostaje natychmiast związany przez katodę rtęciową na amalgamat. Okazało się nadspodziewanie, że sód wydzielony na katodzie i związany w postaci amalgamatu nie ma tendencji do ponownej reakcji z glinoorganicznymi związkami znajdującymi się w elektrolizie i nie wchodzi również w reakcję z wytworzonymi na anodzie alkilometalami, o ile stężenie sodu w amalgamacie nie wzrośnie do zbyt wysokich wartości. Dzięki sposobowi według wynalazku wydzielony na katodzie metal, który dotychczas komplikował proces przez reakcje wtórne, zostaje natychmiast przeprowadzony w taką postać, w której w warunkach procesu nie bierze udziału w reakcji w samym elektrolizie. Nie są więc potrzebne specjalne środki ostrożności zapobiegające przenikaniu produktów anodowych w pobliże katody.

Dla zwiększenia ekonomii przy stosowaniu

sposobu według wynalazku wskazane jest stosowanie dużych gęstości prądu.

Duże gęstości prądu powodują wytworzenie się dużych ilości związków alkilometali w jednostce czasu. Okazało się nadspodziewanie, że prowadzenie procesu według wynalazku przy dużych gęstościach prądu jest nie tylko możliwe, ale daje nawet znaczne korzyści.

Wbrew oczekiwaniom w sposobie według wynalazku, nawet przy stosowaniu wysokich gęstości prądu, nie następuje niepożądany rozkład wtórny związków glinowych zawartych w elektrolicie. Dopiero przez zastosowanie elektrody rtęciowej możliwe stało się stosowanie dużych gęstości prądu. Nawet przy stosowanych przeważnie w praktyce cienkich warstwach rtęciowych, przy których z natury rzeczy niebezpieczeństwo powstania wysokich koncentracji sodu jest szczególnie duże, nie występują żadne trudności.

Sposób według wynalazku może być zatem stosowany nie tylko w zakresie małych, lecz również przy dużych gęstościach prądu. Korzystne jest stosować gęstości do około 100 A/dm², można jednak również pracować przy wyższych gęstościach prądu. Jako dolną granicę stosuje się co najmniej 2, najlepiej 5 A/dm². W pewnych warunkach korzystne jest stosować gęstość prądu wynoszącą 10 A/dm². W wielu przypadkach dobre wyniki uzyskuje się przy gęstości prądu wynoszącej od około 30 do około 50 A/dm².

Sposób według wynalazku nadaje się zwłaszcza do wytwarzania związków alkilowych następujących metali: magnezu, rtęci, glinu i ołowiu. Okazało się nadspodziewanie, że przy sposobie według niniejszego wynalazku stosować można stosunkowo wysokie temperatury elektrolitu. Nawet w temperaturze do 180°C na katodzie wytwarza się amalgamat sodowy trwały w stosunku do elektrolitu. Korzystnie jest stosować w sposobie według wynalazku temperaturę od około 60°C, zwłaszcza od 100°C do 160°C. Elektroliza udaje się również w temperaturach poniżej 100°C, o ile elektrolit zachowuje postać ciekłą, co w przypadku koniecznym można osiągnąć przez dodanie nawet nieznacznych ilości specjalnych rozpuszczalników zwłaszcza eterów i trzeciorzędowych amin albo pochodnych eterowych trójalkiloglinu albo pochodnych aminowych trójalkiloglinu.

Proces prowadzi się najlepiej w taki sposób, aby na katodzie tworzył się amalgamat zawierający maksymalnie 1,5% wagowych sodu. W tym celu amalgamat odprowadza się w spo-

sób okresowy albo ciągły i zastępuje rtęcią nie zawierającą sodu albo zawierającą mniejszą ilość sodu. Jeśli zawartość procentowa sodu w rtęci w czasie elektrolizy podniesie się, wówczas tworzy się nadal amalgamat. Amalgamat taki w krótkim czasie została się jednak i staje się przyczyną trudności przy transporcie, zwłaszcza przy odprowadzaniu metalu katodowego sposobem ciągłym. Zawartość sodu w rtęci może być tym wyższa im wyższą temperaturę stosuje się w procesie elektrolizy.

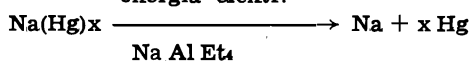
Ze względów ekonomicznych celowe jest przy stosowaniu sposobu według wynalazku uwalnianie odprowadzonego z elektrolizera amalgamatu sodowego przynajmniej częściowo z sodu i ponowne doprowadzanie do procesu elektrolizy.

Regenerację rtęci można prowadzić różnymi sposobami. Znane jest na przykład poddawanie amalgamatu sodowego procesowi elektrolizy przy zastosowaniu nieograniczonych elektrolitów, takich jak na przykład wodorotlenek sodowy, jodek sodowy i bromek sodowy, przy czym amalgamat w procesie elektrolizy jest katodą. Sód metaliczny wydzielą się przy tym na katodzie, podczas gdy na anodzie pozostaje rtęć, uwolniona od sodu.

Celem regeneracji rtęci z amalgamatu sodowego przy jednoczesnym uzyskaniu metalicznego sodu stosuje się w myśl wynalazku następujące postępowanie:

W drugiej elektrolizie (elektroliza wtórna) amalgamat sodowy stosuje się jako anodę i poddaje się go elektrolizie w elektrolicie zawierającym związki kompleksowe o wzorze ogólnym $MeAlR_3R'$ w którym Me oznacza sól albo mieszaninę sodu i potasu, R resztę alkilową, a R' wodór, resztę alkilową i/lub resztę alkoksylową albo aroksylową. W procesie elektrolizy wydzielą się na katodzie sól metaliczny, podczas gdy reszta uwolniona na anodzie wiąże jeden sól z metalu anodowego, na skutek czego powstaje na przykład etylsód, który reaguje natychmiast z wytworzonym równocześnie na anodzie wolnym trójalkiloglinem względnie alkoksydualkiloglinem albo aroksydualkiloglinem, tworząc odpowiedni związek kompleksowy. Dzięki temu elektrolit nie zmienia swego składu. Należy jednak w toku elektrolizy zwracać uwagę na to, aby amalgamat sodowy, bądź to tylko na powierzchni (na skutek zbyt dużej gęstości prądu) albo w całej swej masie (przez zbyt daleko posuniętą elektrolizę) nie oddał za dużo sodu, ponieważ w tym przypadku może tworzyć się na

anodzie nie tylko alkiłosód, lecz również niepożądana alkiłortęć. Lepiej jest przeto usuwać sól tylko częściowo z amalgamatu. Nie ma to jednak ujemnego znaczenia dla ponownego stosowania rtęci, traktowanej przez wtórną elektrolizę, do elektrolizy pierwotnej w celu wytworzenia alkiłometali. Stosując cyrkulację z szeregowo połączonymi komorami elektrolitycznymi można bowiem proces tak prowadzić, że po jednej stronie wchodzi tyle sodu rtęci, ile po drugiej stronie się odbiera, a przy tym stale zostaje utrzymana pożądana ilość sodu w rtęci. Reakcja elektrochemiczna przebiega np. według równania



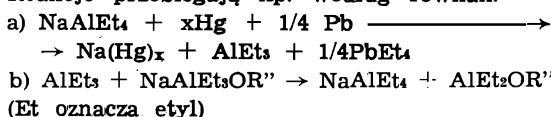
przy czym Et oznacza grupę etylową.

Wtórna elektroliza przebiega najlepiej w procesie trójwarstwowym. Amalgamat sodu tworzy przy tym najniższą warstwę, na niej znajduje się stopiony elektrolit. W tym elektrolicie kilka milimetrów ponad powierzchnią amalgamatu jest umieszczona siatka o dużych oczkach wykonana z materiału izolującego, na przykład z włókna szklanego lub tkaniny z włókna celulozowego. Katoda jest umieszczona na powierzchni elektrolitu. Wydzielony na katodzie sól, który przy stosowanych wyższych niż 100°C temperaturach zostaje wydzielony w postaci ciekłej, ma nieco większą gęstość niż elektrolit tak, że opada w elektrolicie ku dołowi. Ten stopiony sól opada na siatkę z materiału izolującego i zostaje na niej zatrzymany, tworząc trzecią warstwę „zawieszoną” w elektrolicie. Stąd można go bez trudności okresowo albo sposobem ciągłym odprowadzać.

Chcąc otrzymać specjalnie czysty sól, trzeba elektrolizę prowadzić dwukrotnie, w ten sposób, że sól z pierwszej elektrolizy rafinuje się w elektrolizie drugiej. Można to wykonać w jednej komorze. W tym celu między katodą i anodę wprowadza się jeszcze drugą siatkę z materiału izolującego z leżącą na niej warstwą sodu. Przestrzeń powyżej i poniżej tej środkowej warstwy sodu wypełniona jest elektrolitem tak, że przy przepływie prądu sól z amalgamatu po przejściu do elektrolitu zostaje wprawdzie wydzielony w warstwie środkowej jako sól surowy, a stąd po ponownym przejściu do elektrolitu wydzielony zostaje w górnej warstwie jako sól oczyszczony.

Podczas elektrolizy wytwarzają się, jak wiadomo, alkiłometale z metalu anodowego oraz

zawierające glin produkty rozkładu elektrolitu. Późniejszy rozdział otrzymanej mieszaniny reakcyjnej może narażać trudności, a zwłaszcza wtedy, gdy temperatury wrzenia wytworzonych alkiłometali oraz zawierających glin produktów rozkładu elektrolitu są tak bliskie że rozdział tych związków przez destylację nie jest możliwy albo bardzo trudny. Według dotychczas znanych metod produkty reakcji tworzące się przy anodzie, składające się z mieszaniny wytworzonego alkiłu metalu z wolnym trójalkiloglinem, poddaje się reakcji ze związkami kompleksowymi o wzorze ogólnym $\text{MeAlR}_3\text{OR}''$ już w czasie elektrolizy elektrolitu o wzorze ogólnym MeAlR_4 , albo po elektrolizie poza elektrolizerem. W ten sposób wolne trójalkile glinu przereagowują na czteroalkile glino-sodowe i wolne alkoksydualkile glinu, względnie aroksydualkile glinu. Rozdzielenie otrzymanych alkiłometali od tych związków za pomocą destylacji jest łatwe. Reakcje przebiegają np. według równań.

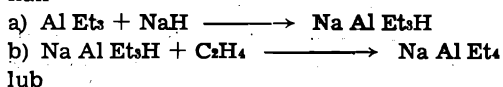


Przy stosowaniu sposobu według niniejszego wynalazku można wykorzystać te dotychczas znane sposoby zwłaszcza, jeśli rozdział tworzących się alkiłometali i zawierających glin produktów rozkładu elektrolitu naraża trudności. Przykładem mogą być czteroalkiloolowię, a zwłaszcza czteroetyloolów. W innych przypadkach może także dodatkowy zabieg okazać się zbyteczny. Przy wytwarzaniu trudnolotnego dwualkilomagnezu, rozdział otrzymanej mieszaniny dwualkilomagnezu i trójalkiloglinu udaje się w czasie elektrolizy lub też po niej przez oddestylowanie lotnego trójalkiloglinu, zwłaszcza w próżni. Jednak nie potrzeba w tym przypadku stosować próżni tak wysokiej, jak w metodach dotychczas znanych tak, że elektroliza próżniowa przy stosowaniu katody rtęciowej może być prowadzona bez trudności. Przy otrzymywaniu trójalkiloglinu zbędna jest oczywiście obróbka tworzących się produktów elektrolizy przez reakcję ich z wyżej wymienionymi związkami kompleksowymi.

Aby zwiększyć opłacalność procesu według wynalazku wskazane jest zastosowanie regeneracji produktów rozkładu elektrolitu, tworzących się w czasie elektrolizy i stosowanie ich w obiegu kołowym. Udaje się to bez trudności z produktami rozkładu zawierającymi glin, które powstają w elektrolicie w pobliżu

anody. W wyniku reakcji ubocznych przez rozkład reszt węglowodorowych przy anodzie tworzą się nieduże ilości gazowego produktu. Ten niepożądany rozkład nie następuje przy bardzo małych gęstościach prądu, wzrasta jednak przy większych gęstościach. Przy wykonywaniu sposobu według wynalazku w komorze próżniowej okazało się nadspodziewanie, że przy dalszym wzroście gęstości prądu do zakresu zalecanego według wynalazku maleje ponownie tworzenie się niepożądanych gazowych produktów reakcji, a nie wzrasta jak tego można było oczekiwać.

Tworzące się podczas elektrolizy, zawierające glin produkty rozkładu elektrolitu, przeprowadza się dla zwiększenia opłacalności procesu, w kompleksowe związki glinu, które znajdują zastosowanie w czasie elektrolizy jako elektrolit, albo jako środki do obróbki. Tak na przykład wolny trójalkiloglin działaniem potasowca zwłaszcza sodu, wodoru i olefinu przeprowadza się w kompleksowy związek czteroalkiloglinopotasowcowy, który można zastosować jako elektrolit w sposobie według wynalazku. Reakcja przebiega na przykład według równań



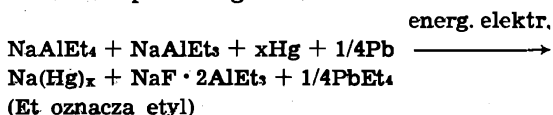
lub



Taka reakcja jest opisana w niemieckim opisie patentowym nr 917 006. Wolne związki alkoksydualkiloglinu albo aroksydualkiloglinu przechodzą również na skutek działania na przykład sodu, wodoru i olefin w kompleksowe związki złożone z połączeń alkoksyzodowych i trójalkiloglinowych, które mogą służyć jako elektrolit, albo jako dodatek podczas elektrolizy służący do usuwania niepożądanych wolnych związków trójalkiloglinu, albo do obróbki produktów elektrolizy poza elektrolizem. Sposoby regeneracji takich związków kompleksowych glinu z produktów rozkładu elektrolitu zawierających glin, są już znane. Można je stosować z korzyścią w zależności od panujących okoliczności.

W ten sposób można wytwarzanie alkilometali według wynalazku przeprowadzać w obiegu kołowym. Związki zawierające elektrolity o wzorze ogólnym $\text{Me}(\text{AlR}_3\text{R}')_x$ poddaje się wówczas elektrolizie na anodach z metalu, z którego alkilometale mają być wytworzone oraz katodach rtęciowych. Wydzielający się na katodzie amalgamat sodowy odbiera się przed zestaleniem najlepiej sposobem ciągłym

z komory elektrolizera i w drugim procesie elektrolizy (elektroliza wtórna) pozbawia przynajmniej częściowo sodu, po czym rtęć tę zawraca do elektrolizy pierwotnej w celu wytworzenia alkilometali. Równocześnie oddziela się od elektrolitu mieszaninę wytworzonych alkilometali i zawierających glin produktów rozkładu elektrolitu. Mieszaninę tę rozdziela się. Następnie zawierające glin produkty rozkładu poddaje się reakcji z sodem, otrzymanym w elektrolizie wtórnej amalgamatu sodu, wodorem i olefinami, a produkt tej reakcji zawraca do pierwotnej elektrolizy, gdyż odpowiada on składnikom elektrolitu zużytem w czasie elektrolizy. Przy takim prowadzeniu procesu trzeba, pomijając nieuniknione straty związków glicynicznych, uzupełniać stale jedynie produkty wyjściowe do syntezy alkilometali, a mianowicie metal, którego alkil jest wytwarzany, wodór i odpowiednie olefiny. Wszystkie pozostałe środki pomocnicze, potrzebne do reakcji, prowadzone są w obiegu kołowym. Można również prowadzić inne sposoby cyrkulacyjne. Tak na przykład można pracować z elektrolitem, zawierającym $\text{NaF} \cdot 2\text{AlR}_3$ (związek 1:2) oraz $\text{NaF} \cdot \text{AlR}_3$ (związek 1:1). — Reakcja elektrochemiczna przebiega wówczas np. według równania



Podczas elektrolizy prócz powstającego z metalu anodowego alkilometalu utworzony zostaje więc jeszcze trójalkiloglin. Ten ostatni reaguje z zawartym w elektrolicie związkiem 1:1 na związek 1:2 tak, że oddzielenie alkilometalu, utworzonego z metalu anodowego, następuje bez trudności. Z elektrolitu odbiera się w sposób okresowy lub ciągły pewną ilość związku 1:2 i w miarę jak związek 1:1 przereagowuje w czasie elektrolizy na związek 1:2 przeprowadza się go przez traktowanie sodem, wodorem i olefinami na mieszaninę związku 1:1 i NaAlR_3 . Otrzymane produkty doprowadza się następnie do elektrolitu. Tworzy się tu z wytworzonego na anodzie produktu elektrolizy R_2AlF i związku czteroalkiloglinowosodowego natychmiast związek 1:2. Dzięki temu powstaje ponownie mieszanina wyjściowa zawierająca związki 1:1 i 1:2.

Sposób według wynalazku można stosować przy stosunkowo niskich napięciach przyłożonych do zacisków elektrolizera na przykład przy napięciu 1–5 V, zwłaszcza 1,5–3 V.

Wybór urządzeń do elektrolizy oraz warunków można dostosowywać w zależności od każdorazowych wymagań.

Szczególnie prostym przypadkiem jest wyrób trójetylloglinu albo dwuetylomagnezu, ponieważ są to alkiometale, które są lżejsze od elektrolitu w elektrolizie pierwotnej. Utworzone alkiometale wypływają na wierzch w płynie elektrolitycznym i mogą być stąd odbierane jako oddzielna warstwa, bowiem nie mieszają się one z nim. Wytwarzanie tych związków może odbywać się na przykład w sposób następujący:

Urządzenie do elektrolizy stanowi zwykle, ogrzewane naczynie cylindryczne, w którym na dnie znajduje się warstwa na przykład 1 do 2 cm rtęci. Na rtęć wlewa się stopiony elektrolit na przykład czteroetyloglinosód, albo też elektrolit mieszany o większym przewodnictwie elektrolitycznym, na przykład mieszaninę czteroetyloglinosodu z czteroetyloglinopotasem. W elektrolizie zanurzony jest zespół elektrod składający się z blisko siebie ustawionych pionowych płyt z glinu lub magnezu. Powyższe płyty mają grubość 2 do 3 mm. Odstęp ich wynosi około 2 mm. Taki układ płyt jest korzystny, ponieważ w czasie elektrolizy wytwarzają się małe ilości gazów na anodzie. Powyższe gazy mogą przy pionowym układzie płyt uchodzić łatwo do góry, podczas gdy przy masywnym bloku metalowym przykryłyby powierzchnię metalu od dołu i przez to spowodowałyby przerwanie dopływu prądu. Odległość zespołu elektrod od powierzchni rtęci wynosi kilka milimetrów. Elektrolizę przeprowadza się na przykład przy napięciu wynoszącym około 2 V na zaciskach i przy gęstościach prądu 15 do 20 A/dm² (w przypadku zastosowania czteroetyloglinosodu jako elektrolitu). Przy zastosowaniu mieszanych elektrolitów wartości te są jeszcze korzystniejsze. Zespół elektrod rozpuszcza się począwszy od dolnych krawędzi. Rtęć przemienia się stopniowo w coraz silniejszy amalgamat sodu, natomiast na powierzchni elektrolitu gromadzi się w pobliżu glinowych anod trójetylloglin. W przypadku stosowania anod magnezowych gromadzi się płynna mieszanina o składzie $Mg(C_2H_5)_2 + 2Al(C_2H_5)_3$. Powyższa mieszanina jest właściwie luźnym związkiem kompleksowym, który można przez ogrzewanie w próżni rozdzielić na dwuetylo-magnez, który pozostaje jako pozostałość i trójetylloglin, który oddestylowuje. Jeśli stosuje się anody glinowe, wówczas otrzymuje się, jak zwykle na trzy równoważniki prądu, 4 cząsteczki trójetyl-

loglinu. Z tego jedna cząsteczka tworzy się z glinu metalicznego, a trzy powstają z elektrolitu na skutek jego rozkładu. Trójetylloglin i elektrolit rozwarstwiają się doskonale. Przy postępowaniu ciągłym należy stale doprowadzać czteroetyloglinosód, a utworzony trójetylloglin odprowadzać. Również należy amalgamat od czasu do czasu, albo stale odprowadzać i zastępować świeżą rtęcią. Amalgamat poddaje się następnie opisanej elektrolizie wtórnej, podczas gdy z utworzonych czterech cząsteczek trójetylloglinu trzy poddaje się regeneracji w celu doprowadzenia do elektrolizy pierwotnej. Do regeneracji ma się do dyspozycji sól, otrzymany na katodzie elektrolizy wtórnej. Sól ten poddaje się reakcji z wodorem na wodorek sodu, który dodany zostaje do trójetylloglinu i następnie traktowany etylenem. Jakikolwiek rozkład trójetylloglinu z wydzieleniem glinu na skutek zetknięcia z amalgamatem sodu nie następuje nawet przy długim okresie stykania się tych substancji i przy wyższych temperaturach wynoszących na przykład 160 do 180°C. Można również modyfikując proces oddestylować z komory elektrolitycznej tworzący się trójetylloglin przy zastosowaniu nieznacznej próżni. Specjalnie wysoka próżnia, jaka była wymagana w dotychczas znanych sposobach jest oczywiście w sposobie według wynalazku niepotrzebna. Opisane urządzenie jest z tego powodu tak proste, ponieważ w tych przypadkach powstają związki metaloorganiczne, lżejsze od elektrolitu i wypływające na górę.

W innych przypadkach na przykład przy wyrobie czteroalkilołowiu wytworzony alkiometal może opadać w elektrolizie ku dołowi. Gdyby nie zastosowano żadnych specjalnych zabiegów, powierzchnia rtęci na katodzie zostałaby przykryta płynnym alkiometalem i przepływ prądu w elektrolizie zostałby przerwany. Należy w tym przypadku zastosować modyfikację procesu. W myśl wynalazku stosuje się w takich przypadkach ruch roztworu elektrolitu w komorze elektrolitycznej. Postępuje się w taki sposób, aby elektrolit przepływający w pobliżu powierzchni rtęci zabierał ze sobą opadające związki alkiometalu. Te ostatnie opadają następnie na dno aparatury w miejscu, gdzie przepływ elektrolitu jest słabszy i w którym pokrycie rtęci nie może już nastąpić.

Do stosowania sposobu według wynalazku na skalę techniczną można użyć rozmaicie skonstruowanych aparatów, z których cztery uwidoczniono przykładowo na rysunku. Nada-

ją się one zwłaszcza do otrzymywania cztero-etylo-ołowiu, można je jednak bez trudności stosować również do wytwarzania innych alkilometali.

Na rysunku fig. 1a przedstawia przekrój osiowy urządzenia, fig. 1b schematycznie konstrukcję jego katody, fig. 1c — przekrój osiowy tej katody, fig. 2 — przekrój osiowy urządzenia o nieco innej konstrukcji, fig. 3a — analogiczny przekrój innej odmiany urządzenia, fig. 3b — urządzenie według fig. 3a w przekroju poprzecznym, fig. 4a — przekrój innej odmiany urządzenia płaszczyzną pionową, fig. 4b — fragment przekroju urządzenia według fig. 4a w przekroju płaszczyzną poziomą, fig. 4c i 4d objaśniają konstrukcję anody tego urządzenia.

Na fig. 1 przedstawiono komorę elektrolityczną, którą można wykorzystywać do natężenia 500 A. Urządzenie składa się z dolnego naczynia A o cylindrycznym kształcie, którego budowę podaje fig. 1a. Naczynie to zawiera w czasie elektrolizy główną ilość elektrolitu. W dolnej części zwężonej gromadzi się ciężka warstwa alkilometalu, którą można od czasu do czasu odpuszczać za pomocą kurków H. Zwężenie naczynia A pozwala na chłodzenie warstwy alkilometalu, bez znacniejszego ochłodzenia elektrolitu. Ze względu na oszczędność prądu (zwiększenie przewodnictwa) utrzymuje się temperaturę we właściwej strefie elektrolitycznej, najlepiej powyżej 100°C, jednak gotowy alkilometal zbierający się na dole nie powinien mieć temperatury wyższej niż 70°C..

Naczynie A posiada w górnej części przykrywkę B; budowa naczynia wynika z rysunku zwłaszcza z fig. 1b. Z rysunku widać, że talerz B jest w środku wgłębiony i na zewnątrz posiada kołnierz z otworami. Talerz ten wypełniony jest rtęcią. Rtęć doprowadza się i odprowadza w miejscach oznaczonych „Hg” i strzałkami przez otwory nawiercone w kołnierzu talerza. Talerz jest emaliowany i dzięki temu izolowany elektrycznie. Powyżej talerza znajduje się kołpak C służący do odcięcia dopływu powietrza, którego w szczegółach nie przedstawiono. Wewnątrz kołpaka znajduje się blok ołowiany Pb, zaopatrzony w centralnie nawiercony otwór. Urządzenia do zawieszania bloku nie przedstawiono, aby nie komplikować rysunku. Urządzenie to musi być tak wykonane, aby blok można było łatwo i z potrzebną dokładnością opuszczać w dół w czasie elektrolizy. W środku urządzenia znajduje się mieszadło R.

Dolna powierzchnia bloku ołowianego oddalona jest kilka milimetrów od lustra rtęci. Przy przepływie prądu kropki alkilometalu, wytworzone w dolnej powierzchni bloku porywane zostają przez strumień elektrolitu, wytwarzany ruchem mieszadła. Dzięki temu w celu umożliwienia przepływu prądu powierzchnie ołowiu i rtęci są oczyszczane. Gromadzące się na ołowiu banieczki gazowe zostają w ten sposób również usuwane. Komorę elektrolityczną można odpowiednio ogrzewać za pomocą zewnętrznego cylindrycznego płaszcza naczynia A, albo też chłodzić w przypadku stosowania dużych gęstości prądu. Średnica części pierścieniowej B zawierającej rtęć wynosi na przykład około 30 do 40 cm. Komorę można jednak jeszcze powiększyć. Ponadto można z łatwością kilka takich elektrod B i C umieścić we wspólnym większym naczyniu dolnym A. Średnicy nie można dowolnie zwiększać, ponieważ w tym przypadku prędkości przepływu na zewnętrznym brzegu rtęci są za małe, a w środkowym otworze za duże. Przy odpowiednich wymiarach można zawsze dostosować prędkość mieszania, która utrzymuje elektrolit w wystarczającym ruchu, pozostawiając przy tym rtęć całkowicie w spokoju tak, że lustro rtęci jest praktycznie nieruchome. Korzystnie jest łączyć komorę elektrolityczną z drugą, w której rtęć jest anodą i w której rtęć zostaje oczyszczona od sodu. Rtęć cyркуluje wówczas między obu komorami.

Inny przykład wykonania urządzenia, które można kombinować z urządzeniem według fig. 1, przedstawiono na fig. 2. W wykonaniu przedstawionym na fig. 1 nie jest rozwiązany problem ciągłego uzupełnienia rozpuszczającego się ołowiu. Po zużyciu pierwotnie zawieszonego bloku ołowianego, trzeba usunąć wrażliwy na powietrze elektrolit, komorę wypłukać i po zawieszeniu nowego bloku z ołowiu, komorę na nowo uruchomić. Na fig. 2 przedstawiono górną część urządzenia umożliwiającego pracę sposobem ciągłym. Na środku widoczny jest talerz B mający takie same znaczenie jak na fig. 1. Dolne naczynie A jest natomiast tylko zaznaczone. Blok ołowiany Pb umieszczony jest w górnej części w oddzielnym cylindrze Z, który może być chłodzony od zewnątrz K. Urządzenie zamknięte jest od góry przykrywką D, przez którą przechodzi wydrążona śruba S, którą można obracać od zewnątrz za pomocą odpowiedniego klucza. Na śrubie jest nakręcony blok ołowiany Pb za pomocą odpowiedniego gwintu. Wewnętrzna ściana Z i śruba S sma-

rowane są smarem wytrzymałym na działanie temperatur do 400°C.

Przy uruchamianiu urządzenia wprowadza się wpierw zawieszony na śrubie blok z ołowiu do aparatu i w czasie elektrolizy przesuwa się blok przez pokręcanie śruby. Należy przy tym dbać o to, aby blok nie wykonywał obrotów wraz ze śrubą. W ten sposób przy odpowiednim ruchu śruby blok z ołowiu powoli się opuszcza i uzupełnia ołów zużywający się w czasie elektrolizy.

Skoło odpowiednia ilość ołowiu zostanie zużyta, wlewa się przez górny otwór w przykrywie D stopiony ołów. Dzięki zastosowaniu smaru na ścianach i na śrubie zapobiega się przyczepianiu ołowiu do części metalowych (stal) w miejscu K i S, tak że na dole może rozpuścić się dowolna ilość ołowiu, a z góry można ołów uzupełniać, co pozwala na eksploatację urządzenia systemem ciągłym.

Inne rozwiązanie przedstawiono na fig. 3. Urządzenie przedstawione na fig. 1 i 2 jest nieco nieporęczne, ponieważ wprowadzany blok z ołowiu jest ciężki. Na fig. 3 przedstawiono inny przykład wykonania urządzenia, w którym blok z ołowiu zastąpiony jest zespołem 18 oddzielnych cylindrów ołowianych o małych średnicach. Cylindry te zawieszono na oddzielnych śrubach w górnej pokrywce. Doprowadzanie odbywa się tu przez ostrożne pokręcanie poszczególnych śrub. Dla uproszczenia nie przedstawiono na fig. 1—3 otworów do uzupełniania zużytego elektrolitu.

Wreszcie na fig. 4 przedstawiono urządzenie, w którym uzupełnianie rozpuszczającego się ołowiu osiąga się w jeszcze prostszy sposób, niż przy dotychczas opisanych urządzeniach.

Na fig. 4a przedstawiono komorę elektrolityczną w przekroju podłużnym, tym razem nie cylindryczną, a (przynajmniej w górnej części) o kształcie prostopadłości. Również to urządzenie ma w środku zbiornik B w kształcie wanny do rtęci, którą doprowadza się z jednej strony i odprowadza z drugiej. W wannie tej o prostokątnym przekroju umieszcza się równolegle do kierunku przepływu rtęci pewną ilość izolujących listew G, na przykład pasków szklanych ustawionych na krawędzi, z których jeden uwidocznił na fig. 4a, a które lepiej są widoczne na fig. 4b w widoku z góry.

Na fig. 4c uwidocznił w jaki sposób na powyższe listwy ustawia się płyty z ołowiu Pb. Komorę elektrolityczną można wypełniać na całej szerokości takimi płytami ołowio-
wymi,

które wspierają się wzajemnie. Płyty z ołowiu zakończone są na górze ostro w postaci daszka. Do uzupełniania ołowiu służą płyty podobne, które w dolnej części posiadają wybrania dostosowane do kształtu daszka.

Na fig. 4d przedstawiono szereg takich płyt z ołowiu w różnych stadiach rozpuszczania. Po przepływie prądu tworzy się w przestrzeniach znajdujących się między listwami wsporczymi sklepienia, jednak dolne części płyt spoczywające na listwach szklanych zostają z boku rozpuszczone, tak że ołów obniża się stale. Nowe płyty należy w porę nakładać. Jak widać z prawej strony fig. 4d płyta może się całkowicie rozpuścić, przy czym nie zachodzą możliwości, aby tworzyły się luźne resztki wpadające do rtęci i powodujące zwarcia. Gdyby nie zastosowano sposobu polegającego na nadawaniu blokowi zakończenia w kształcie daszka, wówczas ostatnie resztki dolnej płyty ołowianej tworzyłyby cienkie folie, które jak z praktyki stwierdzono, nie rozpuszczają się nigdy równomiernie, co mogłoby dać powód do powstawania luźnych resztek ołowiu między listwami. Mogłoby to powodować zakłócenia w ruchu, w przypadku gdyby rozpuściły się resztki dolnej płyty, a dolna płaszczyzna następnej płyty powodowałaby docisk.

Odstęp między rtęcią i dolną powierzchnią płyt ołowianych wynosi od kilku milimetrów do kilku centymetrów. Rozumie się, że według podanej tu zasady można nad dowolnie dużą poziomą katodą rtęciową umieszczać anody ołowiane przy zapewnieniu niezawodnego działania bez specjalnych urządzeń do doprowadzania ołowiu, prócz dokładania w odpowiednim czasie zapasowych anod. Przy tym sposobie można łatwo osiągnąć to, że płyty ołowiane stanowią równocześnie odcięcie dopływu powietrza od góry. Wykonanie to nadaje się zwłaszcza do dużych komór, które w swej środkowej części zawierającej rtęć podobne są do znanych komór amalgamatowych, stosowanych przy elektrolizie chlorków potasowców.

Na fig. 5 przedstawiono przykład wykonania komory do wytwarzania czteroetylo-
ołowiu w skali od 1 do 2 ton na dobę. Uzupełnianie ołowiu w tej komorze jest szczególnie łatwe. W środku znajduje się warstwa płynącej rtęci (Hg). W tej części urządzenie jest podobne do znanych komór amalgamatowych służących do elektrolizy wodnych roztworów soli kuchennej. W czasie procesu rtęć płynie w postaci cienkiej warstwy ze strony lewej na prawą na nieznacznie pochylonej płycie metalowej na

odcinku kilkumetrowym. Po prawej stronie odbiera się amalgamat. Miejsca odbioru nie zaznaczono. Katoda rtęciowa spoczywa na długiej podstawie o przekroju koryta, zawierającego większą ilość elektrolitu, w którym to korycie dzięki podłużnej przegrodzie w środku oraz kilku mieszadłom można wytwarzać cyrkulację w taki sposób, że elektrolit podnosi się na jednym końcu urządzenia, przepływa przestrzenią między rtęcią i anodami i na drugim końcu znowu opada. Pozostałe szczegóły dotyczące oddzielenia czteroetylo-olowiu wynikają z porównania z pozostałymi figurami.

Szczególnie charakterystyczny dla tej komory jest sposób umieszczenia anod ołowionych. Elektrody te wykonane są z płyt w postaci prostopadłościanów, które na specjalnych urządzeniach są tak zawieszane, że dzięki pochyleniu dwóch nośnych szyn *S* mogą ruchem tocznym przesuwane być ze strony lewej ku prawej. Przy pierwszym napełnieniu komory stosuje się płyty ołowiane o stopniowo malejącej wysokości od strony lewej ku prawej. Na obu końcach elektrolizera znajdują się urządzenia do wprowadzania i wyprowadzania anod, których konstrukcja nie jest na rysunku uwidoczniiona, a które umożliwiają po lewej stronie wyprowadzenie z elektrolizera zużytych płyt wraz z ich zespolami, służącymi do zawieszania, a po lewej stronie w powstałą lukę wprowadzić nową płytę.

Za pomocą tego urządzenia o prostej konstrukcji można osiągnąć to, że przy powolnym poruszaniu wszystkich płyt od strony lewej ku prawej ubytek ołowiu u dołu płyt zostaje skompensowany na skutek poruszania się tych płyt w dół po równi pochyłej. Dzięki temu zachowany zostaje stały odstęp pomiędzy ołowiem a rtęcią, który to odstęp powinien wynosić kilka milimetrów. Urządzenie pracuje w sposób ciągły. Jest ono bardzo wygodne w eksploatacji, ponieważ manipulacje przy obsłudze wykonuje się tylko w dwóch miejscach, a mianowicie na obu końcach i nie potrzeba obsługiwać całego przekroju komory w celu uzupełnienia ubytku ołowiu. Górna część urządzenia może być całkowicie zabezpieczona przed dostępem powietrza. Wprowadzenie i wyjmowanie elektrod do urządzenia wykonuje się jedynie na małej przestrzeni, przy czym miejsca te można wykonać w postaci słuz, wypełnionych gazem obojętnym.

Przykład I. W aparaturze przedstawionej na fig. 1 poddaje się elektrolizie, stosując anody z ołowiu, elektrolit mieszany składający

się z 50% czteroetyloglinopotasu i 50% czteroetyloglinosodu w temperaturze 100°C. Gęstość prądu utrzymuje się 60 A/dm² stosując na zaciskach 7,5 V. Odpowiednio do przepływu prądu doprowadza się do elektrolizera czteroetyloglinosód, a mianowicie na każde 26,8 Amperogodzin 166 g NaAl(C₂H₅)₄. Wytworzona na anodzie mieszanina składająca się z 81 g czteroetyloolowiu oraz 114 g czteroetyloglinu trudno rozpuszczalna w elektrolicie gromadzi się w dolnej części aparatury w miejscu *H* i może być z tego miejsca okresowo odprowadzana. Tworzący się przy katodzie amalgamat sodu odbiera się bieżąco w miejscu *Hg*, gdy zawartość sodu w rtęci osiągnie 1%. W komorze wtórnej sól oddziela się od amalgamatu aż do momentu, gdy zawartość sodu obniży się do 0,2%. Amalgamat o obniżonej zawartości sodu doprowadza się sposobem ciągłym do komory elektrolitycznej.

Na 26,8 Amperogodzin otrzymuje się 81 g czteroetyloolowiu i 114 g czteroetyloglinu, co odpowiada 100% wydajności teoretycznej oraz 23 g sodu rozpuszczonego w rtęci. Oddzielenie czteroetyloolowiu i czteroetyloglinu można przeprowadzić w znany sposób przez reakcję tej mieszaniny z odpowiednim związkiem zespolonym zawierającym alkilohydroksysód i czteroetyloglin i następnie przez destylację.

Zamiast mieszanin czteroetyloglinosodu z czteroetyloglinopotasem można by zastosować również ich roztwory, na przykład mieszaniny z eterami takimi jak eter dwuetylowy, dwubutyłowy, czterohydrofuran, eter dwu- i trójglikolodwualkilowy, w stosunku molowym ca 1:1. Na anodzie tworzy się wówczas obok czteroetyloolowiu odpowiednia pochodna eterowa czteroetyloglinu, względnie w przypadku obecności trzeciorzędowych amin takich jak trójetyloamina, odpowiednia pochodna aminowa. Ponieważ w tych mieszaninach elektrolitów nie zachodzi rozwarstwienie związków kompleksowych i niekompleksowych, część elektrolitu należy uwalniać w sposób ciągły od niekompleksowych alkilów metali przez destylację w próżni.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I stosując elektrolit składający się z 90% czteroetyloglinosodu i 10% związku zespolonego zawierającego decylohydroksysód oraz trójetyloglin. Z prędkością odpowiednią do przepływu prądu dostaje się związek zespolony zawierający decylohydroksysód i trójetyloglin w ilości 299 g na 26,8 Amperogodzin. Mieszanina czteroetyloolowiu i decylo-

hydroksydwuetyloglinu wydziela się jako trudno rozpuszczalna warstwa i gromadzi na dnie naczynia przy H , skąd można ją okresowo odprowadzać. Z powyższej mieszaniny można oddestylować czteroetyloolów w temperaturze $100^{\circ}C$ przy 1 mm Hg. Pozostałość składa się z czystego decylohydroksydwuetyloglinu, który można przeprowadzać za pomocą NaH i etylenu w temperaturze $190^{\circ}C$ i przy ciśnieniu 10 atm etylenu w związek zespolony zawierający decylohydroksyd oraz trójetyloglin i stosować ponownie do elektrolizy. Amalgamat sodowy z katody przy zawartości 1,5% sodu w rtęci odbiera się w sposób ciągły i usuwa sól, doprowadzając ponownie do obiegu amalgamat o zawartości 0,2% sodu.

Przykład III. W aparaturze przedstawionej na fig. 1 elektrolizuje się elektrolit o składzie $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, stosując anodę glinową. Odpowiednio do przepływu prądu wprowadza się z góry do komory stopiony czteroetyloglinosód. Temperatura w procesie elektrolizy wynosi $150^{\circ}C$, gęstość prądu $20 A/dm^2$, napięcie przy zaciskach 3,5 V. Wytworzony przy anodzie trudno rozpuszczalny w elektrolicie trójetyloglin wydziela się w górnej części aparatury, jeśli strefy słabszego przepływu umieści się w górnej części urządzenia. Na 26,8 Amperogodzin wydziela się 152 g trójetyloglinu, z czego 38 g stanowi związek nowo wytworzony.

W odniesieniu do amalgamatu sodowego postępuje się jak opisano w przykładzie I. Przykład IV. Proces elektrolizy prowadzi się przy użyciu takiego samego elektrolitu jak w przykładzie III, przy zastosowaniu elektrody ołowianej w temperaturze $70^{\circ}C$. Na każde 26,8 Amperogodzin doprowadza się do elektrolizera stopioną mieszaninę składającą się z 156 g trójetylofluorku glinosodowego i 166 g czteroetyloglinosodu. Przy napięciu na zaciskach 5 V otrzymuje się gęstość prądu $10 A/dm^2$. Z elektrolitu wydziela się czysty czteroetyloolów i gromadzi się na dnie komory elektrolitycznej przy H skąd można go okresowo odprowadzać. Z komory elektrolitycznej odbiera się w sposób ciągły na każde 26,8 Amperogodzin 270 g $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, uwalnia przez przemycanie oktanem w temperaturze $20^{\circ}C$ od rozpuszczonego czteroetyloolowiu i zadaje pozbawiony ołowiu związek na każde 270 g 24 gramami sodu i ogrzewa mieszając do temperatury $100^{\circ}C$. Wodorek sodowy rozpuszcza się całkowicie. Otrzymaną mieszaninę reakcyjną składającą się z 156 g $NaAl(C_2H_5)_2F$ i 138 g $NaAl(C_2H_5)_2H$ wysyca się w temperaturze $150^{\circ}C$ oraz przy ci-

śnieniu 20 atm etylenem aż do chwili, gdy przestanie opadać ciśnienie. Otrzymaną mieszaninę składającą się z 156 g $NaAl(C_2H_5)_2F$ i 166 g czteroetyloglinosodu można ponownie stosować do elektrolizy.

Po dalszym przerobie roztworu oktanowego czteroetyloolowiu i połączeniu z bezpośrednio wydzielonym $Pb(C_2H_5)_4$ uzyskuje się na każde 26,8 amperogodzin 79 g czteroetyloolowiu, co równa się 98% wydajności teoretycznej.

W odniesieniu do amalgamatu sodowego postępuje się jak opisano w przykładzie I. Przykład V. Postępuje się jak w przykładzie I stosując anodę z magnezu. Na anodzie tworzy się związek o składzie $Mg(C_2H_5)_2 \cdot 2Al(C_2H_5)_3$, który jako trudno rozpuszczalny wydziela się jako warstwa górna. W tym miejscu można odprowadzać otrzymany związek, ogrzewając go do temperatury $100^{\circ}C$ w próżni wynoszącej 10^{-3} tora. Prawie cały czteroetyloglin otrzymuje się w postaci destylatu. Pozostałość zawiesza się w suchym pentanie, nierozpuszczalny dwuetylomagnez oddziela się od pentanu przez odwirowanie. Po zdekantowaniu pentanu suszy się osad w próżni 10^{-3} tora przy $80^{\circ}C$. Otrzymuje się w ten sposób czysty dwuetylomagnez wolny od glinu, w ilości 39 g na 26,8 Amperogodzin, co odpowiada 96,5% wydajności teoretycznej.

Przykład VI. Aparatura do elektrolizy składa się ze zwykłego ogrzewanego cylindrycznego naczynia, na którego dnie znajduje się rtęć w warstwie o grubości na przykład 1–2 cm. Na rtęć nalewa się stopiony czteroetyloglinosód. W powyższym elektrolicie zanurzony jest zespół blisko umieszczonych pionowych płyt z indu. Płyty mogą mieć grubość na przykład 2–3 mm. Odstęp płyt wynosi około 2 mm. Taki układ płyt jest wskazany, ponieważ w elektrolicie tworzą się małe ilości gazu przy anodzie. Gazy mogą w takim układzie pionowych płyt uchodzić do góry. Zespół płyt zbliża się do rtęci na odległość kilku milimetrów. Proces elektrolizy prowadzi się przy napięciu 4V na zaciskach i gęstości prądu $15 A/dm^2$ w temperaturze $125^{\circ}C$. Zespół płyt rozpuszcza się począwszy od dolnych krawędzi. Rtęć zamienia się stopniowo w coraz mocniejszy amalgamat sodowy, a na powierzchni warstwy elektrolitu gromadzi się mieszanina trójetyloindu i trójetyloglin. Powyższą mieszaninę można odprowadzać okresowo, albo w sposób ciągły. W miarę przepływu prądu dodaje się do komory stopiony czteroetyloglinosód, a mianowicie na każde 26,8 Amperogodzin po 166 f. Po

osiągnięciu 0,3% zawartości sodu w amalgamacie, trzeba amalgamat w sposób okresowy lub ciągle usuwać z komory i zastąpić amalgamatem o mniejszej zawartości sodu. W elektrolizie wtórnej usuwa się z amalgamatu sód do zawartości 0,1% i stosuje amalgamat ponownie jako katodę. Otrzymaną mieszaninę składającą się z trójetylolindu i trójetylloglinu rozdziela się w próżni 0,6 tora w temperaturze 42°C (mierzone w parze) nad trójetylolind (destylat) i trójetylloglin (pozostałość). Trójetylloglin przeprowadza się z powrotem w trójetylloglinosód działaniem wodoru sodowego i etylenu w temperaturze 180°C i 20 atm. Wydajność trójetylenoidu: 58 g na każde 26,8 Amperogodzin, co równa się 86,5% wydajności teoretycznej.

Przykład VII. Postępuje się jak w przykładzie VI stosując płyty z antymonu jako anody. Otrzymaną mieszaninę składającą się z trójetylolantymonu i trójetylloglinu ogrzewa się w próżni 15 tora do temperatury 90°C (mierzona w cieczy). W tych warunkach oddestylowuje całkowicie trójetylolantymon. Destylat zawiera małe ilości trójetylloglinu. Trójetylolantymon można oczyścić przez zwykłą destylację z parą wodną. $Sb(C_2H_5)_3$ nie reaguje z wodą.

Wydajność $Sb(C_2H_5)_3$ wynosi 70 g na każde 26,8 Amperogodzin, co stanowi 100% wydajności teoretycznej.

Należy zaznaczyć, że wskutek wrażliwości elektrolitów oraz przeważającej ilości produktów reakcji na działanie powietrza i wody, trzeba wszystkie procesy prowadzić bez dostępu wilgoci i w atmosferze gazów obojętnych, takich jak azot, albo argon.

Przykład VIII. W aparaturze według przykładu I przeprowadza się elektrolizę stosując mieszaninę elektrolitu składającą się z 50% czteroetyloglinopotasu i 50% czteroetyloglinosodu. Jako anody stosuje się cynę. Elektrolizę przeprowadza się przy napięciu 3,5 V na zaciskach i gęstości prądu 15 A/dm² w temperaturze 90°C. Wydzieloną na dole trudno rozpuszczalną mieszaninę składającą się z czteroetylocyny (30%) i czteroetyloglinu rozdziela się przez destylację na 50 cm kolumnie destylacyjnej systemu VIGREUX. Czteroetylocyna oddestylowuje przy temperaturze 64°C i ciśnieniu 10 torów a czteroetyloglin pozostaje, jeśli temperatura kąpieli nie jest wyższa niż 90°C. Wydajność $Sn(C_2H_5)_4$ wynosi 50 g na 26,8 amperogodzin, co stanowi 85% wydajności teoretycznej.

Przykład IX. Postępuje się według przykładu VIII stosując jako anodę tal. Podczas elektrolizy trzeba zważać, aby zawartość sodu w amalgamacie nie przekroczyła 0,1–0,15%. Część 0,15%-owego amalgamatu odbiera się z komory i zastępuje czystą rtęcią.

Trudno rozpuszczalna dolna faza składająca się z trójetylolalu i trójetylloglinu ogrzewa się w próżni 10⁻³ tora do 60–65°C (mierzone w cieczy). W tych warunkach destyluje $Tl(C_2H_5)_3$, a pozostaje czteroetyloglin.

Wydajność $Tl(C_2H_5)_3$ wynosi 85 g na 26,8 Amperogodzin, co stanowi 88% wydajności teoretycznej.

Przykład X. Postępuje się jak w przykładzie VIII stosując anodę z bizmutu. Elektrolizę prowadzi się aż do stężenia sodu w amalgamacie wynoszącego 1%, zastępując amalgamat czystą rtęcią, albo amalgamatem o mniejszej zawartości sodu. Utworzoną mieszaninę zawierającą trójetyllobizmut i trójetylloglin, trudno rozpuszczalną w elektrolicie, rozdziela się przez destylację przy ciśnieniu 1 tora. Przy temperaturze 48°C (mierzone w parze) destyluje trójetyllobizmut podczas, gdy trójetylloglin pozostaje. Wydajność trójetyllobizmutu na 26,8 Amperogodzin wynosi 89 g, co stanowi 89% wydajności teoretycznej.

Przykład XI. Do wytworzenia dwuetylortęci stosuje się z korzyścią następujące proste urządzenie. Zewnętrzne naczynie może stanowić na przykład cylinder szklany, opisany w przykładzie VI, dostosowany do anod metalowych w postaci stałej. Znajdując się na dnie naczynia w cylindrze szklanym o wysokości 2 cm masę rtęciową dzieli się przez wstawienie drugiego naczynia (z materiału izolującego na przykład szkła) na wewnętrzną masę o przekroju koła i zewnętrzną o przekroju pierścienia. Rtęć w naczyniu wewnętrznym ma nieco wyższy poziom (lustro rtęci), niż rtęć zewnętrzna, jest od tej ostatniej elektrycznie izolowana i stanowi anodę. Zewnętrzny pierścień rtęciowy stanowi katodę. Tuż nad powierzchnią rtęci obraca się mieszadło, które stale odnawia elektrolit nad powierzchnią. Zwykle stosuje się zewnętrzny cylinder szklany elektrolizera o średnicy o kilka centymetrów większej od zewnętrznej średnicy zbiornika rtęci tak, że w elektrolicie mogą wytworzyć się strefy bez przepływu, w których trudno rozpuszczalna druga faza, składająca się z dwuetylortęci i trójetylloglinu może się osadzać i być odprowadzana sposobem okresowym lub ciągłym. Do elektrolizy stosuje się

elektrolit mieszany składający się z 70% molowych $KAl(C_2H_5)_4$ i 30% molowych $NaAl(C_2H_5)_4$ i prowadzi elektrolizę w temperaturze 80°C, dodając w zależności od przepływu prądu stopiony $NaAl(C_2H_5)_4$. Tworzący się na katodzie amalgamat sodowy z chwilą, gdy zawartość sodu w amalgamacie osiągnie 1,3% zastępuje się rtęcią, albo amalgamatem o mniejszej zawartości sodu. Mieszaninę otrzymaną w postaci drugiej fazy składającej się z dwuetylortęci i trójetyloglinu ogrzewa się w próżni 10^{-3} tora do temperatury 60°C. W tych warunkach oddestylowuje całkowicie dwuetylortęć i otrzymuje się wolny od rtęci trójetyloglin jako pozostałość podestylacyjną. Wydajność wynosi 120 g $Hg(C_2H_5)_2$ na każde 26,8 Amperogodzin, co stanowi 93% wydajności teoretycznej.

Przykład XII. Postępuje się w sposób analogiczny jak to opisano w przykładzie VI stosując jednak jako elektrolit stop czteropropyloglinosodu. Napięcie na zaciskach elektrolizera potrzebne do uzyskania gęstości prądu wynoszącej 15 A/dm² wynosi w tym przypadku 10 V. Jako anody stosuje się płyty z antymonu albo na przykład z cyny. Skoro podczas elektrolizy elektrolit osiągnie zawartość 15% wagowych mieszaniny trójpropyloglinu i trójpropyloantymonu albo czteropropylocyny (o stosunku molowym Al:Sb = 3:1 lub Al:Sn = 4:1) odprowadza się część elektrolitu w sposób ciągły i oddestylowuje w przepływowym urządzeniu destylacyjnym przy ciśnieniu 0,1 torr niezwiązane kompleksowo propylometale. Nielotną pozostałość $NaAl(C_2H_5)_4$ odprowadza się do elektrolizera. Mieszaninę alkilometali $Al(C_2H_5)_3$ i $Sb(C_2H_5)_3$, względnie $Sn(C_2H_5)_4$ oddestylowuje się, przekształca trójpropyloglin za pomocą wodoru sodowego i propylenu w znany sposób z czteropropyloglinosód i doprowadza ten związek do elektrolizera w ilościach zależnych od prędkości zużywania tego związku kompleksowego w elektrolizerze.

Otrzymuje się 80 g trójpropyloantymonu na każde 26,8 A h., co odpowiada 95% wydajności teoretycznej, względnie 68 g czteropropylocyny, co odpowiada 93% wydajności teoretycznej.

Przykład XIII. Postępuje się w sposób analogiczny jak w przykładzie XI, stosując jako elektrolit czterobutyloglinosód. W tym przypadku nie następuje jednak rozdział fazowy pomiędzy elektrolitem a wytworzoną na anodzie mieszaniną trójbutyloglinu i dwubutyłortęci. W celu oddzielenia alkiłortęci odprowadza się z komory elektrolizera część elektrolitu w sposób ciągły. Zawiera ona 15% mieszaniny

butylometali. Część tę destyluje się w przepływowym urządzeniu destylacyjnym przy ciśnieniu 0,1 torr w celu oddzielenia dwubutyłortęci (wykazującej przy ciśnieniu 0,1 torr temperaturę wrzenia 75–80°).

Pozostałość po destylacji, składającą się z $NaAl(C_4H_9)_4$ i $Al(C_4H_9)_3$ zadaje się równoważnikową w stosunku do trójbutyloglinu ilością wodoru sodowego i butylenem pod ciśnieniem i przy temperaturze 150° w celu przeprowadzenia tego związku w znany sposób w $NaAl(C_4H_9)_4$, który można zastosować jako elektrolit.

Wydajność $Hg(C_4H_9)_2$ wynosi 140 g na każde 26,8 Ah., tj. 89% wydajności teoretycznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania alkilometali, takich jak alkile berylu, magnezu, rtęci albo metali III do V-tej grupy głównej układu okresowego pierwiastków przez elektrolizę związków glikoorganicznych, z zastosowaniem jako anody metalu, którego alkil ma być wytworzony, znamienny tym, że elektrolizie poddaje się związki o ogólnym wzorze $Me(AlR_3R')$, w którym R oznacza pierwszorzędową grupę alkilową o łożuuchu prostym, zawierającym 2–6 atomów węgla, R' — pierwszorzędową resztę alkilową zawierającą 2–6 atomów węgla, resztę alkoksylową o wzorze OR'' , zawierającą 2–20 atomów węgla, resztę cykloalkoksylową lub fluor, a Me oznacza sól, potas lub mieszaniny sodu i potasu, przy czym stosuje się katodę rtęciową, na której metal alkaliczny wiąże się w postaci amalgamatu, a gęstość prądu dobiera się tak, ażeby w czasie elektrolizy wynosiła ona powyżej 2 A/dm².
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że stosuje się elektrolit zawierający obok związku o wzorze $Me(AlR_3R')$ również związek o wzorze ogólnym AlR_2R' , w którym R i R' mają wyżej podane znaczenie.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że stosuje się związki, w których wszystkie reszty alkilowe są jednakowe.
4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamienny tym, że stosuje się związki eterowe albo trójalkilaminowe trójalkiloglinu.
5. Sposób według zastrz. 1–3, znamienny tym, że stosuje się związki o wyżej podanych ogólnych wzorach, w których R, R' i R'' mają wyżej podane znaczenie, a Me

- oznacza sól, albo mieszaninę sodu i potasu, zawierającą około 80% molowych potasu.
6. Sposób według zastrz. 1—5, znamieny tym, że jako elektrolity stosuje się związki o ogólnych wzorach $MeAlR_4$, $MeAlR_3OR''$, $NaF \cdot AlR_3$, $NaF \cdot 2AlR_3$, w których R i R'' mają wyżej podane znaczenie i/lub) ich mieszaniny.
 7. Sposób według zastrz. 1—6, znamieny tym, że stosuje się anody z magnezu, rtęci, glinu albo ołowiu.
 8. Sposób według zastrz. 1—7, znamieny tym, że związki alkilometali wytworzone z metalu anodowego oddziela się od tworzących się na anodzie zawierających glin produktów rozkładu elektrolitu, za pomocą destylacji najlepiej w próżni, albo przez rozdział warstwowy.
 9. Sposób według zastrz. 1—8, znamieny tym, że elektrolizę prowadzi się aż do 1,5% wagowego stężenia sodu w amalgamacie sodowym i odprowadza amalgamat z elektrolizera.
 10. Sposób według zastrz. 1—9, znamieny tym, że z amalgamatu sodowego odprowadzonego z komory elektrolizera, oddziela się przynajmniej częściowo sól w celu odzyskana rtęci.
 11. Sposób według zastrz. 1—10, przy zastosowaniu obiegu kołowego, znamieny tym, że elektrolit zawierający związki o wzorze ogólnym $Me(AlR_3R')$ oraz ewentualnie związki o wzorze AlR_2R' poddaje się elektrolizie stosując anody z metalu, z którego ma być wytworzony alkiometal oraz katodę rtęciową, a tworzący się amalgamat sodowy w sposób ciągły odprowadza się z naczynia elektrolizera, poddaje się drugiemu procesowi elektrolitycznemu (wtórna elektroliza) przez co pozbawia się go przynajmniej częściowo sodu i zawraca do pierwotnej elektrolizy w celu wytworzenia alkiometalu, natomiast z elektrolitu elektrolizy pierwotnej oddziela się mieszaninę wytworzonych alkilometali i zawierających glin produktów rozkładu i rozdziela na składniki, po czym zawierające glin produkty rozkładu wraz z sodem z elektrolizy wtórnej traktuje się wodorem i olefinami w urządzeniu znajdującym się poza aparaturą do elektrolizy, przeprowadzając je z powrotem w składniki elektrolitu, które zostały rozłożone w czasie elektrolizy i w tej postaci zawraca do elektrolizy pierwotnej.
 12. Sposób według zastrz. 1—10 przy zastosowaniu obiegu kołowego, znamieny tym, że elektrolizę prowadzi się z elektrolitem zawierającym związki $NaF \cdot AlR_3$ (związek 1:1) i $NaF \cdot 2AlR_3$ (związek 1:2), oraz że z elektrolitu odbiera się składniki i uwalnia je od alkilozwiązków wytworzonych z metalu anodowego, po czym poza aparaturą służącą do elektrolizy ze związku 1:2 tworzy się przez traktowanie sodem, wodorem i olefinami związek 1:1 oraz związek o wzorze $NaAlR_4$ w takiej ilości, w jakiej podczas elektrolizy utworzył się związek 1:2 ze związku 1:1, po czym tak traktowany elektrolit zawraca się do komory elektrolizera.
 13. Sposób według zastrz. 1—12, znamieny tym, że stosuje się gęstości prądu wynoszące od 5 do około 100 A/dm².
 14. Sposób według zastrz. 1—13, znamieny tym, że stosuje się temperatury elektrolitu w czasie elektrolizy od około 100°C do około 160°C.
 15. Sposób według zastrz. 1—14, znamieny tym, że stosuje się napięcie na elektrodach wynoszące od około 1 do 5 V.
 16. Sposób według zastrz. 1—15, znamieny tym, że odstęp pomiędzy anodą i katodą wynosi kilka milimetrów.
 17. Sposób według zastrz. 1—16, znamieny tym, że przy wytwarzaniu alkilometali lżejszych od elektrolitu stosuje się anody wykonane w postaci zespołu płyt, pomiędzy którymi zachowane są odstępy, tak że wytworzony alkiometal oraz małe ilości gazowych produktów reakcji, wytworzonych na anodzie mogą przechodzić między płytami.
 18. Sposób według zastrz. 1—17, znamieny tym, że przy wytwarzaniu związków alkilometali opadających w dół w elektrolicie, stosuje się przepływ elektrolitu, przy czym strumień tego elektrolitu płynący nad powierzchnią rtęci porywa ze sobą opadające związki alkilometali, które w części aparatury, w której nie ma w zasadzie przepływu opadają na dno aparatury.
 19. Sposób według zastrz. 1—18, znamieny tym, że elektrolizę pierwotną prowadzi się w próżni.

Prof. dr Karl Ziegler

Zastępca: dr Andrzej Au-
rzczyk patentowy

Fig. 1a

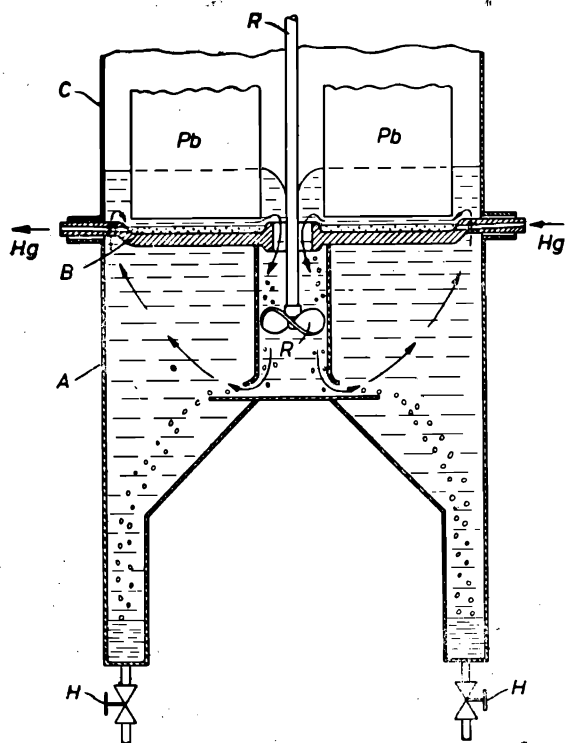


Fig. 1b

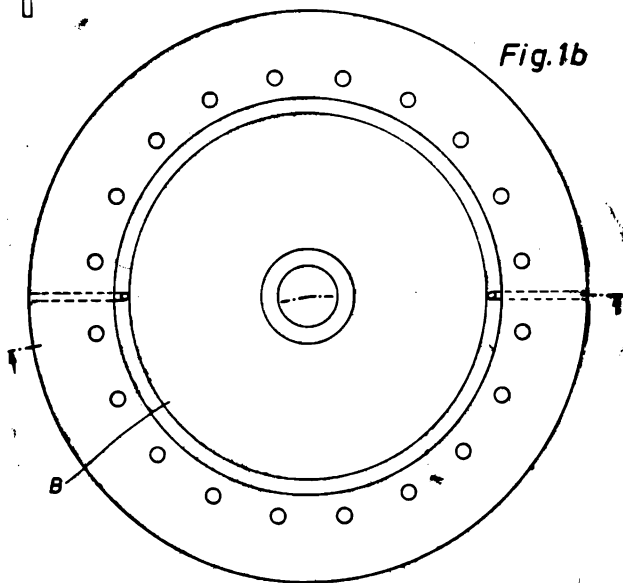


Fig. 1c

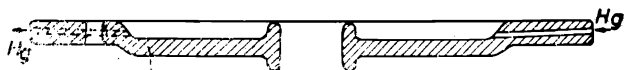


Fig. 2

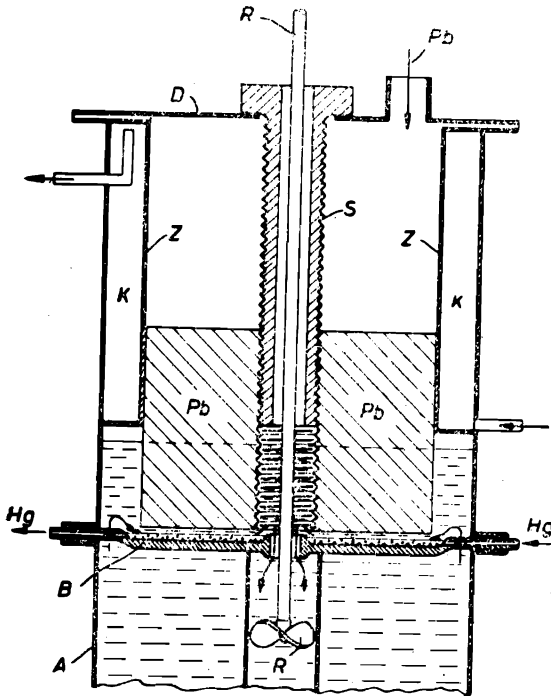


Fig. 3a

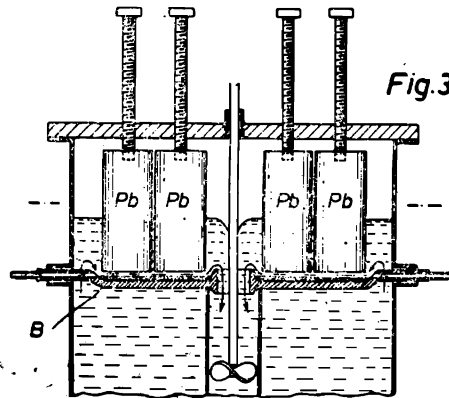
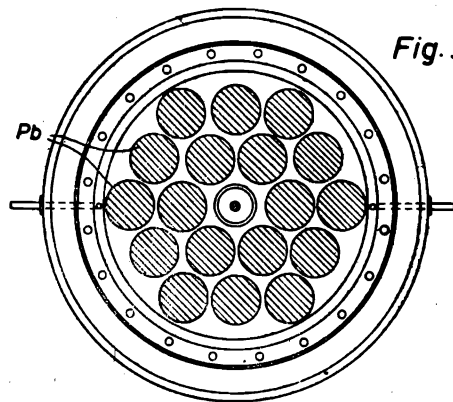
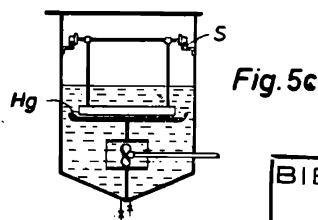
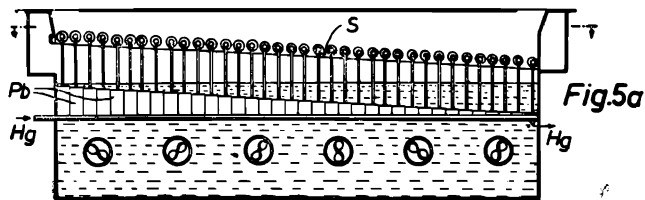
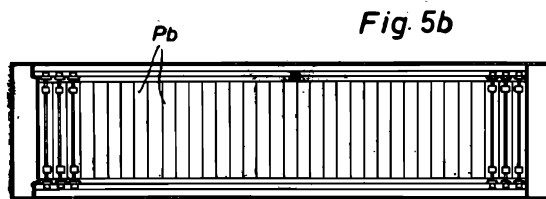
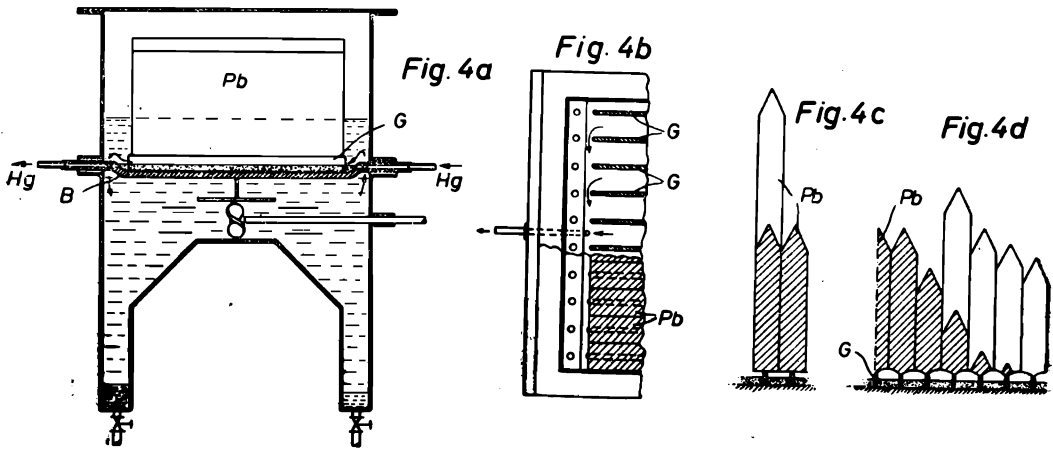


Fig. 3b





BIBLIOTEKA
Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej