

Über die Struktur und Wirkungsweise des Katalysators bei der Polymerisation des Butadiens mit Kobalt-Verbindungen

F. P. van de Kamp, Marl

GDCh-Ortsverband Ruhr, Mülheim/Ruhr, am 27. Juni 1962

Bei der Untersuchung der Polymerisation des Butadiens zu 1,4-cis-Polybutadien mit dem Katalysatorsystem Kobaltchlorid/Äthyl-aluminiumsesquichlorid in Benzol wurde festgestellt:

Der aktive Katalysator ist ein π -Komplex des Kobalts mit dem Butadien. Es entsteht nur ein polymerisationsaktiver Komplex, wenn bei der Katalysatorbildung eine Lewis-Base (Wasser, Äther, Phosphin u. a.) in geringer Menge vorhanden ist. Amine und Alkohole sind unwirksam. Im aktiven Katalysator hat das Kobalt die Wertigkeit $+1$, die durch die Lewis-Base stabilisiert wird. In Abwesenheit einer Lewis-Base entsteht ein Kobalt-Komplex mit der Wertigkeit -1 , der nach Zusatz einer Lewis-Base zum polymerisationsaktiven Komplex oxydiert werden kann. Bei Anwesenheit größerer Mengen höher substituierter Aromaten, z. B. Mesitylen oder Hexamethylbenzol, wird die Polymerisation dadurch inhibiert, daß das Butadien durch den stärkeren π -Elektronendonator aus dem Katalysatorkomplex verdrängt wird. Da die Verdrängung eine Gleichgewichtsreaktion ist, wirken geringste Mengen dieser π -Elektronen-Donatoren nur verzögernd auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Außerdem wird durch π -Elektronen-Donatoren das Molgewicht herabgesetzt.

Mit Hilfe der adiabatischen Kalorimetrie wurde die Butadienpolymerisation mit dem Katalysatorsystem Co-(III)-acetylacetonat/Äthyl-Al-sesquichlorid kinetisch untersucht. Die Geschwindigkeitsgleichung für die Polymerisation lautet:

$$\frac{d[M]}{dt} = k' \cdot [M] \cdot [CO] \cdot \frac{[M]}{K[V] + [M]} \quad (k' 45^\circ C \rightarrow 144,1)$$

Die Konzentration an Äthyl-Al-sesquichlorid geht in die Geschwindigkeitsgleichung nicht ein. Durch den Quotienten wird eine teilweise reversible Inaktivierung des Katalysators durch das Lösungsmittel Benzol rechnerisch berücksichtigt. Dabei ist $[V]$ die Konzentration des Benzols und K eine Konstante, die π -Elektronendonator-Konstante, durch welche die Tendenz des Benzols, einen π -Komplex mit dem Kobalt zu bilden, zahlenmäßig ausgedrückt wird (Butadien $\rightarrow 1$ gesetzt). Sind noch weitere π -Elektronendonatoren (substituierte Aromaten, Lewis-Basen, Acetylene usw.) bei der Polymerisation vorhanden, so müssen ähnliche Korrekturglieder zusätzlich in die Geschwindigkeitsgleichung eingefügt werden. Durch Zumischung geringer Mengen substituierter Aromaten zum Polymerisationsansatz konnten aus der Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit die π -Elektronendonator-Konstanten für diese bestimmt werden:

Aromat	K	Aromat	K
Benzol	0,0067	Pseudocumol	9,81
Toluol	0,412	Mesitylen	12,18
Butadien	1,0	Durol	105
p-Xylol	2,27	Isodurol	141
o-Xylol	2,46	Pentamethylbenzol	292
m-Xylol	6,11	Hexamethylbenzol	2798

Die Geschwindigkeitsgleichung für die Katalysatorbildung ergab sich zu

$$\frac{d[CoK]}{dt} = k_f \cdot ([Co] - [CoK]) \cdot [Al]$$

Die Butadien-Konzentration geht in die Geschwindigkeitsgleichung für die Katalysatorbildung nicht ein. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Reduktion des Kobalts von der Wertigkeit $+2$ zu $+1$. [VB 599]

RUNDSCHAU

Ammoniumnitrat-Treibstoffe mit Polyester-Acrylat als Binder beschreiben A. O. Dekker und G. A. Zimmerman. Die Düsentreibstoffe enthalten ca. 82 % Feststoffe. Ausreichende Verformbarkeit wird durch geeignete Teilchengröße des Oxydationsmittels und die Viskosität des Binders erreicht. Die Zusammensetzung ist: 72,79 % NH_4NO_3 , 9,79 % Polyesterharz, 12,22 % Methylacrylat, 2,22 % Styrol, 0,49 % Methyläthylketonperoxyd (Polymerisationskatalysator), 0,25 % Co-Naphthenat oder -Octoat (Polymerisationsbeschleuniger), 0,25 % Lecithin (Viskositätsverbesserung), $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (zur Einleitung der Zündung und Erhaltung der Verbrennung). Die Polyesterbasis erlaubt Verformung und Härtung bei Temperaturen von $-60^\circ C$ bis $82^\circ C$. Die Verfestigung beginnt bei $20^\circ C$ und wird bei $82^\circ C$ (24 h) beendet. Acrylat liefert einen Teil des für glatte Verbrennung erforderlichen O_2 . Letztere verläuft rauchlos, ohne Bildung korrodierender Produkte, zu N_2 , H_2 , H_2O , CO und CO_2 . Die Selbstentzündungstemperatur des Treibstoffs liegt bei $166^\circ C$. Er ist gegen Stoß und grobe Handhabung relativ unempfindlich. / Ind. Engng. Product Research and Development 1, 23 (1962) / -Ma. [Rd 204]

Die kontinuierliche Extraktion von Gallium aus den Abfallprodukten der elektrolytischen Raffination des Aluminiums beschreiben N. J. Gelperin, M. G. Assmus und S. S. Korowin. Das Gallium wurde aus einer Lösung, die 6,27 n an H_2SO_4 war und eine Chlorionen-Konzentration von 96,6 g/l besaß, mit Butylacetat (Volumenverhältnis 1:1) extrahiert. Bei geringerer Chlorionen-Konzentration sinkt der Verteilungskoeffizient, bei höherer H_2SO_4 -Konzentration steigt der

Butylacetat-Verlust. Die Extraktionskolonne war oben und unten mit je einer Injektionsdüse ausgestattet, durch die die beiden Phasen oberhalb, bzw. unterhalb der jeweiligen Berührungsräume eingespritzt wurden. Die Zuflußgeschwindigkeit der Extraktionslösung betrug 5,3 l/Stunde. Unter den angeführten Bedingungen erreichte der Extraktionsgrad 97 bis 99 %. Die Reextraktion wurde mit Wasser vorgenommen. / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem., russ.) 35, 516 (1962) / -Bk. [Rd 202]

Die Verminderung der Korrosion des Titans in Schwefelsäure durch organische Verbindungen untersuchten A. P. Brynza und L. J. Gerasjutina. Setzt man zu 5 n H_2SO_4 geringe Mengen p-Nitroanilin, m-Nitroanilin, p-Aminophenol, p-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol, Nitrobenzol oder o-Nitroanisol zu, so wird der Oberflächenangriff auf Titan verhindert, bzw. stark herabgesetzt. Vermutlich bildet sich eine Schutzschicht auf der Titanoberfläche aus. Die kleinste noch wirksame Konzentration lag bei allen Zusätzen bei 3 mMol/l. Die Dauer der Versuche betrug 16-24 Stunden. / J. priklad. Chim. (J. angew. Chem. russ.) 35, 683 (1962) / -Bk. [Rd 215]

Die Entfernung von Bleitetraäthyl aus Luft mit Aktivkohle in einem Wirbelschichtverfahren studierte I. F. Zemskow. Die Luft wird von unten in einen Adsorber geblasen, in dem sich übereinander vier Siebböden befinden, auf die laufend neue Aktivkohle gegeben wird. Die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft beträgt 1,2 bis 1,5 m/sec. Die Aktivkohle wird dabei in der Schwebe gehalten; auf jedem Siebboden liegt stets eine Schicht von 80 mm Höhe. Die „gereinigte“