

## VPLYV AMONIAKU NA OXOSYNTÉZU

VENDELÍN MACHO

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Keďže technické suroviny, ktoré sa majú použiť na oxosyntézu, môžu ako nečistotu obsahovať amoniak, je dôležité poznať jeho vplyv na túto reakciu. Treba najmä vedieť, akú koncentráciu možno ešte pripustiť, aby nedošlo k nežiadúcej inhibícii alebo k retardácii, ktorej konečným dôsledkom je zníženie konverzie, resp. výrobnosti aparatury.

V literatúre [1] sa uvádza, že rozpúšťadlá zásaditého charakteru spomaľujú oxosyntézu a v prípade 2,3-dimetylbuténov možno oxonáciu prídavkom trietylaminu dokonca zastaviť. Na druhej strane prísady pyridínu, piperidínu alebo trimetylaminu retardujú iba vo väčších množstvách, kým v menších množstvách napríklad oxonáciu cyklohexénu urýchľujú [2]. Podobne aj amidy a z nich najmä formamid v množstve do 40 % na váhu kobaltu urýchľuje oxosyntézu [3, 4]. O amoniaku sa tvrdí, že má škodlivý vplyv na oxosyntézu [5]. S. K. Bhattacharyya a B. C. Subba Rao [6] pozorovali pri syntéze propiónaldehydu, že amoniak má značný inhibičný účinok, pričom predpokladajú, že kobaltaminový komplex, ktorý sa vytvára, je stabilnejší než karbonyl kobaltu. Naproti tomu je patentovaný [7] spôsob oxosyntézy za použitia 0,05—0,15 % váh. amoniaku na olefiny, ktorým sa zvýši rýchlosť tvorby aldehydov z olefinov  $C_7$ — $C_{12}$  najmä tým, že sa skrúti indukčná perióda.

Vzhľadom na spomenuté surovinové požiadavky a na protichodné údaje pokladali sme za potrebné zaoberať sa štúdiom vplyvu amoniaku na oxosyntézu.

### Experimentálna časť

#### Použité látky

*Propylén* (ca 99 %-ný) sa pripravil kontaktnou dehydratáciou izopropanolu na kyslíčniku hlinitom pri 320—350 °C a čístil sa vymrazovaním.

Zmes *kyslíčnika uhoľnatého a elektrolytického vodíka* (syntézny plyn) v objemovom pomere 1 : 1 po prečistení obsahovala 0,3 % obj. kyslíčnika uhličitého a  $0,04 \pm 0,01$  % obj. kyslíka. Kyslíčnik uhličitý sa stanovil absorpciou v 50 % hydroxyde draselnom a kyslík polarograficky [8].

*Stearan kobaltnatý* sa pripravil z kyseliny stearovej a z uhličitanu kobaltnatého p. a. s obsahom 9,971 % váh. kobaltu.

Roztok *oktokarboxylu dvojkobaltu*  $Co_2(CO)_8$  v toluéne sa pripravil [9] z vyredukovaného pyroforického kobaltu a z kyslíčnika uhoľnatého alebo z kyslíčnikov kobaltu a z kyslíčnika uhoľnatého s menším obsahom vodíka pri tlaku 150—200 atp a teplote 150 °C. Získaný roztok oktokarboxylu dvojkobaltu obsahoval stopy pentakarboxylu železa. Obsah kobaltu v roztoku oktokarboxylu dvojkobaltu, v stearane kobaltnatom, ako aj

rozpustený v produkte v podobe karbonylov alebo iných zlúčenín sa stanovoval polarograficky [10].

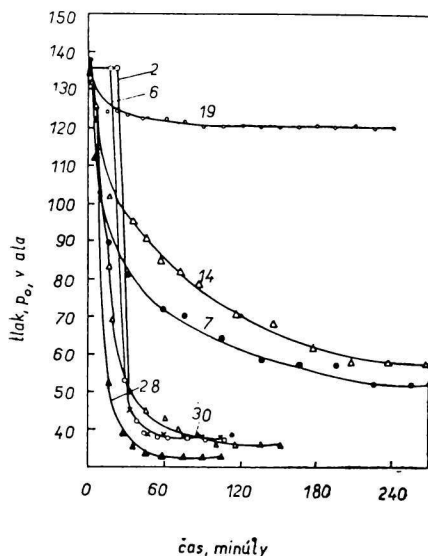
*Amoniak* (plynný) čistený — *hydroxyd amónny* p. a. s obsahom 20,1 % amoniaku.  
*Toluén* ch. č. (Lachema n. p.).

### Pracovný postup

Do pollitrového autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa dalo 25 g roztoku oktokarbylu dvojkobaltu alebo stearanu kobaltnatého v toluéne o požadovanej koncentrácii (zvyčajne s obsahom 0,050 g kobaltu), prípadne ampulka s hydroxydom amónnym. Autokláv sa uzavrel a opatrne sa prefúkal vodíkom, aby sa odstránil vzduch. Ak sa amoniak nepoužil vo forme hydroxydu amónneho, pridal sa po odstránení vzduchu z autoklávu ako plynný pomocou zvláštnej byrety. Potom sa z tlakovej bombičky navážilo 25—26 g propylénu a voviedol sa syntézny plyn do tlaku približne 145 atp. Pri trvalom otáčaní autoklávu sa jeho obsah pomocou elektrického odporového vinutia vyhrial asi za 45 minút na teplotu 150 °C. Táto sa udržiavala s presnosťou  $\pm 2$  °C dotiaľ, kým sa reakcia neukončila, čo sa prejavilo zastavením poklesu tlaku. Teplota i tlak sa odčítavali v 10—15 minútových intervaloch. Za začiatok merania sa obvykle zvolil okamih, keď teplota v autokláve dosiahla 150 °C. Prípadné výnimky vyplývajú z ďalšieho textu.

### Výsledky a diskusia

Relatívne porovnanie priebehu niektorých pokusov s amoniakom i bez neho vidieť na obr. 1. Tlak  $p_0$  (pre teplotu 0 °C) sa vypočítal z nameraných hodnôt atp podľa stavovej rovnice ideálnych plynov. Zanedbala sa kompresibilita, tlak spôsobený propylénom (kritická teplota propylénu je 92 °C) i toluénom a zväčšovanie objemu kvapalnej fázy v dôsledku tvorby butyraldehydov,

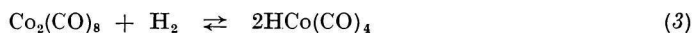


Obr. 1. Porovnanie priebehu oxonácie propylénu v pokusoch s amoniakom.

2 a 6. so stearanom kobaltnatým, bez  $\text{NH}_3$ , nulový čas: dosiahnutie teploty 150 °C; 7. so stearanom kobaltnatým 0,242 % váh.  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ , nulový čas: dosiahnutie teploty 135 °C; 14. s  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0,268 % váh.  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ , nulový čas: dosiahnutie teploty 135 °C; 19. so stearanom kobaltnatým, 1,42 % váh.  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ , nulový čas: dosiahnutie teploty 150 °C; 28. s  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , 0,088 % váh.  $\text{NH}_3/\text{C}_3\text{H}_8$ , nulový čas: dosiahnutie teploty 135 °C; 30. s  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , bez  $\text{NH}_3$ , nulový čas: dosiahnutie teploty 135 °C.

pretože ide o porovnanie priebehu reakcií za daných podmienok. Pozoruhodná je najmä skutočnosť, že inhibičná doba, počítaná od dosiahnutia teploty 150 °C v referenčných pokusoch (t. j. bez amoniaku) a za použitia stearanu kobaltnateho ako katalyzátora, trvá 25–30 minút, zatiaľ čo za prítomnosti amoniaku táto odpadá a dokonca oxosyntéza začne prebiehať už pred dosiahnutím teploty 150 °C.

Ako vidieť na obr. 1, inhibícia sa neprejavuje ani v referenčnom pokuse, kde sa ako katalyzátor použije vopred pripravený oktokarbonyl dvojkobaltu. V prípade použitia kobaltnatej soli je teda v diskontinuitných pokusoch inhibičná doba, nevyhnutná na vytvorenie oktokarbonylu dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarbonylu kobaltu, asi 30 minút:



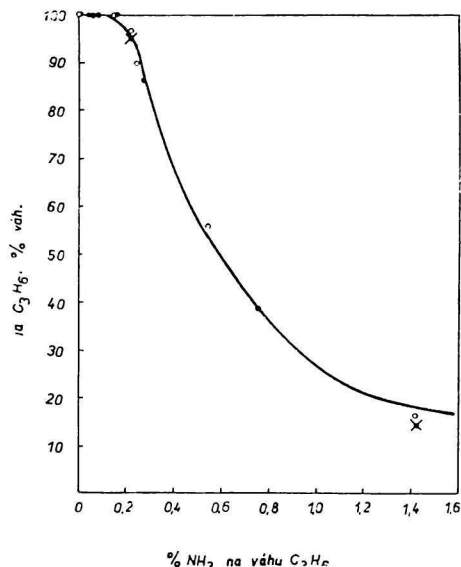
Ak je prítomný amoniak, pravdepodobne ako silnejšia zásada vytlačí v redukčnom prostredí z kobaltnatej soli elementárny kobalt už počas vyhrievania reakčnej zmesi, ktorý môže s kyslíčnikom uhoľnatým a s vodíkom rýchlo vytvoriť hydrotetrakarbonyl kobaltu ako vlastný katalyzátor oxosyntézy. Tento mechanizmus možno vyjadriť schémou



Konečná tvorba oktokarbonylu dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarbonylu kobaltu prebieha mechanizmom uvedeným pod (2) a (3).

Preto neprekvapuje ani priebeh pokusov s obsahom 1,42 % amoniaku pri 0,2 % kobaltu na váhu propylénu (pokus 19), v ktorých oxonácia sa takisto začína prakticky bez inhibičnej doby, i keď sa čoskoro zastaví ešte pred dosiahnutím úplnej konverzie. Z toho vidieť, že i keď amoniak odstraňuje inhibičnú dobu, obvykle nevyhnutnú pri použití kobaltnatej soli ako katalyzátora, pri dosiahnutí určitej koncentrácie pôsobí tak nepriaznivo, že vôbec zastaví oxosyntézu. Kvantitatívne výsledky väčšiny vykonaných pokusov za prítomnosti amoniaku i bez neho sú uvedené na obr. 2, z ktorého je zrejmiá závislosť konverzie propylénu na butyraldehyd a ďalšie produkty oxosyntézy od použitej koncentrácie amoniaku pri koncentrácii kobaltu 0,2 % váh. na propylén a pri teplote 150 °C.

Z obr. 2 vyplýva, že čo do konverzie propylénu nejaví sa rozdiel v tom, či sa na oxosyntézu použije stearan kobaltnatý alebo vopred pripravený oktokarbonyl dvojkobaltu. Škodlivý vplyv amoniaku sa zreteľne začína prejavovať pri koncentrácii nad 0,1 % váh. Pri 0,2 % váh. amoniaku na váhu pro-



Obr. 2. Závislosť konverzie propylénu od obsahu pridaného amoniaku.

- 0,20 % váh. Co/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Co použitý vo forme stearanu kobaltnatého
- 0,20 % váh. Co/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Co použitý vo forme Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>
- ⊕ 0,20 % váh. Co/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, Co použitý vo forme zmesi stearanu kobaltnatého s Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>

pylénu je konverzia okolo 95 %, pri 0,5 % váh. asi 56 % a pri 1,4 % už len približne 17 %.

Ďalej sme vykonali pokusy s rovnakým obsahom amoniaku a s rôznym množstvom kobaltu, aby sa overila možnosť kompenzácie škodlivého účinku amoniaku. Dosaiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 1.

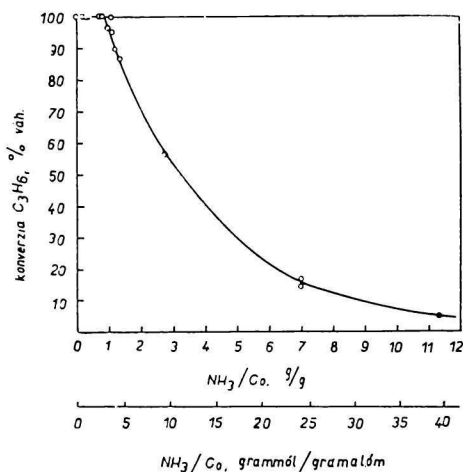
Z uvedených výsledkov vyplýva, že zvýšeným obsahom kobaltu možno kompenzovať nepriaznivý vplyv amoniaku na oxosyntézu. Vzájomná súvislosť medzi koncentráciou kobaltu, amoniaku a konverziou propylénu je zrejmä z obr. 3, na ktorom je uvedená konverzia propylénu v závislosti od váhového a molárneho podielu NH<sub>3</sub>/Co. Na obr. 3 sú vyjadrené aj výsledky pokusov uvedených v tab. 1.

Tabuľka 1

Vplyv množstva kobaltu na konverziu propylénu pri konštantnom obsahu amoniaku

Číslo pokusu	Obsah NH <sub>3</sub> v % váh. na C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Obsah Co v % váh. na C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Druh katalyzátora	Konverzia C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> v %
25	1,42	0,126	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	4,7
19	1,42	0,2	stearan kobaltnatý	16,35
20	1,42	0,2	stearan kobaltnatý + + Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	14,0
24	1,42	0,4	stearan kobaltnatý + + Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	58,9

V tejto súvislosti možno uviesť, že na rozdiel od vplyvu kyslíka i elementárnej síry na oxosyntézu [11, 12] komplexné zlúčeniny karbonylov kobaltu s amoniakom zostávajú rozpustené v produktoch oxosyntézy a neusadzujú sa v autokláve, takže možno z nich pomerne ľahko regenerovať takmer všetok kobalt.



Obr. 3. Konverzia propylénu v závislosti od váhového a molárneho podielu  $\text{NH}_3/\text{Co}$ .

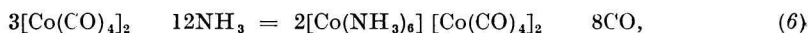
- 0,20 % váh.  $\text{Co}/\text{C}_3\text{H}_6$
- 0,126 a 0,40 % váh.  $\text{Co}/\text{C}_3\text{H}_6$

Z obr. 3 analogicky ako z obr. 2 vyplýva, že prítomnosť amoniaku v množstve 50 % na váhu kobaltu, t. j. keď váhový pomer  $\text{NH}_3/\text{Co}$  sa rovná 0,5 alebo molárny pomer je približne 2, ešte bezpečne nespôsobuje znižovanie konverzie propylénu. Na druhej strane, najmä pri použití kobaltnatých solí má priaznivý účinok, spočívajúci v tom, že sa odstráni inhibičná doba (v kontinuálnych pokusoch umožňuje väčšie zaťaženie), nevyhnutná pri práci bez amoniaku na vytvorenie katalyticky aktívnych karbonylov kobaltu. Čo do reakčnej rýchlosti možno tak dosiahnuť prakticky rovnakú rýchlosť ako s vopred pripraveným oktokarbonylom dvojkobaltu. Poznanie tejto skutočnosti možno technicky využiť tam, kde sa pre úsporu tlakových nádob alebo pre umožnenie úplnej automatizácie výroby bez programových prvkov a pod. používa octan, stearan, olejan i naftenan kobaltnatý, prípadne kobaltnaté soli stredných karbónových kyselín z oxydácie technického parafínu. Výhoda sa môže prejaviť najmä pri oxonácii vyšších  $\alpha$ -olefínov na rovnoretazcové aldehydy a alkoholy, ktoré majú najväčší význam pri výrobe esterov pre zmäkčovadlá plastických látok. Ako je známe [13], na rozdiel od použitia vopred pripraveného oktokarbonylu dvojkobaltu v prípade kobaltnatých solí mastných kyselín prakticky nedochádza počas oxosyntézy k nežiadúcemu posunu dvojitej väzby. Výhody použitia kontrolovaného prídavku amoniaku v tomto prípade sú zrejmé.

Na obr. 3 a v tab. 1 tiež vidieť, že je správnejšie vzťahovať obsah amoniaku na množstvo kobaltu a nie na množstvo olefínov v reakčnom prostredí. Veď pri počiatočnej rovnakej koncentrácii propylénu a amoniaku dosahuje sa rôzna konverzia v závislosti od množstva prítomného kobaltu.

Ďalej pri sledovaní konverzie v závislosti od váhového, ako aj molárneho pomeru  $\text{NH}_3/\text{Co}$  vidieť, že pri váhovom pomere 1 sa už zreteľne začína pokles konverzie propylénu, pri váhovom pomere 2 konverzia je asi 72 %, pri 4 okolo 40 % a pri 11 len 5 %.

Ak sa už prejaví pokles konverzie propylénu, je molárny pomer amoniaku ku kobaltu približne 3,5. Pri takejto koncentrácii amoniaku sa môže vytvoriť komplexná zlúčenina amoniaku so všetkým prítomným oktokarbonylom dvojkobaltu alebo hydrotetrakarbonylom kobaltu. Ich štúdiu sa dosiaľ venovala značná pozornosť [14—17], i keď nie natoľko za podmienok oxosyntézy. Avšak na základe uvedených výsledkov a v súhlase s údajmi v literatúre [18—22] možno aj za podmienok oxosyntézy predpokladať tvorbu týchto zlúčenín:



prípadne



Kým v rovnici (6) je molárny pomer kobaltu k amoniaku iba 1 : 2, podľa našich výsledkov sa pokles konverzie prejavil až pri molárnom pomere asi 1 : 3,5. Treba však mať na zreteli, že oktokarbonyl dvojkobaltu a hydrotetrakarbonyl kobaltu majú možnosť reagovať nielen s amoniakom, ale aj s olefínom a tak umožňovať oxosyntézu ešte skôr, než stačia vytvoriť komplex so všetkým prítomným amoniakom. Vzniknutý komplex je za našich podmienok, t. j. pri 150 °C ešte dostatočne stály, takže sa nemôže späť rozložiť na oktokarbonyl dvojkobaltu alebo hydrotetrakarbonyl kobaltu. Jeho stabilita je zrejme ohraničená teplotou 200—250 °C. Nad touto teplotou je možné z amoniaku, olefínov, kysličníka uhoľnatého a vodíka za katalytického účinku karbonylov kobaltu a dostatočného parciálneho tlaku kysličníka uhoľnatého na udržanie stability oktokarbonylu dvojkobaltu získať amíny o jeden uhlík bohatšie než východiskový olefín [23, 24]. Pri použití alkoholu namiesto vodíka sa zasa získajú estery [25] s amoniakom a kysličníkom uhoľnatým, ale bez vodíka amidy [26] a pri použití anilínu namiesto amoniaku anilidy [27, 28] atď.

*Ďakujem prof. dr. inž. Milošovi Markovi za pripomienky k práci a za prečítanie rukopisu.*

## Súhrn

V prípade diskontinuitných pokusov pri 0,2 % váh. kobaltu na váhu propylénu, pri teplote 150 °C a tlaku vodíka a kyslíčnika uhoľnatého potrebného na udržanie stability oktokarbonylu dvojkobaltu sa zistilo, že amoniak do koncentrácie takmer 0,1 % váh. nielenže nemá škodlivý vplyv na oxosyntézu, ale v prípade použitia kobaltnatých solí ako katalyzátora odstraňuje aj inhibičnú dobu obvykle nevyhnutnú na vytvorenie katalyticky aktívnych karbonylov kobaltu. Od tejto koncentrácie sa už začína prejavovať škodlivý vplyv na oxosyntézu, spočívajúci v tom, že sa táto zastaví pred dosiahnutím úplnej konverzie. Napríklad pri 0,2 % váh. amoniaku dosahuje konverzia propylénu približne 95 %, pri 0,5 % asi 56 % a pri 1,4 % okolo 17 %. Príčina škodlivého vplyvu amoniaku je v tom, že s oktokarbonylom dvojkobaltu a hydrotetrakarbonylom kobaltu tvorí stabilné komplexné zlúčeniny, ktoré už nie sú schopné katalyzovať oxosyntézu. Jeho nepriaznivý vplyv možno kompenzovať zvýšeným obsahom kobaltu. Preto je správnejšie nezávisle od druhu a množstva olefinu vzťahovať koncentráciu amoniaku na prítomný kobalt. Pri váhovom pomere  $\text{NH}_3/\text{Co}$  rovnom 1 sa zreteľne začína pokles konverzie propylénu, pri 2 je táto 72 %, pri 4 okolo 40 % a pri 11 len 5 %. Pozitívny účinok amoniaku možno využiť do váhového pomeru najviac 0,5.

## ВЛИЯНИЕ АММИАКА НА ОКСОСИНТЕЗ

### ВЕНДЕЛИН МАХО

Исследовательский институт петрохимии в Новаках

В прерывных опытах при 0,2 % объем. кобальта на вес пропилена, температуре 150° и давлении водорода и окиси углерода, нужного для соблюдения устойчивости дит-кобальтоктокарбонила, определилось, что аммиак до концентрации почти 0,1 % вес. не имеет вредное влияние на оксосинтез, но наоборот в случае применения солей кобальта в качестве катализатора устраняет период ингибции обыкновенно нужного для образования каталитически активных карбониллов кобальта. Выше этой концентрации уже начинает проявляться вредное влияние на оксосинтез, который прекратится уже перед достижением полной конверсии. Итак, при 0,2 % вес. аммиака достигает конверсия пропилена 95 %, при 0,5 % припл. 56 % и при 1,4 % около 17 %. Причина вредного действия аммиака состоит в том, что образует стабильные комплексные соединения с дикоальтоктокарбониллом и гидротетракарбониллом кобальта, который уже не в состоянии катализировать оксосинтез. Его вредное влияние можно компенсировать повышенным содержанием кобальта, потому удобнее независимо от рода и количества олефина относить концентрацию аммиака на присутствующий кобальт. При весовом отношении  $\text{NH}_3/\text{Co}$  равным единице отчетливо начинает падать конверсия пропилена, при 2 она составляет 72 %, при 4 около 40 % и при 11 только 5 %. Положительное действие аммиака можно использовать до весового отношения не больше 0,5.

## EINFLUSS VON AMMONIAK AUF DIE OXOSYNTHESE

VENDELÍN MACHO

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

In diskontinuierlichen Versuchen bei 0,2 Gew.-% Kobalt auf das Gewicht des Propylens, bei einer Temperatur von 150 °C und einem Druck des Wasserstoffs und Kohlenmonoxyds, welcher für die Aufrechterhaltung der Stabilität des Dikobaltoktocarbonyls erforderlich ist, wurde festgestellt, dass Ammoniak bis zu einer Konzentration von fast 0,1 Gew.-% nicht nur keinen schädlichen Einfluss auf die Oxosynthese ausübt, sondern im Fall der Verwendung von Kobalt(II)-salzen als Katalysator sogar die gewöhnlich für die Bildung katalytisch aktiver Carbonyle des Kobalts notwendige Inhibitionsdauer beseitigt. Von dieser Konzentration angefangen beginnt bereits ein schädlicher Einfluss auf die Oxosynthese zum Ausdruck zu kommen, welcher darin beruht, dass diese vor der Erreichung einer völligen Umsetzung zum Stillstand gelangt. So erreicht bei 0,2 Gew.-% Ammoniak der Umsetzungsgrad des Propylens annähernd den Wert von 95 %, bei 0,5 % etwa 56 %, und bei 1,4 % rund 17 %. Die Ursache des schädlichen Einflusses von Ammoniak liegt darin, dass es mit Dikobaltoktocarbonyl und mit Kobalt-Hydrotetrakarbonyl stabile Komplexverbindungen bildet, welche nicht mehr fähig sind, die Oxosynthese zu katalysieren. Den ungünstigen Einfluss des Ammoniaks kann man durch eine Erhöhung des Kobaltgehalts kompensieren, weshalb es richtiger ist, die Ammoniakkonzentration unabhängig von der Art und Menge des Olefins auf das vorhandene Kobalt zu beziehen. Bei einem Gewichtsverhältnis  $\text{NH}_3/\text{Co}$  gleich 1 beginnt eine deutliche Abnahme der Umsetzung des Propylens, bei 2 beträgt diese noch 72 %, bei 4 um etwa 40 %, und bei 11 nur noch 5 %. Eine positive Wirkung des Ammoniaks kann man bis zu einem Gewichtsverhältnis von höchstens 0,5 ausnützen.

In die Redaktion eingelangt den 6. 2. 1961

## LITERATÚRA

1. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M., J. Am. Chem. Soc. 75, 3041 (1953). —
2. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M. v knihe: *Kataliz v neftechimičeskoj i neftepererabatyvajuščej promyšlennosti*, Moskva 1959, 118. — 3. Francúzsky patent 1 173 397 (1959). — 4. DAS 1 076 658 (1960). — 5. Asinger F., *Chemie und Technologie der Monoolefine*, Berlin 1957, 657, 706. — 6. Bhattacharyya S. K., Subba Rao B. C., *Petroleum*, April (1956); J. Sci. Ind. Research 11B, 80—81 (1952); C. A. 47, 2690g (1953). —
7. Fasce E. V., Mertzweiller J. K., USP 2 705 729 (1955); C. A. 49, 13 302f (1955). —
8. Kapišinský Z., *Polarografický analyzátor kyslíka*, Závěrečná zpráva, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky 1958. — 9. Adkins H., Krsek G., J. Am. Chem. Soc. 70, 384 (1948). — 10. Šingliar M., *Dokladalová J.* (bude publikované).
11. Čiha M., Macho V., Střešinka J., Chem. zvesti 13, 530—535 (1959). — 12. Macho V., Chem. zvesti 15, 181—190 (1961). — 13. Teruzo Asahara, J. Japan Oil Chem. Soc. 5, 19 (1956). — 14. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M., J. Am. Chem. Soc. 74, 1216 (1952). — 15. Hieber W., Angew. Chem. 49, 463 (1936). — 16. Behrens H., Angew. Chem. 64, 621 (1951). — 17. Hieber W., Schulten H., Z. anorg. allgem. Chem. 232, 29 (1937). — 18. Sternberg H. W., Wender I., Friedel R. A., Orchin M., J. Am. Chem. Soc. 75, 3148 (1953). — 19. Belozerskij N. A., *Karbonily*



*metallov*, Moskva 1958, 165. — 20. Reppe W., Schlenk H., Reindl E., *Ann.* 582, 117 (1953).

21. Hieber W., Krämer K., Schulten H., *Angew. Chem.* 49, 463 (1936). — 22. Hieber W., Nast R., Sedlmeier I., *Angew. Chem.* 64, 465 (1952). — 23. Larson A. T., USP 2 497 310 (1950); *C. A.* 44, 4489h (1950). — 24. Baškurov A. N., Kagan B., Kliger G. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 109, 774 (1956). — 25. Natta G., Pino P., Mantica E., *Gazz. chim. ital.* 80, 680—701 (1950); *C. A.* 46, 904i (1952). — 26. Nienburg H. I., Keunecke E., NSR patent 863 799 (1953). — 27. Pino P., Paleari C., *Gazz. chim. ital.* 81, 646—653 (1951); *C. A.* 46, 7064b (1952). — 28. Pino P., Magri R., *Chimica è ind.* 34, 511 (1952).

Do redakcie došlo 6. 2. 1961

*Adresa autora:*

*Inž. Vendelín Macho, C. Sc., Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.*