

VPLYV SÍRY A NIEKTORÝCH JEJ ZLÚČENÍN NA OXOSYNTÉZU

VENDELÍN MACHO,

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

V surovinách obvykle používaných na oxosyntézu môžu sa vyskytnúť rôzne sírne nečistoty; napríklad propylén získaný krakovaním môže obsahovať organickú síru, najmä vo forme etylmerkaptánu, vyššie olefíny, navyše ešte sulfidy a disulfidy [1, 2]. Benzén používaný ako rozpúšťadlo môže byť znečistený tiofénom a inými sírnymi zlúčeninami.

V literatúre [3, 4] sa vo všeobecnosti usudzuje, že oxosyntéza na rozdiel od Fischer—Tropschovej syntézy nie je citlivá na síru. V. N. Hurd a B. H. Gwynn [5] uvádzajú, že hoci síra neotravuje oxokatalyzátor, jej neprítomnosť zlepši akosť výsledného produktu. V patente [6] sa chráni použitie elementárnej síry ako promotora oxosyntézy, prípadne sa odporúča pôsobiť sírovodíkom, sírouhlíkom alebo roztokom síry na kobalt ešte pred použitím na oxosyntézu, čím sa vraj katalyzátor stane necitlivým voči kyslíku a síre [7]. V L. Hughes a J. Kirshenbaum [8] v súvislosti so skúšaním amidov a iných prísad na rýchlosť oxosyntézy zistili, že prídavok tiofénu spôsobuje nepatrné zvýšenie reakčnej rýchlosti (1,1 krát). P. W. Sherwood [9] zasa tvrdí, že prítomnosť síry zamedzuje iba hydrogenácii vzniknutých aldehydov na alkoholy ešte v I. stupni oxosyntézy. V tejto súvislosti možno spomenúť ešte prípravu hydrotetrakarbonylu kobaltu (hydrotetrakarbonyl kobaltu je pravdepodobne vlastným oxonačným katalyzátorom) z pyroforického kobaltu, kyslíčnika uholnatého, sírovodíka pri teplote 150 °C [10], pričom sa správne zdôrazňuje nevyhnutnosť pracovať v autokláve vyloženom medou, ktorá viaže na seba síru zo sírovodíka. Dôležitosť tejto skutočnosti ešte viac vynikne po preštudovaní predloženej práce, v ktorej sa zaoberáme skúšaním vplyvu síry, sírouhlíka, etylmerkaptánu, tetrahydrotiofénu a tiofénu na oxonáciu olefínov C_6-C_7 na aldehydy C_7-C_8 .

V literatúre neboli dosiaľ publikované podrobnejšie práce o vplyve síry a sírných zlúčenín na oxosyntézu. Z jednotlivých kusých správ, ktoré zväčša v tejto práci citujeme, vcelku sa vytvoril všeobecný názor, že síra a jej zlúčeniny neovplyvňujú vlastnú oxosyntézu. Naše výsledky však iba v obmedzenom meradle sú v súhlase s týmito predstavami, a preto pokladáme za potrebné ich uvrejniť.

Experimentálna časť

Použité suroviny

Benzín (z Fischer—Tropschovej syntézy), frakcia 51—92,5 °C pri 743 mm Hg, $d_4^{20} = 0,6744$; $n_D^{20} = 1,3868$; jódové číslo = 79,3, t. j. s obsahom 28,2 % váh. olefínov C_6-C_7 (počítané na $C_{6,5}$), vypočítaným z bromového čísla, stanoveného bromid—bromičnanovou metódou.

Stearát kobaltnatý pripravený z kyseliny stearovej a uhličitanu kobaltnatého p. a. s obsahom 8,971 % váh. kobaltu. Kobalt v stearáte kobaltnatom, ako aj rozpustený v produktoch v podobe karbonylov a iných komplexných zlúčenín sa stanovoval polarograficky [11].

Zmes *kyslíčníka 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 kontinuálnym polarografickým analyzátorom [12].

Síra a sírouhľik čistoty p. a.

Etylmerkaptán (predestilovaný), b. v. = 37 °C; $n_D^{25} = 1,4348$.

Triofén (predestilovaný), b. v. = 83,4—84,1 °C; $n_D^{20} = 1,5241$.

Tetrahydrotiofén (pripravený kontaktnou metódou z tetrahydrofuránu a sírovodíka nad kyslíčnikom hlinitým a rektifikovaný), b. v. = 118,5—119 °C pri 748 mm Hg; $n_D^{20} = 1,5041$.

Pracovný postup

Do pollitrového rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa vsypal stearát kobaltnatý a vložila sa ampulka so zváženým obsahom síry alebo jej zlúčeniny. Nato sa autokláv uzavrel a opatrným prefúkaním vodíkom sa odstránil vzduch. Potom sa do autoklávu pretlakom vodíka nastreklo pomocou zvláštnej pipety 50 g benzínu (t. j. 14 g olefínov C_6-C_7), takisto vodíkom vopred prefúkaného. Nakoniec sa natlačil syntézny plyn do tlaku 110 atp. Pri trvalom otáčaní autoklávu sa jeho obsah vyhrial pomocou elektrického odporového vinutia na zvolenú reakčnú teplotu 150 °C asi za 45 minút. Táto sa udržiavala s presnosťou ± 2 °C dotiaľ, kým sa reakcia neukončila, čo sa prejavilo zastavením poklesu tlaku. Teplota i tlak sa odčítavali v 15 minútových intervaloch. Za začiatok merania sa zvolil okamih, keď teplota autoklávu vystúpila na 150 °C. Tento okamih odpovedá nulovému času na obrázkoch.

Výsledky a diskusia

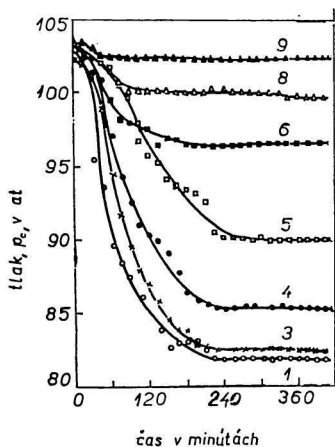
a) Vplyv elementárnej síry na oxosyntézu

Priebeh pokusov s rôznym obsahom síry i bez nej za prítomnosti 0,2 % váh. kobaltu na váhu olefínov v každom pokuse je znázornený na obr. 1.

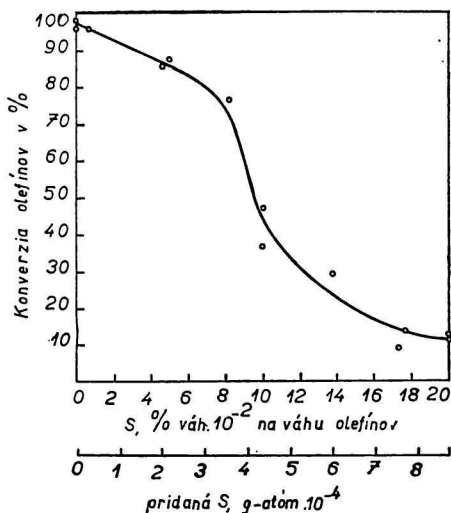
Tlak p_0 sa vypočítal z nameraných hodnôt v atp podľa stavovej rovnice ideálnych plynov, pričom sa zanedbala kompresibilita, pretože ide o *porovnanie* priebehu reakcií za daných podmienok.

Pre prehľadnosť neuvádzame na obr. 1 priebeh všetkých pokusov za prítomnosti síry, avšak aj ostatné výsledky možno vidieť na obr. 2, kde je závislosť konverzie olefínov od množstva pridanej síry. Konverzia sa sledovala z úbytku olefínov stanovených analyticky v produkte po skončení oxosyntézy a nie z množstva vzniknutých aldehydov a alkoholov C_7-C_8 , ktoré čoskoro po svojom vzniku podliehajú sčasti acetalizácii, aldolizácii a iným zmenám, znižujúcim výťažok aldehydov. Tento postup je možný, pretože hydrogenácia a polymerizácia olefínov za podmienok oxosyntézy je prakticky zanedbateľná, resp. všetky vedľajšie produkty vznikajú za rovnakej spotreby reakčných zložiek ako vlastné aldehydy.

Na obr. 1 vidieť, že oxosyntéza za prítomnosti síry má síce veľmi krátku inhibičnú dobu, iba prakticky nevyhnutnú na tvorbu karbonylov kobaltu zo stearátu kobaltnatého, avšak je retardovaná a zastaví sa skôr, akoby sa

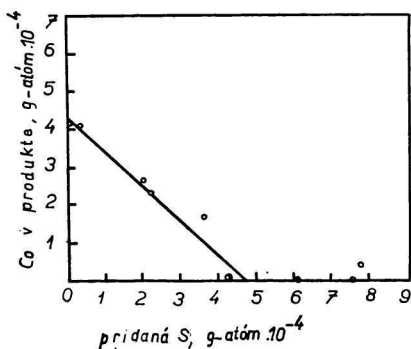


Obr. 1. Kinetika oxonácie olefínov C_6-C_7 , na aldehydy C_7-C_8 v závislosti od množstva pridanej síry. 1. 0,000 % váh. S; 3. 0,0074 % váh. S; 4. 0,050 % S; 5. 0,082 % váh. S; 6. 0,100 % váh. S; 8. 0,178 % váh. S; 9. 0,200 % váh. S.



Obr. 2. Konverzia olefínov C_6-C_7 , na aldehydy C_7-C_8 v závislosti od množstva pridanej síry.

dosiahla úplná konverzia. Preto sme v získanom produkte (vyberal sa po vychladnutí autoklávu) okrem jódového čísla stanovovali obsah karbonylov kobaltu, z ktorých najmä oktokarbonyl dvojkobaltu je dobre rozpustný v reakčnom produkte.



Obr. 3. Obsah kobaltu v produkte vo forme rozpustných karbonylov kobaltu v závislosti od množstva pridanej síry.

Zistili sme (obr. 3), že s obsahom pridávanej síry klesá celkový obsah rozpustných karbonylov kobaltu (na obr. 3 vyhodnotený ako Co) v produkte. Chýbajúci kobalt ako jemná suspenzia sa usadil na steny a na dno autoklávu najmä v podobe sírnika. Úbytok kobaltu vyjadrený v gramatómoch je takmer priamo úmerný gramatómom pridávanej síry. Vidieť, že ak sa pridá $4,36 \cdot 10^{-4}$ gramátomov síry (pokus č. 6 a 7) a ak množstvo použitého kobaltu na syntézu je $4,78 \cdot 10^{-4}$ gramátomov, v získanom produkte nie sú prítomné rozpustné karbonyly kobaltu.

Rozdiely medzi pridaným množstvom kobaltu a zisteným v produkte z referenčného pokusu bez síry zapríčinili najmä stopy kyslíka prítomného v syntéznom plyne a prípadne rovnovážny elementárny kobalt s karbonylmi kobaltu, ktorý zostal v autokláve, ďalej straty odplynom vo forme hydrotetra-karbonylu kobaltu a pod.

Vykonalí sme tiež pokusy s konštantným množstvom síry (0,10 % váh. na olefiny, t. j. $4,36 \cdot 10^{-4}$ gramátomov) a s rôznym množstvom pridávaného kobaltu. Výsledky sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka I
Vplyv rôznych množstiev kobaltu za prítomnosti rovnakého obsahu síry

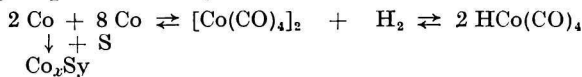
Číslo pokusu	Obsah pridanej S v g-atónoch 10^{-4}	Množstvo pridávaného Co v g-atónoch 10^{-4}	Konverzia olefinov v %	Množstvo Co v produkte v g-atónoch 10^{-4}
18	4,36	2,97	40,30	0,00
6	4,36	4,78	47,35	0,00
19	4,36	9,57	90,25	2,19

Z tab. 1 je zreteľné, že kým pri obsahu $4,78 \cdot 10^{-4}$ gramátomov kobaltu, t. j. 0,2 % váh. na váhu olefinov za prítomnosti $4,36 \cdot 10^{-4}$ gramátomov síry konverzia bola 47,35 %, pri obsahu 0,4 % váh. kobaltu bola už 90 % a výsledný produkt obsahoval i rozpustné karbonyly kobaltu.

Aby sme si ešte lepšie overili chovanie karbonylov kobaltu v reakčnom systéme za prítomnosti síry, urobili sme pokus za použitia 100 g roztoku okto-karbonylu dvojkobaltu v toluéne (obsah Co = 0,0619 % váh., t. j. dovedna $1,05 \cdot 10^{-3}$ gramátomov kobaltu a 0,31 % váh. Fe prítomného ako $\text{Fe}(\text{CO})_5$), do ktorého sa pridalo 0,0560 g síry, t. j. $1,74 \cdot 10^{-3}$ gramátomov. Reakčné podmienky boli rovnaké ako v predchádzajúcich pokusoch, len s tým rozdielom, že sa pracovalo bez olefinu. Sledovali sme pritom kinetiku ubúdania karbonylov kobaltu v roztoku. Zistili sme, že už do vyhriatia autoklávu na 150°C bolo v roztoku z pôvodných $1,05 \cdot 10^{-3}$ gramátomov len $2,85 \cdot 10^{-4}$ gramátomov kobaltu a po ďalších 4 hodinách vyhrievania pri 150°C klesol obsah kobaltu na $1,32 \cdot 10^{-4}$ gramátomov.

Škodlivý vplyv elementárnej síry na oxosyntézu sa do značnej miery prejavuje podobne ako pri kyslíku [13].

Z dosiahnutých výsledkov je zrejmé, že síra za podmienok oxosyntézy reaguje s karbonylmi kobaltu, ktoré sú vlastným oxonačným katalyzátorom, resp. s veľmi aktívnym kobaltom, z ktorého sa tieto karbonyly tvoria najpravdepodobnejšie podľa schémy

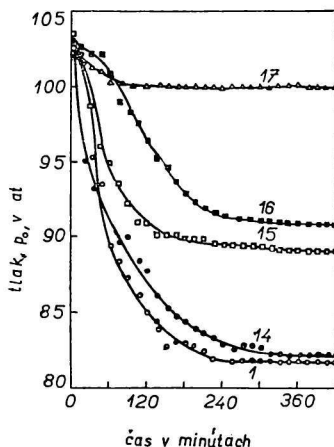


Rovnováha sa posúva v smere rozkladu oktokarbonylu dvojkobaltu i hydro-tetrakarbonylu kobaltu.

Z-obr. 3 vyplýva, že ak množstvo elementárnej síry v systéme označíme Y (v gramatómoch) a množstvo kobaltu v roztoku X (v gramatómoch), nena-chádzame po pokuse kobalt v roztoku vtedy, ak je $Y \geq X$ alebo $\frac{Y}{X} \geq 1$.

b) Vplyv sírouhlika a etylmerkaptánu na oxosyntézu

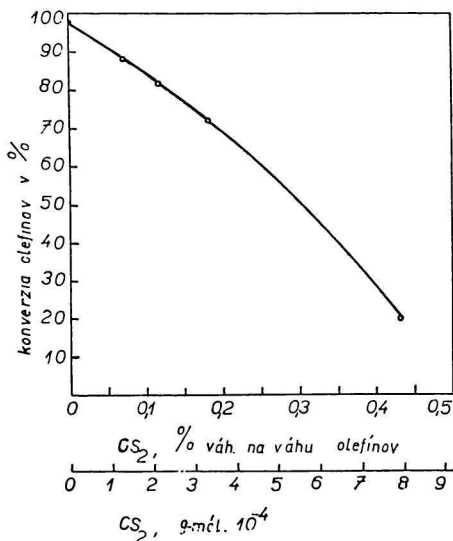
Priebeh oxonácie olefinov C_6 — C_7 za prítomnosti rôzneho obsahu sírouhlika a konc. kobaltu 0,2 % na váhu olefinov je znázornený na obr. 4. Nápadná je



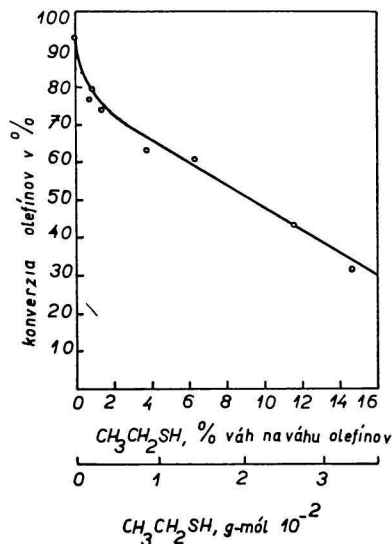
Obr. 4. Kinetika oxonácie olefinov C_6 — C_7 na aldehydy C_7 — C_8 v závislosti od množstva pridaného sírouhlika. 1. 0,000 % váh. CS_2 ; 14. 0,0735 % váh. CS_2 ; 15. 0,1170 % váh. CS_2 ; 16. 0,1820 % váh. CS_2 ; 17. 0,4314 % váh. CS_2 .

podobnosť s obr. 1. Aj úbytok karbonylov v získanom produkte bol analogický ako v pokusoch za prítomnosti elementárnej síry. Z toho vyplýva, že i sírouhlik za podmienok oxosyntézy viaže kobalt, resp. karbonyly kobaltu a zne-možňuje tak ich katalytický účinok, čo sa v konečnom výsledku (obr. 5) prejaví zastavením oxosyntézy pred dosiahnutím úplnej konverzie olefinov na aldehydy.

Na obr. 6 zasa vidieť, že etylmerkaptán takisto škodí oxosyntéze, znižuje konverziu a aj keď podstatne menej ako elementárna síra alebo sírouhľik predsa atakuje karbonyly kobaltu, resp. aktívny kobalt. Umožňuje to pravde-



Obr. 5. Konverzia olefinov C_6-C_7 na aldehydy C_7-C_8 v závislosti od množstva pridaného sírouhľika.



Obr. 6. Konverzia olefinov C_6-C_7 na aldehydy C_7-C_8 v závislosti od pridaného etylmerkaptánu.

podobne pomerne kyslý charakter etylmerkaptánu [14], spočívajúci v menšej pevnosti väzby vodíka sulfhydroylovej skupiny so sírou. Ďalšia možnosť je v schopnosti RS skupiny merkaptánov nahradzovať karbonylovú skupinu v oktokarbonyle dvojkobaltu [15] podľa schémy



Pravdepodobnosť oboch alternatív môže potvrdzovať skutočnosť, že produkt oxosyntézy z pokusu robeného za prítomnosti 14,16 % váh. etylmerkaptánu ($= 3,3 \cdot 10^{-2}$ grammólov) a $4,78 \cdot 10^{-4}$ gramatómov Co nebol zbavený rozpustných zlúčenín kobaltu (obsahoval $1,04 \cdot 10^{-4}$ gramatómov Co), hoci dosiahnutá konverzia bola iba 31,85 %. Keď sa dosiahla takáto nízka konverzia za prítomnosti elementárnej síry, získané produkty boli úplne zbavené rozpustných zlúčenín kobaltu.

Škodlivý vplyv elementárnej síry, sírouhľika a etylmerkaptánu na priebeh oxonácie možno na podklade dosiahnutých výsledkov vyjadriť kvantitatívne týmto približným vzťahom (ak škodlivý vplyv $S = 100$):



Pre výpočet tohto vzťahu sme zobrali ten obsah síry a jej zlúčenín v gram-atomoch, resp. v grammóloch, pri ktorom sa dosiahne 40 % konverzia olefinov C_6-C_7 .

Použitím väčšieho množstva karbonylov kobaltu alebo iných kovov a zlúčenín, ktoré môžu so sírou a jej zlúčeninami reagovať (meď, karbonyly železa a iných kovov atď.), budú sa tieto rozdiely znižovať. V prípade použitia väčších množstiev karbonylov kobaltu sa ich škodlivý vplyv z hľadiska reakčnej rýchlosti oxosyntézy, ako aj konverzie nemusí ani zbadáť. Podobný účinok sa dosahuje najmä vtedy, ak sa pracuje v autoklávoch, ktorých steny sú pokryté kobaltom z predchádzajúcich pokusov, alebo ak sa použijú autoklávy vyložené meďou.

c) Vplyv tetrahydrotiofénu a tiofénu na oxosyntézu

Tetrahydrotiofén sme vybrali pre pokusy predovšetkým z toho dôvodu, že predstavuje dokonale nasýtenú zlúčeninu s pevne viazanou organickou sírou. Pokusmi sme zistili, že neinhibuje a ani neretarduje oxosyntézu. Získané produkty takisto obsahovali rozpustené karbonyly kobaltu.

V tejto súvislosti bolo tiež zaujímavé, ako sa prejaví vplyv tiofénu, ktorý obsahuje dve konjugované dvojité väzby. Je totiž známe, že niektoré diolefíny a viacnenasýtené olefiny inhibujú oxonáciu [4, 16]. Výsledky dosiahnuté za použitia tiofénu, ako aj tetrahydrotiofénu sme zhrnuli do tab. 2.

Tabuľka 2

Číslo pokusu	Obsah Co v % váh. na olefiny	Pridaná látka	Množstvo pridanej látky		Konverzia olefinov v %
			v % váh. na olefiny	grammól 10^{-3}	
21	0,200	tetrahydrotiofén	0,494	0,790	91,49
22	0,200	tetrahydrotiofén	0,860	1,374	91,37
24	0,200	tetrahydrotiofén	1,744	2,789	97,54
36	0,200	tetrahydrotiofén	4,241	6,782	92,86
25	0,200	tiofén	0,752	1,267	96,72
31	0,200	tiofén	0,989	1,657	92,79
26	0,200	tiofén	3,003	5,032	94,65
28	0,200	tiofén	6,775	11,350	93,66

Z tab. 2 je zjavné, že prítomnosť tiofénu a tetrahydrotiofénu v množstve 5—7 % váh. na olefiny sa prakticky vôbec neprejavila na konverzii. Poukazuje to na ich stabilitu za podmienok dvojstupňovej oxosyntézy, spočívajúcu v neschopnosti tetrahydrotiofénu a tiofénu reagovať s karbonylmi kobaltu, resp. s katalyticky aktívnymi formami kobaltu. Prítomnosť konjugovaných dvojitých väzieb sa takisto neprejavila. Je to tak pravdepodobne už pre

pomerne silný aromatický charakter tiofénu a teda malú príbuznosť ku konjugovaným diolefinom. Túto skutočnosť potvrdzujú najmä práce I. Wendera, H. Greenfielda a ich spolupracovníkov [17, 18], ktorí zistili, že ani za podmienok jednostupňovej oxosyntézy, t. j. pri teplote okolo 190 °C a tlaku syntézneho plynu asi 400 atp tiofén neoxonuje, ale podlieha iba homogénnej hydrogenizácii za vzniku tetrahydrotiofénu.

A tak naše pokusy s tiofénom a tetrahydrotiofénom, ako aj výsledky H. Adkinsa a G. Krseka [19] za použitia difenylsulfidu potvrdzujú, že tioéterická síra neovplyvňuje priebeh oxosyntézy.

Súhrn

Elementárna síra má retardačný účinok na oxosyntézu a znižuje konverziu olefinov na aldehydy. Napríklad za použitia 0,20 % váh. kobaltu, počítané na váhu olefinov C₆—C₇, pri obsahu síry 0,1 % váh. je konverzia približne 42 % a pri 0,2 % váh. síry už len 12 %. Použitím ekvimolárneho množstva síry na obsah prítomného kobaltu v reakčnom médiu nielenže konverzia olefinov je asi 45 %, ale aj získaný produkt neobsahuje rozpustné karbonyly kobaltu. Zvyšovaním obsahu kobaltu reakčná rýchlosť i konverzia lineárne vzrastá. Tým, že síra obmedzuje tvorbu karbonylov kobaltu, optimálne množstvo katalyzátora je určované aj čistotou surovín. Čím sú tieto čistejšie, tým do určitej miery prebieha oxosyntéza za ináč rovnakých podmienok rýchlejšie a s väčšou konverziou, resp. tým menej katalyzátora potrebuje, aby prebehla rovnakou konverziou.

Analogický účinok ako elementárna síra má aj sírouhlík. Podstatne menej ovplyvňuje oxonáciu etylmerkaptán. Ak kvantitatívne vyjadríme vzájomný pomer síry, sírouhlika a etylmerkaptánu (vypočítaný z molárnej účinnosti) podľa toho, ako škodia oxosyntéze, dostaneme asi tento vzťah:



Tetrahydrotiofén a tiofén, ani keď sú prítomné v množstvách 5—7 % na váhu olefinu, oxonáciu neretardujú, neinhibujú, neznižujú konverziu, a tak možno povedať, že zlúčeniny obsahujúce iba tioéterickú síru oxosyntéze takmer neškodia. Úspešnej oxonácii prekáža elementárna síra a také sírne zlúčeniny, ktoré sú schopné za reakčných podmienok oxosyntézy atakovať karbonyly kobaltu.

ВЛИЯНИЕ СЕРЫ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ СОЕДИНЕНИЙ НА ОКСОСИНТЕЗ

ВЕНДЕЛИН МАХО

Исследовательский институт петрохимии в Новаках

Выводы

Элементарная сера оказывает затормаживающее действие на реакцию оксосинтеза и снижает превращение олефинов в альдегиды. Например, при содержании серы 0,1 % весовых и 0,20 % вес. кобальта (в расчете на вес олефинов C_6-C_7) превращение происходит приблизительно на 42 %, а при содержании серы 0,2 % весовых, уже только на 12 %. При использовании эквимоларного количества серы на присутствующий в реакцию кобальт превращение олефинов идет всего на 45 %, кроме того наблюдается отсутствие растворенных карбониллов кобальта в полученном продукте. При увеличении содержания кобальта скорость реакции и конверсия растут линейно. Так как сера ограничивает образование карбониллов кобальта, то оптимальное количество катализатора должно определяться чистотой сырья. Чем в нем меньше серы, тем до известной степени реакция оксосинтеза проходит быстрее и с большей конверсией (при прочих равных условиях); соответственно и меньше потребуется катализатора для равных превращений.

Действие, аналогичное элементарной сере, оказывает и сероуглерод. Значительно меньше влияет на оксореакцию этилмеркаптан. Если выразить количественно (в расчете на один моль) отношение серы, сероуглерода и этилмеркаптана по их способности тормозить оксосинтез, то получим следующее:



Тетрагидротиофен и тиофен, даже если они присутствуют в количестве от 5 до 7 % на вес олефина, не ингибируют начало реакции оксосинтеза, не снижают ее скорости и не понижают конверсии. Таким образом можно резюмировать, что соединения, содержащие только тиоэфирную серу не вредят реакции оксосинтеза. Удовлетворительной реакции вредит наличие элементарной серы и также ее соединений, которые в применяемых условиях способны связывать карбониллы кобальта.

Поступило в редакцию 2. 2. 1960 г.

EINFLUSS DES SCHWEFELS UND EINIGER SEINER VERBINDUNGEN AUF DIE OXOSYNTHESE

VENDELÍN MACHO

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Zusammenfassung

Elementarer Schwefel übt eine retardierende Wirkung auf die Oxosynthese aus und drückt die Umsetzung der Olefine zu Aldehyden herab. Unter Verwendung von z. B. 0,20 Gew.-% Kobalt, berechnet auf das Gewicht der Olefine C_6-C_7 , bei einem Schwefelgehalt von 0,1 Gew.-%, beträgt die Umsetzung annähernd 42 %, und bei 0,2 Gew.-% Schwefel nur noch 12 %. Durch Verwendung einer äquimolaren Menge von Schwefel, berechnet auf den Gehalt an vorhandenem Kobalt im Reaktionsmedium, ist nicht nur die Umsetzung der Olefine etwa 45 %, sondern das erhaltene Produkt enthält auch keine löslichen Karbonyle des Kobalts. Durch eine Erhöhung des Kobaltgehalts wächst die Reaktionsgeschwindigkeit und die Umsetzung linear an. Dadurch, dass Schwefel die Bildung von Karbonylen des Kobalts beschränkt, wird die optimale Menge des Katalysators auch durch die Reinheit der Rohstoffe bestimmt. Je reiner diese sind, umso rascher

und mit umso grösserer Umsetzung verläuft bis zu einem bestimmten Masse die Oxosynthese unter sonst gleichen Bedingungen, bzw. umso weniger Katalysator wird benötigt, damit diese Reaktion mit einer gleichen Umsetzung verläuft.

Eine analoge Wirkung wie elementarer Schwefel übt auch Schwefelkohlenstoff aus. Äthylmercaptan dagegen beeinflusst die Oxosynthese wesentlich weniger. Drückt man das quantitative gegenseitige Verhältnis von Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Äthylmercaptan (berechnet aus der molaren Wirksamkeit) danach aus, wie diese Stoffe die Oxosynthese schädlich beeinflussen, so erhält man folgende Beziehung:

$$S : CS_2 : C_2H_5SH = 100 : 71 \quad 1,6$$

Tetrahydrothiophen und Thiophen retardieren die Oxoreaktion nicht, sie inhibieren nicht, sie erniedrigen auch nicht die Umsetzung, auch wenn sie in Mengen von 5—7 % auf das Gewicht des Olefins anwesend sind, weshalb man sagen kann, dass Verbindungen, welche nur Thioäther-Schwefel enthalten, die Oxosynthese fast nicht beeinflussen. Eine erfolgreiche Oxoreaktion wird durch elementaren Schwefel und ebenso durch Schwefelverbindungen verhindert, welche unter den Reaktionsbedingungen der Oxosynthese befähigt sind, die Karbonyle des Kobalts anzugreifen.

In die Redaktion eingelangt den 2. 2. 1960

LITERATÚRA

1. Aleksejeva K. A., Rudkovskij D. M., Ryskin M. I., Trifel A. G., *Chim. i technol. topliv i masel* 5, 14—17 (1959). — 2. Johnson F. B., Smith W. M., Moise J. E., USP 2778859. — 3. Schuster C., *Fortschr. chem. Forsch.* 330 (1951). — 4. Orchin M., v knihe: *Chimija uglevodorodov nefti III*, Moskva 1959, 292. — 5. Hurd V. N., Gwynn B. H., *Oil Gas J.*, č. 24, 199 (1959). — 6. Field E., USP 2683177. — 7. Hagemeyer H. J., Jr., USP 2691045. — 8. Hughes V. L., Kirshenbaum J., Francúzsky patent 1173397. — 9. Sherwood P. W., *Petroleum Ref.*, March, C—26 (1958). — 10. Orchin M., Schroeder W. C., v knihe: Groggins P. H., *Základní pochody organické synthesy*, Praha 1958, 502.

11. Šingliar M., Dokladalová J., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky (bude publikované). — 12. Kapišinský Z., *Polarografický analyzátor kyslíka*, Závěrečná zpráva, Výskumný ústav acetylénovej chémie, Nováky 1958. — 13. Číha M., Macho V., Strěšinka J., *Chem. zvesti* 13, 530—535 (1959). — 14. Marko M., *Organická chémie*, Bratislava 1955, 187. — 15. Hieber W., Spacu P., *Z. anorg. allgem. Chem.* 233, 353 (1937). — 16. Britský patent 747493 (1956). — 17. Wender J., Levine R., Orchin M., *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4375 (1950). — 18. Greenfield H., Metlin S., Orchin M., *J. Org. Chem.* 23, 1054 (1958). — 19. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* 71, 3051 (1949).

Do redakcie došlo 2. 2. 1960

Adresa autora:

Inž. Vendelín Macho, Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.