

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 9

ИЗУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКИСЛОВ И СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

P. Н. Ковалевская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск

В последние годы было установлено, что полимеризацию диенов вызывают катализитические комплексы, образующиеся при взаимодействии диалкиалюминийгалогенидов с различными соединениями кобальта — нитрозилхлоридом кобальта [1], растворимыми в углеводородах комплексами хлористого кобальта с пиридином или этиловым спиртом [1, 2], нафтенатом или стеаратом кобальта [2], тетракарбонилом кобальта [3] и гетерогенными системами с участием Co_3O_4 [4].

Нами показано, что полимеризацию диенов вызывают также гетерогенные катализитические системы из диалкиалюминийгалогенидов и окиси кобальта (CoO), сульфата и галогенидов кобальта (CoCl_2 и CoBr_2) (табл. 1). Наиболее активны последние системы, которые обеспечивают полимеризацию бутадиена и изопрена в растворе в бензole при 20—30°.

Таблица 1

Полимеризация бутадиена и изопрена в бензole под влиянием гетерогенных катализитических систем, содержащих алюминийорганические соединения и окислы или соли кобальта

(Концентрация AlR_2Cl (AlR_2) — 1% от веса мономера; концентрация соли или окисла — 1,5—2% от веса мономера; отношение мономер : растворитель = 1 : 2 (объемн.))

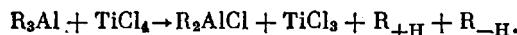
Мономер	Состав системы		Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, мин.	Выход полимера, %	Структура полимера *		
	CoX	алюминийорганическое соединение				1,4		1,2
						цис-	транс-	
Бутадиен	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	20	20	45	87	7	6
	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	20	30	30	84	11	5
	CoBr_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	10	10	15	90	5	5
	CoSO_4	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	10	10	18	89	7	4
	CoO	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	10	50	24	86	5	9
	CoO	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	10	25	100	80	14	6
Изопрен	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	30	30	47	70	15	2
	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	30	360	60	70	15	2
	CoO	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	30	360	60	65	18	0
Бутадиен	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	20	18 час.	45	74	10	16
	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	—	18 час.	14	70	11	19
Изопрен	CoCl_2	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	20	18 час.	—	64	11	0
								25

* Микроструктура образцов полибутадиена определена Н. М. Михайловой, микроструктура полизопрена определена Е. И. Покровским, которым авторы выражают свою признательность.

Из данных табл. 1 следует, что микроструктура полимеров диенов практически одинакова для всех исследованных систем, содержащих хлористый диалкиалюминий. Основной структурной единицей полибутадиена являются 1,4-цис-звенья (до 90%). Основной структурной единицей цепи полизопрена также являются 1,4-звенья (до 85%), причем содержа-

ние 1,4-циклоизопрена составляет 65—70%. Следует отметить, что значительное количество звеньев изопрена присоединено в положении 3,4 (11—17%). Структура цепи не зависит от соотношения между компонентами системы.

С целью выяснения механизма действия указанных систем было изучено взаимодействие хлористого диэтилалюминия в растворе в бензине с окислами кобальта (Co_3O_4 и CoO) и хлористым кобальтом при различных молярных соотношениях между компонентами ($\text{Co} : \text{R}_2\text{AlCl}$ от 1 : 1 до 20 : 1) и температурах (20—80°). Известно, что в случае систем, содержащих триэтилалюминий и четыреххлористый титан, образованию катализического комплекса предшествует окислительно-восстановительная стадия, ведущая к восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} и Ti^{2+} . Реакция сопровождается образованием насыщенных и ненасыщенных углеводородов [5]



Получающийся R_2AlCl может также восстанавливать TiCl_4 до TiCl_3 [6].

В отличие от этих систем при взаимодействии R_2AlCl с CoCl_2 в принятых нами условиях не наблюдается выделения газообразных продуктов. Хлористый диэтилалюминий остается без изменения, что следует из данных о содержании хлора и о количестве этана, выделившегося при разложении водой реакционной смеси, освобожденной от хлористого кобальта; хлористый кобальт в ходе взаимодействия не восстанавливается (табл. 2).

Таблица 2

Взаимодействие окислов кобальта и хлористого кобальта с хлористым диэтилалюминием в бензине
(Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 0,3 моль/л)

Соединение кобальта	Молярное соотношение $\text{Co} : \text{Al}$	Температура, °C	Время реакции, часы	Найдено после реакции, % от взятого		
				$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$		активного кислорода в Co_3O_4
				по выходу этана	по содержанию хлора	
Co_3O_4	12 : 1	80	18	99	—	—
	10 : 1	20	6	98	—	—
	20 : 1	20	6	96	—	—
	1 : 1*	80	100	—	—	95
CoO	6 : 1	80	20	95	—	—
	2,5 : 1	80	48	93	—	—
	20 : 1	20	2	95	—	—
CoCl_2	3 : 1	20	24	95	96**	—
	3 : 1	20	24	95	97**	—

* Концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 4 моль/л.

** Металлический кобальт не образуется.

Хлористый диэтилалюминий не реагирует также с окислами кобальта (CoO и Co_3O_4). При разложении водой реакционной смеси этан выделяется в количестве, соответствующем содержанию этильных групп в исходном хлористом диэтилалюминии.

Содержание активного кислорода в Co_3O_4 , нагретом в течение 100 час. при 80° с эквимолекулярным количеством хлористого диэтилалюминия, практически не меняется (табл. 2).

Все эти данные указывают на отсутствие окислительно-восстановительных реакций между хлористым диэтилалюминием и окислами или хлоридом кобальта.

Катализитический комплекс, возбуждающий процесс полимеризации, имеет химический состав: $\text{CoCl}_2 \cdot \text{AlR}_2\text{Hal}$ или $\text{CoO} \cdot \text{AlR}_2\text{Hal}$.

Необходимо отметить, что катализитический комплекс образуется только с участием диалкилалюминийгалогенида. Это подтверждается тем, что при замене последнего на триэтилалюминий полимеризация диенов в системах с окислами и сульфатом кобальта не протекает. Не активен для полимеризации и комплекс, образующийся из триэтилалюминия и тетракарбонила кобальта [3].

Из полученных нами экспериментальных данных следует, что триэтилалюминий активен лишь в системах, содержащих галогениды кобальта. Образующиеся полимеры бутадиена характеризуются несколько более высоким содержанием 1,2-звеньев по сравнению с полибутадиеном, полученным под влиянием тех же солей и диалкилалюминийгалогенидов (см. табл. 1).

Проведенным исследованием установлено, что и в данном случае катализитический комплекс образуется с участием CoCl_2 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$, возникающим при реакции $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с CoCl_2 . Изучение реакции CoCl_2 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в модельных условиях (в отсутствие мономера) показало, что она сопровождается образованием $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и восстановлением хлористого кобальта до металлического (см. табл. 3). При избытке хлористого

Таблица 3
Состав продуктов взаимодействия триэтилалюминия с хлористым кобальтом
(Температура 20°, концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 0,1 - 0,3$ моль/л)

Опыт, №	Растворитель	Молярное соотношение $\text{CoCl}_2 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в исходной смеси	Введено $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, моль	Образовалось $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (по хлору), моль	Образовалось металлического кобальта, моль	Суммарное количество $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, выделившихся при взаимодействии		Выделилось C_2H_6 при разделении реакционной смеси, % от всех C_2H_6 -групп в $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	Общий баланс по этильным группам, %
						моль	% от общего количества C_2H_6 -групп в $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$		
1	Бензин	1,5 : 1	6,64	6,61	3,60	5,96	30,0	67,0	97,0
2		2 : 1	6,64	6,37	3,32	5,85	29,6	64,0	93,6
3		3 : 1	4,32	4,35	2,27	3,92	30,1	64,0	94,1
4	Кумол	1 : 1	2,08	2,25	0,91	1,76	28,0	63,0	91,0
5		1 : 2,9	1,56	0,49	0,24	0,48	10,00	86,0	96,0
6	α -Метилстирол	3 : 1	9,96	9,75	—	10,5	35,0	64,0	99,0
7.		3 : 1	4,9	2,48	1,38	3,02	20,3	—	—

кобальта реакция при комнатной температуре протекает с большой скоростью и практически заканчивается за 20–30 мин. При этом триэтилалюминий количественно превращается в хлористый дистиллалюминий и образуется металлический кобальт в количестве, равном 0,5 моля на 1 моль введенного триэтилалюминия. Реакция сопровождается выделением этана и этилена, суммарный выход которых составляет около $\frac{1}{3}$ всех этильных групп, входящих в состав триэтилалюминия. Реакция останавливается на стадии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ и протекает в соответствии с суммарным уравнением:



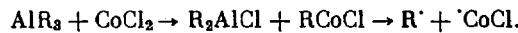
где $m + n = 2$.

Аналогично протекает реакция и в случае недостатка CoCl_2 (см. опыт 5, табл. 3, проведенный в среде кумола, при молярном соотношении $\text{CoCl}_2 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 1 : 2,9$). В реакцию взято 0,00156 моля $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Через 2 часа после смешения компонентов реакция закончилась, газ больше не выделялся. В продуктах реакции найдено 0,0143 г (0,00024 моля) металлического кобальта и 0,000493 моля $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ (по хлору). Общее количество выделившегося при реакции этана и этилена составило 10,6 мл

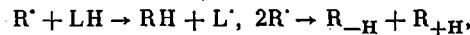
(0°, 760 мм), (0,00048 моля) или 97,0 % от теоретического (расчет по уравнению $2\text{AlR}_3 + \text{CoCl}_2 \rightarrow \text{Co} + 2\text{AlR}_2\text{Cl} + 2\text{R}$). В связи с экранирующим действием выделяющегося металлического кобальта реакция не доходит до конца.

При проведении реакции CoCl_2 с AlR_3 в среде ненасыщенных углеводородов (например, в α -метилстироле) триэтилалюминий также переходит в AlR_2Cl , а CoCl_2 восстанавливается до металлического (см. табл. 3).

Соотношение между этаном и этиленом в выделившемся газе в различных опытах при проведении реакции в бензине меняется от 2 : 1 до 4,5 : 1, т. е. в газе всегда преобладает этан. Избыток этана в газе можно было бы объяснить, исходя из предположения о наличии радикальных стадий реакции, по аналогии с представлениями, выдвигаемыми для реакции магнийорганических соединений с солями кобальта [7]:



Радикалы, возникающие при распаде предполагаемого промежуточного кобальторганического соединения, могут отрывать водород от растворителя с образованием этана или диспропорционировать с образованием этана и этилена:



где LH — растворитель.

В случае правильности указанной схемы при проведении этой реакции в кумоле, являющемся эффективным донором водорода, должен возрастать выход этана и должен образовываться дикумил ($\text{L}^\cdot + \text{L}^\cdot \rightarrow \text{L} - \text{L}$). При проведении же реакции в присутствии α -метилстирола, являющегося эффективным акцептором свободных радикалов, образующиеся свободные радикалы им полностью улавливаются.

Полученные нами экспериментальные данные показали, однако, что в случае проведения реакции в среде кумола выход этана не возрастает и дикумил не образуется (см. табл. 4). В присутствии α -метилстирола реакция образования этана и этилена не подавляется, причем доля этилена в смеси увеличивается.

Таблица 4

Выход этана и этилена при взаимодействии CoCl_2 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в различных растворителях

(Температура 20°, концентрация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 = 0,1-0,3$ моль/л)

Растворитель	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3, \text{моль/л}$	Молярное отношение $\text{CoCl}_2 / \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ в исходной смеси	Суммарное количество C_2H_4 и C_2H_6 , выделившихся при взаимодействии, % от общего количества этильных групп в $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	Объемное отношение $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{C}_2\text{H}_6$	
				анализ газа	
				на газоанализаторе ВТИ-2	на хроматографе
Бензин	0,1	12 : 1	36	1 : 4,2	—
	0,1	5 : 1	32	1 : 4,5	—
	0,8	3 : 1	30	1 : 4,5	—
	1,2	2 : 1	—	—	1 : 3,2
	1,5	2 : 1	—	—	1 : 4,2
Кумол	0,2	17 : 1	30	1 : 4,0	—
	0,24	1 : 1	28	1 : 2,2	—
	0,2	2,9 : 1	—	1 : 3,5	—
	3,5	2 : 1	—	1 : 2,4	—
	1,2	2 : 1	—	1 : 1,9	1 : 1,8
	1,5	2 : 1	—	—	1 : 2,9
α -Метилстирол	1,1	3 : 1	—	1 : 1,25	—
	1,0	3 : 1	—	1 : 2,0	—
	0,1	4 : 1	—	1 : 1,6	—

Из сказанного следует, что окислительно-восстановительные реакции между триэтилалюминием и хлористым кобальтом не протекают через радикальные стадии. К аналогичным выводам пришли ранее другие авторы, изучавшие реакцию между магний- и литийорганическими соединениями и хлористым кобальтом [8, 9].

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Хлористый диэтилалюминий выделяли из сесквихлорида алюминия [10]. Использовали фракцию с т. кип. 73–75°/3–4 мм. Триэтилалюминий применяли в виде 20%-ного раствора в ксиоле. Безводные CoCl_2 и CoBr_2 получали из соответствующих кристаллогидратов [11]. Co_3O_4 получали разложением $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и сушили в токе сухого азота 5 час. при 300–350° [11]. Полученный продукт содержал 6,56% активного кислорода. (Рассчитанное количество активного кислорода равно 6,63%). CoO получали прокаливанием в вакууме CoCO_3 в кварцевой ампуле при постепенном повышении температуры от 100 до 350° в течение 12–14 час. [10]. Давление до атмосферного повышали введением сухого аргона. Полученный продукт не содержал активного кислорода. Соли и окислы кобальта хранили в атмосфере сухого аргона.

В качестве растворителей применяли бензин, бензол и кумол, которые очищали и сушили по общепринятой методике и хранили над металлическим натрием в атмосфере сухого аргона. Применяли фракцию бензина с т. кип. 100–120°.

Бутадиен и изопрен освобождали от ингибитора и сушили прокаленной окисью алюминия. Для полимеризации применяли свежеперегнанные мономеры. α -Метилстирол перегоняли в вакууме после сушки над окисью алюминия и гидридом кальция.

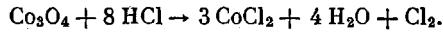
Методика анализа и методика постановки опытов. Анализ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Концентрацию алюминийорганического соединения в растворе определяли по количеству этана, выделившегося при разложении алюминийорганического соединения 10%-ным раствором NaOH в насыщенном растворе NaCl . Растворенный газ откачивали из системы с помощью ртутной бюретки [12]. Процесс полимеризации проводили в ампулах, предварительно прогретых в вакууме (остаточное давление 1–2 мм) и заполненных затем сухим аргоном, свободным от кислорода. В подготовленную ампулу в противотоке аргона вводили навеску окиси или соли кобальта, после чего ампулу снова откачивали до 1–2 мм. Далее в ампулу в вакууме вводили мономер, раствор алюминийорганического соединения и бензол. Запаянные ампулы выдерживали определенное время при перемешивании. Полимер высаживали метанолом, подкисленным соляной кислотой для разрушения оставшегося катализатора, промывали чистым метанолом и сушили в вакууме до постоянного веса.

Опыты по взаимодействию окислов кобальта с хлористым диэтилалюминием проводили в ампулах. В предварительно прогретую в вакууме ампулу, заполненную сухим аргоном, в противотоке последнего вводили навеску CoO или Co_3O_4 , ампулу снова эвакуировали и в вакууме из прибора Шленка вводили определенное количество 0,1–0,3 М раствора хлористого диэтилалюминия. Запаивали ампулу в вакууме и выдерживали с перемешиванием при требуемой температуре. По окончании реакции присоединяли ампулу к эвакуированной системе с манометром и обламывали конец ампулы в резиновой трубке. Сохранение исходного вакуума в системе указывало на отсутствие выделения газообразных продуктов при реакции.

Количество непрореагировавшего хлористого диэтилалюминия определяли волюметрически, как и концентрацию исходного раствора. В некоторых опытах с Co_3O_4 определяли изменение содержания в нем активного кислорода после нагревания с хлористым диэтилалюминием. Для этой цели была использована методика, сходная с методом определения активного кислорода в MnO_2 [13]. Известно [14], что Co_2O_3 при растворении в концентрированной HCl окисляет ее до хлора:



Аналогично протекает реакция в случае Co_3O_4 , представляющего собой закись — окись кобальта ($\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$).



Специальными опытами нами было показано, что эта реакция протекает количественно.

Взаимодействие триэтилалюминия с хлористым кобальтом. Взаимодействие проводили в двухкамерной ампуле, соединенной с ртутной бюреткой. Ампулу предварительно нагревали в течение 2 час. в вакууме и заполняли сухим аргоном.

С целью предотвращения преждевременной реакции компоненты при загрузке вводили в разные отделения ампулы. Сначала в одно отделение в противотоке аргона вводили навеску CoCl_2 . Ампулу эвакуировали и во второе отделение ампулы вводили определенное количество 0,1–0,3 М раствора триэтилалюминия из сосуда Шленка. Откачивали из раствора растворенный этан (который может образоваться при частич-

ном разложении триэтилалюминия при хранении и загрузке, вызванном наличием следов влаги). Заполняли ампулу аргоном и присоединяли ее к ртутной бюретке. Замерив исходный уровень ртути в бюретке, смешивали раствор триэтилалюминия с хлористым кобальтом при энергичном встряхивании ампулы. По изменению уровня ртути в бюретке следили за газовыделением. По окончании реакции растворенный в реакционной смеси газ откачивали с помощью ртутной бюретки. Весь газ собирали над насыщенным раствором поваренной соли. В выделившемся газе определяли содержание этана и этилена. Газ анализировали на приборе ВТИ-2, а в некоторых опытах также и хроматографически.

Реакционную смесь фильтровали через стеклянный пористый фильтр № 4 в специально подготовленную ампулу. Осадок ($\text{CoCl}_2 + \text{Co}$) промывали несколько раз на фильтре сухим растворителем и промывную жидкость собирали в ту же ампулу. В фильтрате определяли содержание алюминийорганического соединения по количеству выделяющегося при разложении этана и количеству хлора; хлор определяли по методу Фольгардта.

Осадок, содержащий CoCl_2 и Со, переводили на стеклянный пористый фильтр № 3 и тщательно промывали горячей водой для отделения хлористого кобальта (до отрицательной реакции на хлор). После этого металлический кобальт растворяли в концентрированной азотной кислоте и определяли количество его потенциометрическим титрованием раствором $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [15].

В опытах по взаимодействию триэтилалюминия с хлористым кобальтом в α -метилстироле последний вводили на CoCl_2 , и к суспензии приливали при перемешивании раствор триэтилалюминия в бензине. Объемное соотношение α -метилстирол : бензин = 1 : 1. Аналогичным образом проводили опыты по изучению взаимодействия CoCl_2 с хлористым диэтилалюминием.

Выводы

1. Показана возможность использования для инициирования полимеризации диенов катализитических систем, состоящих из диалкилалюминийгалогенидов и окислов или солей кобальта. Указанные системы обеспечивают возможность получения полибутадиена, содержащего до 90% 1,4-циклоизопреноев.

2. Установлено, что при образовании катализитического комплекса из AlR_2Cl и окислов или солей кобальта не происходит окислительно-восстановительных реакций между указанными компонентами.

3. Показано, что триэтилалюминий взаимодействует с галогенидами кобальта с образованием металлического кобальта, этана, этилена и хлористого диэтилалюминия. Инициирование полимеризации вызывается комплексом, образующимся из хлористого диэтилалюминия и галогенида кобальта.

4. Показано, что образование этана и этилена при взаимодействии $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с CoCl_2 не связано с протеканием радикальных реакций.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 V 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, Авт. свид. СССР 126061, 1959; Бюллетень изобретений, 1960, № 3, 59; Химия и технол. полимеров, 1960, № 7—8, 112.
2. Б. А. Долгоплоск, Е. И. Кропачева, Е. К. Хренникова, К. А. Голодова, Е. И. Кузнецова, Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
3. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Н. Куреньгина, Высокомолек. соед., 4, 828, 1962.
4. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, Т. Г. Журавлева, Т. Н. Куреньгина, Докл. АН СССР, 129, 1068, 1959.
5. M. L. Cooper, J. B. Rose, J. Chem. Soc., 1959, 795; D. B. Ludlum и др., J. Amer. Chem. Soc., 80, 1380, 1958; G. Natta, L. Roggi, A. Mazzei, D. Moretto, Chimica e Industria, 41, 398, 1959.
6. E. J. Arlman, J. R. Jong, Recueil trav. chim., 79, 910, 1960.
7. K. Gilman, R. Jones, L. Woods, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3615, 1954; M. Kharasch, J. Amer. Chem. Soc., 52, 2919, 1930; 63, 2316, 1941; K. Ziegler, W. Huhelhammer, Liebigs Ann. 567, 50, 1950; D. Heman, W. Nelson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3885, 1953.

8. Ван Фо-сун, Б. А. Долгоплоск, Б. Л. Ерусалимский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 469.
 9. В. А. Кропачев, Б. А. Долгоплоск, Н. М. Геллер, М. Н. Зелинина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1044.
 10. K. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186, 1950.
 11. Г. Браузер, Руководство по препаративной неорганической химии, Изд. ин. лит., 1956, стр. 694—696.
 12. Б. Г. Еремина, Газовый анализ, Госхимиздат, 1955, стр. 78.
 13. Берль-Лунге, Химико-технические методы исследования, т. 2, ч. 1, вып. 2, Химтеоретиздат, М., 1936—1939 гг., стр. 356.
 14. Б. В. Некрасов, Курс общей химии, Госхимиздат, 1952.
 15. В. М. Зенинградская, Методы определения кобальта и марганца, Госгеолиздат, 1946, вып. 12.
-

A STUDY OF HETEROGENEOUS CATALYST SYSTEMS ON THE BASIS OF COBALT OXIDES AND SALTS AND ORGANOALUMINIUM COMPOUNDS

R. N. Kovalevskaya, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk

Summary

The polymerization of dienes in the presence of heterogeneous catalyst systems containing dialkylaluminium halide and various salts and oxides of cobalt (CoO , Co_3O_4 , CoSO_4 , CoCl_2 and CoBr_2) has been investigated. All these systems were found to be efficient catalysts and to lead to polymers of practically identical structure, regardless of the cobalt compound used. The polybutadiene contained up to 90 % cis 1—4 units. On models a study was made of the interaction between diethylaluminium chloride and cobalt oxides and chloride and it was shown that oxidoreduction reactions do not take place in the formation of the catalytic complex. The reaction of triethylaluminium and cobalt chloride was investigated and it was shown that this system can be used to induce the polymerization. The reaction between $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ and CoCl_2 leads to the formation of $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, metallic cobalt, ethane and ethylene. Initiation of the polymerization reaction is due to a complex formed from $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ and cobalt halide.