

Zum Ablauf der Niederdruckpolymerisation der α -Olefine

Komplexpolymerisation I

Von Prof. Dr. F. PATAT und Dr. Hj. SINN

Institut für Chemische Technologie der T. H. München

Die bisher bekannt gewordenen Befunde über die Niederdruck(ND)-Olefinpolymerisation lassen sich unter dem einheitlichen Gesichtspunkt verstehen, daß die Polymerisation innerhalb eines „electron deficient“-Komplexes abläuft.

I. Einleitung

Die durch K. Ziegler¹⁾ bekanntgewordene Niederdruck(ND) polymerisation des Äthylens und die der α -Olefine zeigen mit den Erscheinungen der Unverzweigtheit, der Sterospezifität wie auch der „Verdrängungsreaktion“ Parallelen zu der Polymerisation in der Natur²⁾. Dies war für uns der Anlaß, Untersuchungen mit dem Ziel anzustellen, den Mechanismus dieses Reaktionstyps aufzuklären. Eine summarische Mitteilung unserer bisherigen Ergebnisse erscheint berechtigt.

In den vergangenen Jahren standen sich insbesondere zwei Thesen über Start und Wachstum bei der ND-Olefinpolymerisation gegenüber: einmal die Meinung Nenitzescu³⁾, daß Titanalkyle die eigentlichen Katalysatoren seien, und zum anderen die These von Natta⁴⁾, daß die Kette am Aluminium-Atom wachse, der Titan- bzw. der Übergangsmetallverbindung eine Art von Co-Katalysatorwirkung zuzuschreiben sei. Für beide Thesen waren Experimente angeführt worden, die man als beweiskräftig ansah. Eine Vorstellung über den eigentlichen Mechanismus des Primärschrittes ist indessen nicht bekannt geworden.

Nach einer kürzlich bekannt gewordenen zusammenfassenden Darstellung von Curphey⁵⁾ sollen Komplexe mit direkter Ti-Al-Bindung katalytisch aktiv sein und die Polymerisation einem anionischen Mechanismus folgen. Für diese Vorstellung werden aber keine Beweise vorgetragen.

Inzwischen wurde eine sehr große Zahl von Katalysatoren für die ND-Olefinpolymerisation beschrieben, z.T. auch solche, die weder Titan noch Aluminium enthalten⁶⁾; die besten erhaltenen Katalysatoren stellen jedoch stets Kombinationen von Haupt- und Nebengruppenelementen bzw. deren Alkyle, Alkoholate usw. dar. Die sog. alkylfreien Katalysatoren⁷⁾ lassen auf Grund ihrer Zusammensetzung und den angegebenen Reaktionsbedingungen der Polymerisation vermuten, daß Metallalkyle im Verlauf der Reaktion gebildet werden.

Kinetische und präparative Untersuchungen mit löslichen Katalysatorsystemen führen uns nun zu der Vorstellung, daß für die katalytische Wirksamkeit nicht eine bestimmte Metallkombination entscheidend ist, sondern ein bestimmter, durch seinen Elektronenmangel (electron deficient⁸⁾) ausgezeichneter Bindungstyp, präziser gesagt ein Komplex, in dem dieser Bindungstyp stabilisiert werden kann. Die sich daran knüpfende Vorstellung über den Primärschritt und das Kettenwachstum vermag die wesentlichen Eigenheiten der von Natta⁹⁾ und Ziegler¹⁾ gefundenen Olefinpolymerisation, nämlich Unverzweigtheit

und Stereospezifität, zwanglos zu erklären. Andererseits werden damit auch die bisher widersprüchlich gedeuteten Ergebnisse von Natta⁴⁾ und Nenitzescu³⁾ einheitlich verstehbar.

II. Die Polymerisation mit Metall-Alkyl der 1. bis 3. Gruppe

Tabelle 1 gibt zunächst eine Übersicht über homogene Katalysatoren¹⁰⁾ und zum Vergleich auch einige andere Substanzen, die trotz ähnlichen Aufbaues (aber verschiedener Struktur) keine katalytische Wirksamkeit zeigen. In Spalte 2 sind die Strukturen¹¹⁾ der Substanzen angegeben. Man erkennt, daß die katalytische Wirksamkeit mit dem

| Verbindung | Struktur | Polymerisationsaktiv | C-Brückenbindung |
|---------------------------------------|---------------|----------------------|------------------|
| Lithiumalkyl | | ja | ja |
| Natriumalkyl | salzartig | nein | nein |
| Berylliumalkyle | | ja | ja |
| Magnesiumalkyle bzw. -alkylhalogenide | teilweise | etwas | teilweise |
| Zinkalkyle | monomer | nein | nein |
| Aluminiumtrialkyle | | ja | ja |
| Aluminiumdialkylmonoalkylhalogenide | | nein | nein |

Tabelle 1

Vorliegen der C-Brückenbindung parallel geht. In diesem Zusammenhang sind besonders einige Experimente hervorzuheben:

Die katalytisch aktiven Lithium- und Aluminium-Alkyle liegen dimer bzw. polymer und mit C-Brückenbindungen¹¹⁾ vor. Mischt man aber nun Li- und Al-Alkyle, so entsteht die salzartige Verbindung $\text{Li}^+[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]^-$ mit dem keine C-Brücken mehr aufweisenden Al-Tetraalkylat-Ion und die

¹⁾ K. Ziegler, Makromolekulare Chem. 18/19, 186 [1956].

²⁾ F. Patat, Mh. Chem. 88, 560 [1957].

³⁾ C. D. Nenitzescu, diese Ztschr. 68, 438 [1956].

⁴⁾ G. Natta u. Mitarb., Chim. e Ind. [Milano] 39, 19 [1957]; vgl. auch Kunststoff-Rdsch. 4, Heft 3, 84 [1957]; Montecatini u. Ziegler, Belg. P. 538 782 vom 30. 9. 1956.

⁵⁾ E. G. Curphey, Brit. Plastics 11, 30 [1957]; vgl. Hochmolekularbericht Bayer, 1957, Seite 24.

⁶⁾ Raff u. Allison: Polyethylene, High Polymer, Bd. XI, Interscience Publ., New York 1956.

⁷⁾ Farbenfabriken Bayer, FP. 1132506 vom 22. 11. 1956.

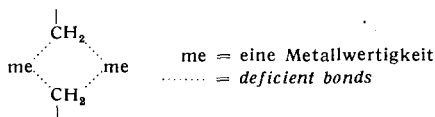
⁸⁾ H. C. Longuet-Higgins, Quart. Rev. 11, 121 [1957].

⁹⁾ G. Natta u. Mitarb., diese Ztschr. 69, 213 [1957].

¹⁰⁾ Den größten Teil dieser Katalysatoren und Experimente, wenn auch mit anderer Deutung, beschreibt bereits: K. Ziegler, diese Ztschr. 68, 721 [1956].

¹¹⁾ E. G. Rochow, D. T. Hurd u. R. N. Lewis: The Chemistry of Organometallic Compounds, Wiley & Sons, Inc., New York 1957.

katalytische Wirksamkeit ist verloren. Andererseits zeigen weder die monomer vorliegenden Zn-Alkyle noch die salzartig vorliegenden Na-Alkyle eine katalytische Aktivität. Ersetzt man in den dimeren, also über C-Brücken gebundenen Al-Trialkylen einen Alkyl-Rest durch Chlor, so treten an die Stelle der durch ihren Elektronenmangel ausgezeichneten C-Brücken die stabileren Chlor-Brücken — da dabei dann alle Atome eine Oktettschale erhalten — und die katalytische Wirksamkeit geht verloren. Ebenso geht die katalytische Wirksamkeit verloren, wenn man zu den dimeren Al-Alkylen polare Substanzen, wie z. B. Äther gibt, die unter Spaltung der Dimeren Ätherate bilden. Andererseits wird die katalytische Aktivität von Li-Alkylen, die mit Äther keine Ätherate bilden, durch einen Zusatz von Äther nicht negativ beeinflusst. Das Vorliegen der C-Brückenbindungen kann auf Grund der Röntgenstrukturbestimmungen¹²⁾ und der Interpretation der Raman-Spektren¹³⁾ als erwiesen gelten. Man kann die Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff innerhalb des Vierrings



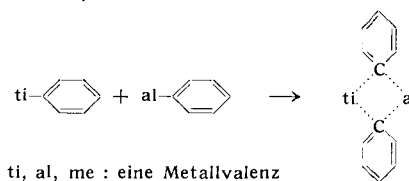
als halbe σ -Bindung auffassen. Im zeitlichen Mittel verbleibt an dem sp^2 -hybridisierten C-Atom ein ungestörtes $2p$ -Elektron, das nach beiden Seiten bindet. Die Bindeenergien solcher Bindungen liegen bei 10–12 Kcal/Mol, der C–Al-Abstand beträgt 2,25 Å in Übereinstimmung mit für diesen Bindungstyp berechneten Werten (halbe σ -Bindung)¹²⁾.

III. Lösliche Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Äthylen zu hochmolekularen Produkten

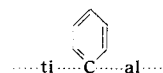
Wir beabsichtigten zunächst aus kinetischen Messungen der Polymerisationsgeschwindigkeit Anhaltspunkte für den Polymerisationsablauf zu gewinnen und suchten daher nach einem löslichen und gut reproduzierbaren Katalysatorsystem. Als erste publizierten *Natta*¹⁴⁾ und *Breslow*¹⁵⁾ über lösliche Komplexverbindungen, die beim Zusammengeben von Titan-bis-cyclopentadienyl-dichlorid und Aluminiumorganischen Verbindungen entstehen und Äthylen zu hochmolekularen Produkten polymerisieren.

Wir hatten unabhängig von *Natta* und etwa gleichzeitig¹⁶⁾ die Komplexverbindung $Cp_2TiCl_2AlR_2$ (I) (Cp = Cyclopentadienyl, in Formeln z. B. $Cp_2Ti = \overline{Ti}$) sowie andere ähnlich gebaute Komplexverbindungen — daneben auch eine entspr. Komplexverbindung mit Zink — isolieren können, waren jedoch sehr rasch auf Grund quantitativer Messungen zu der Feststellung gekommen, daß diese Verbindungen nicht die Katalysatoren sein konnten¹⁶⁾. Kürzlich hat *Natta*¹⁷⁾ die Struktur der Verbindung I sichergestellt. Für eine Verbindung dieser Struktur ist aber auch auf Grund unserer vorstehend begründeten Meinung, daß nur Verbindungen, die mindestens ein $\cdots me \cdots \overline{C} \cdots me \cdots$ -System enthalten, katalytisch aktiv sind, keine katalytische Aktivität zu erwarten. Verbindungen, die ein solches System enthalten, entstehen dagegen, wenn man das beständige Titan-„tetraaryl“ (Titan-bis-cyclopentadienyl-di-

phenyl) (II) mit Aluminiumtriphenyl oder Aluminiumphenyl-halogeniden umsetzt, wie es *Natta*¹⁸⁾ unter Verwendung von Aluminiumtriphenyl-Ätherat als erster getan hat. Wie man sich leicht überzeugt, kann der aus Titan-„tetraaryl“ und Aluminiumtriphenyl sich bildende Komplex nur über *deficient bonds* formuliert werden:



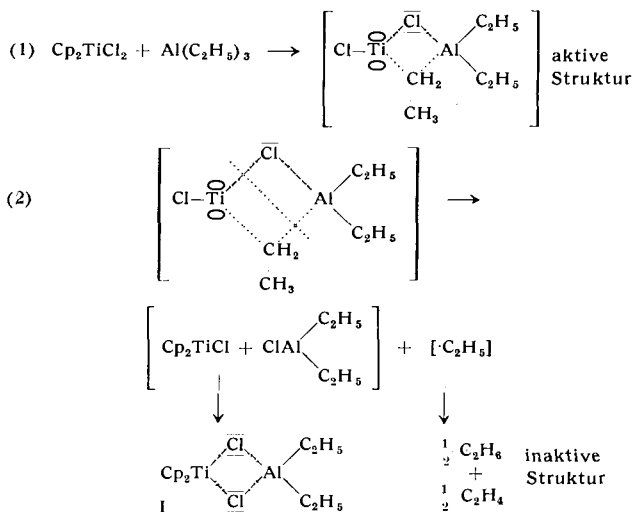
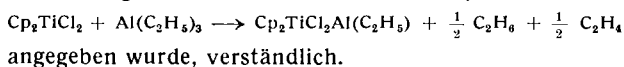
Aus unserem Startmechanismus in Kapitel IV ergibt sich dann auch sogleich, daß in dem durch diesen Verbindungstyp gestarteten Polymeren endständige Phenyl-Gruppen vorliegen müssen, was der Fall ist. Bildet man den Katalysator durch Zusammenbringen von Titan-„tetraaryl“ und Aluminiumalkyl, so wächst die Kette nicht an der relativ stabilen



-Gruppierung unter Bildung von Polymeren mit endständigen Phenyl-Gruppen, sondern an der labilen



-Gruppierung und in diesem Falle fehlen die Phenyl-Gruppen im Polymeren, ohne daß dies ein Hinweis darauf wäre, daß die Kette vom Aluminiumatom aus wachse, wie *Natta* es angenommen hatte^{4, 19)}. Im Sinne obiger Formulierungen ist nunmehr auch die Bildung der nichtaktiven Verbindung I, die von *Natta* summarisch²⁰⁾ mit



Die eingeklammerten Stufen sind nicht gefaßt. Jedoch ist die homolytisch reduktive Spaltung der Ti–C-Bindung schon durch die Arbeiten von *Herman* und *Nelson*²¹⁾ aufgezeigt.

In allen genannten Fällen kann die Komplexbildung visuell an der Farbvertiefung beim Zusammengeben der Lösungen der Komponenten erkannt werden. Sie folgt weiter aus den Änderungen des Löslichkeitsverhaltens und

¹²⁾ P. H. Lewis u. R. E. Rundle, J. chem. Physics 21, 986 [1953].

¹³⁾ W. Hückel: Anorg. Strukturchemie, F. Enke, Stuttgart 1948.

¹⁴⁾ G. Natta, U. Giannini, G. Mazzanti u. P. Pino, diese Ztschr. 69, 686 [1957].

¹⁵⁾ D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Amer. chem. Soc. 79, 5072 [1957]; vgl. Belg. P. 551 283 vom 30. 9. 1957.

¹⁶⁾ H. Sinn, Zwischenbericht an die Deutsche Forschungsgemeinschaft zum 1. Juli 1957.

¹⁷⁾ G. Natta u. Mitarb., J. Amer. chem. Soc. 80, 755 [1958]; vgl. diese Ztschr. 70, 90 [1958].

¹⁸⁾ Vgl. 4), Experiment VII.

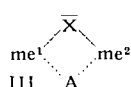
¹⁹⁾ G. Natta u. Mitarb., Chim. e Ind. [Milano] 38, 124 [1956].

²⁰⁾ G. Natta u. Mitarb., Vortrag auf dem XVI. Internat. Kongreß f. Reine u. Angewandte Chemie, Paris 1957, s. diese Ztschr. 69, 686 [1957].

²¹⁾ D. F. Herman u. W. K. Nelson, J. Amer. chem. Soc. 75, 3877 [1953].

ferner aus den beobachteten Austauschreaktionen in unpolaren Kohlenwasserstoffen, die die Bildung von Ionen ausschließen.

Sowohl die von *Natta* publizierten, wie auch die von uns erhaltenen Ergebnisse lassen sich zwanglos deuten, wenn man die Bildung von Komplexen



X = Halogen, Alkoxy oder Aryl, A = Aryl oder Alkyl, me¹, me² = die im Komplex beanspruchte Valenz der Metalle Me¹, Me², wobei Me¹ = Me² oder Me¹ ≠ Me² sein kann.

und deren katalytische Aktivität annimmt.

Insbesondere möchten wir erwähnen, daß die katalytische Aktivität nicht durch eine bestimmte Wertigkeit der Metalle, sondern allein dadurch bestimmt wird, ob eine Komplexbildung im Sinne von III stattfindet oder nicht.

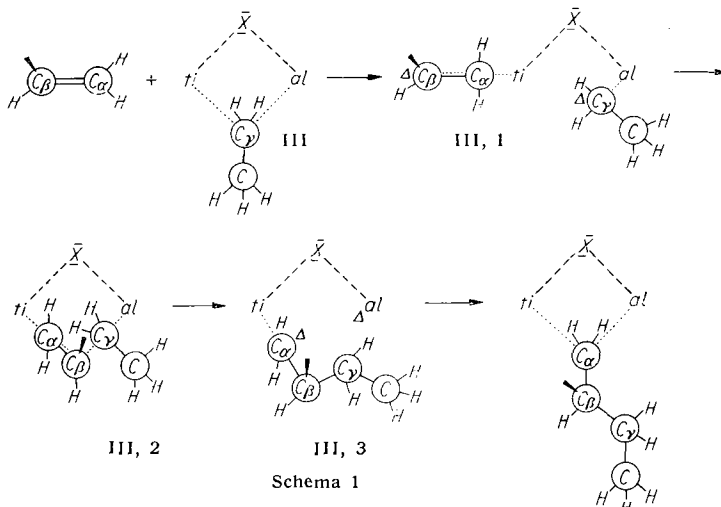
IV. Das Geschehen im Reaktionsknäuel (Polymerisationsablauf)

Das eigentliche Geschehen im Reaktionsknäuel ist dem Experiment nicht direkt zugänglich. Da aber diesbezügliche Vorstellungen trotz ihrer hypothetischen Natur in der Lage sind, den Polymerisationsablauf und die Eigenschaften des Polymeren zu erklären, sollen sie kurz skizziert werden.

Der Komplex III ist durch seine „deficient bonds“ Ti...C...Al ausgezeichnet. Im zeitlichen Mittel steht ein 2p-Elektron am γ -Kohlenstoff, das nach beiden Seiten mit je einem halben Elektron von Titan und Aluminium bindet. Vom Titan aus gesehen bindet ein 3d-Elektron gleichzeitig zum Chlor und zum Kohlenstoff hin.

Start und Wachstum (vgl. Schema 1)*:

1. Unter Spaltung der Ti...C γ -Bindung tritt das π -Elektronensystem eines α -Olefins mit dem 3d-Elektron des Titan unter Ausbildung einer neuen „deficient bond“ Ti...C α in Beziehung²²⁾. Als Folge davon treten am C β und C γ geringe (durch Δ gekennzeichnete) Restvalenzen auf, jedoch bleibt wegen der nur teilweisen Aufhebung des C α -C β - π -Systems, wie auch wegen der Planarität der 2p-3d-Überlappung die freie Drehbarkeit um die C-C-Bindung wie auch um die C α -Ti-Bindung aufgehoben.



*) Anmerkung der Redaktion: Dieses Formelschema war bereits Bestandteil einer bei der Redaktion am 31. Januar 1958 eingegangenen vorläufigen Mitteilung (Zuschrift).

22) Die bei Komplexen mit Übergangsmetallen anzunehmende niedrige Aktivierungsenergie erklärt sich aus der Tatsache, daß d-Zustände dieser Elemente mit π -Systemen von C-Verbindungen unter Ausbildung sog. „dative bonds“ (J. Chatt u. A. A. Williams, J. chem. Soc. [London] 1954, 4403) in Beziehung treten können. Solche „dative bonds“, die in enger Beziehung zu den „deficient bonds“ stehen, sind für die Elemente der 4. bis 6. Gruppe charakteristisch und sollen in den Metallocarbenen und in Siliciumaromatischen Verbindungen vorliegen.

Diese Vorstellung von Anlagerung und Aktivierung ist völlig analog zu den gängigen Vorstellungen der Anlagerung von Molekeln an Oberflächen, wobei in diesen Fällen der Elektronen-übergang bzw. das Anteiligwerden der Elektronen durch Messungen der Leitfähigkeit direkt nachgewiesen werden konnte.

2. Beim Einschwingen des in der (Ti, Cl, Al)-Ebene um das Titan frei drehbaren Bindungssystems Ti...C α ...C β Δ in den durch die Chlor-Brücke zusammengehaltenen Komplex kommt das Restvalenz besitzende C β -Atom so gegenüber dem ebenfalls freie Valenz besitzenden C γ -Atom zu liegen, daß sich durch Überlappung der atomaren 2p-Zustände eine (2p, 2p)-Überlappung ausbilden kann.

3. Die (2p, 2p)-Überlappung geht mit erheblichem Energiegewinn unter Hybridisierung am C β - und C γ -Atom bei gleichzeitiger Lösung der Al...C γ -„deficient bond“ und der bereits geschwächten C α -C β - π -Bindung in eine reguläre σ -Hybridbindung über. Dabei sind am Al und C α wieder Partialvalenzen entstanden.

4. Es bildet sich zwischen Al und C α wieder eine deficient bond aus, womit der dem ursprünglichen entsprechende Zustand erreicht wird, die Addition von Olefin erneut beginnen kann, die Kohlenstoffkette aber um die zwei C-Atome C α und C β verlängert ist.

Abbruch: In der Abbruchsreaktion wird dieses Additions-geschehen durch Ausbildung eines Metallhydrides und einer endständigen Doppelbindung am Polymeren oder durch homolytischen Zerfall der Ti-C-Bindung unterbrochen. Die Häufigkeit des Abbruchs wird man zunächst – solange keine diesbezüglichen Experimente vorliegen, wohl von gleicher Größenordnung wie bei anderen Umsetzungen von Olefinen mit Metallalkylen – wobei im allgemeinen niedermolekulare Produkte entstehen – ansetzen. Die gesteigerte katalytische Aktivität des Titan-Aluminium-Komplexes (niedrige Aktivierungsenergie) sorgt dann allein für so viele Verknüpfungsschritte bis zum Abbruch, daß Hochpolymere entstehen.

V. Eigenschaften des Polymeren

Ein solcher Mechanismus schließt im Gegensatz zu radikalischen oder ionischen Mechanismen die Möglichkeit zur Verzweigung aus. Weiter ist wegen der nach 2. und 3. vorgegebenen Winkelung der C α -C β -C γ -Kette auch die Stellung der Liganden des C β nach der Hybridisierung vorgegeben. Diese ist also bereits nach der Ausbildung der Primäranlagerung C α -Ti prädestiniert. Daraus folgt die Ausbildung isotaktischer Strukturen, wenn dem Komplex eine geeignete Unsymmetrie gegeben wird; denn dann sind die möglichen beiden Anlagerungsstrukturen energetisch verschieden (vgl. Abb. 1 und 2).

Diese aus dem Mechanismus folgende Überlegung ist im Gegensatz zur Unverzweigkeit mit unserem Katalysator-

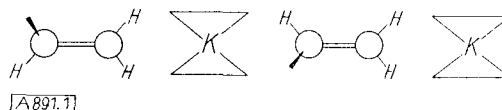


Abb. 1. Bei symmetrischem Komplex K sind die beiden entgegengesetzten Anlagerungspositionen des Olefins thermodynamisch gleichwertig

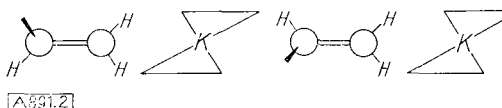
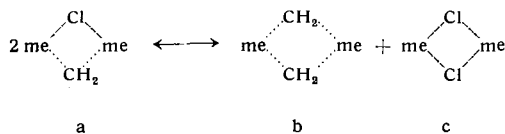


Abb. 2. Bei unsymmetrischem Komplex K sind die beiden entgegengesetzten Anlagerungspositionen des Olefins thermodynamisch ungleichwertig, d. h. eine Anlagerungsposition ist bevorzugt.

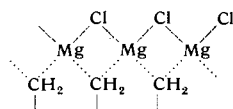
system nicht nachprüfbar, weil dieser Katalysator nur Äthylen und keine α -Olefine polymerisiert. Sie gibt aber Hinweise, wie ein lösliches Katalysatorsystem, das α -Olefine ataktisch polymerisiert, verändert werden muß, um taktische Polymere zu erhalten.

Der angegebene Mechanismus ist nicht auf Übergangselemente beschränkt, allerdings zeigen die gewöhnlichen Metalle, von denen Alkyle oder Alkylhalogenide bekannt sind, sofern sie überhaupt polymer vorliegen (vgl. Tabelle 1), keine Tendenz, die Struktur a auszubilden. Vielmehr liegt das Gleichgewicht ganz auf der rechten Seite.



Während c, wie zu erwarten, völlig inaktiv ist, bildet b niedermolekulare Produkte. Dies erklärt sich bei berechtigter Annahme der gleichen Abbruchreaktion über Hydride einmal aus der höheren Aktivierungsenergie des Primärschrittes beim Fehlen des Übergangsmetalls²³⁾, zum andern aber neigt der nicht durch eine Chlor-Brücke (Heteroatom) zusammengehaltene Komplex (s. Schema 1) aus Symmetriegründen wohl eher zur Dissoziation. Die Folge davon sind kurze Ketten, eben niedermolekulare Produkte. Diolefine, bei denen die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion kleiner ist, werden auch durch Strukturen (b) zu Hochmolekularen polymerisiert.

Es erscheint in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse, daß *Grignard*-Verbindungen, denen teilweise die Struktur¹¹⁾



zugeordnet werden kann, wiederum wachsartige Polymere liefern.

VI. Heterogene Systeme

Eine Arbeit von *Friedländer* und *Oita*²³⁾ ist der Anlaß, zu den heterogenen Systemen einige Bemerkungen zu machen, obgleich wir selbst nur wenige Versuche mit heterogenen „Ziegler“-Kontakten unternahmen.

Im heterogenen Katalysatorsystem sind die Cyclopentadienyl-Ringe durch Gitterstellen ersetzt zu denken. Dadurch wird eine Unsymmetrie, wie in vorstehendem Abschnitt für die Bildung isotaktischer Polymeren gefordert, gegeben; in der Tat erhält man mit heterogenen Katalysatoren weitgehend isotaktische Produkte.

Andererseits ließ gerade das Studium der Äthylen-Polymerisation mit löslichen Katalysatoren den bestimmenden Einfluß der Kontaktfläche auf eine Überstruktur des Polymeren erkennen. Lösliche Katalysatoren liefern stets Polymere mit einem Fp 133 bis 135 °C, während beispielsweise gereifte *Ziegler*-Katalysatoren Polyäthylene mit einem Fp bis zu 200 °C lieferten. Durch das Feld der Kristallitoberfläche wird dem Polymeren ein höherer als statistischer Ordnungszustand aufgezwungen, der wegen der Unlöslichkeit erhalten bleibt, in der Schmelze aber zeitabhängig zusammenbricht. In der Tat zeigen solche Proben nach mehrmaligem Aufschmelzen bzw. bei längerem Tempern schließlich den Normalschmelzpunkt von 133 bis 135 °C.

²³⁾ H. N. Friedländer u. K. Oita, Ind. Engng. Chem. 1957, 1896.

Wenn der entwickelte Mechanismus auch für das heterogene System gilt, ergibt sich (vgl. Abb. 3) ein Abstand der wachsenden Kette von der Kristalloberfläche in der

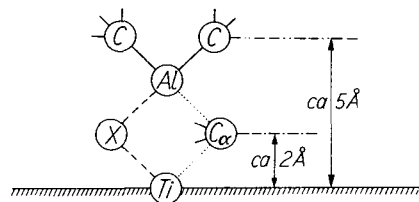


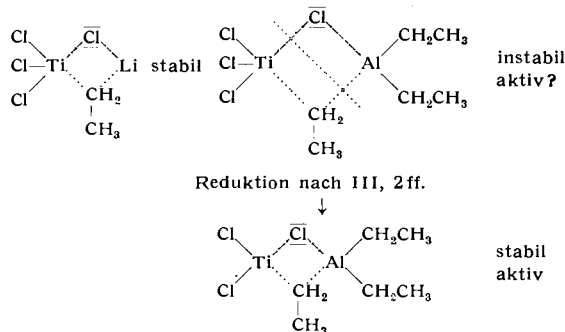
Abb. 3.

Bei Wachstum der Polymerenkette vom C aus ist der Maximalabstand des Kettenumfangs von der Kristalloberfläche ca. 2 Å. Bei Wachstum von einem normal an Al gebundenen C aus ist dagegen der Minimalabstand von der Kristalloberfläche ca. 5 Å.

Größenordnung von 2 Å und zusätzlich die oberflächenparallele Orientierung des Kettenanfangs. Mit der Annahme des Wachstums vom Al-Atom aus⁴⁾ dagegen ergibt sich ein Mindestabstand von 5 Å und keine oberflächenparallele Orientierung. Über diese Entfernung dürften Feldkräfte des Kristalliten aber kaum wirksam werden.

Das von *Friedländer* und *Oita* erarbeitete Material steht in guter Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen. Jedoch stimmen wir auf Grund der Tatsache, daß es homogene Katalysatoren gibt, nicht mit ihrem Schluß überein, daß „die Oberfläche ein notwendiger und integrierender Bestandteil des Polymerisationsprozesses“ sei.

Sowohl die von *Friedländer* nachgewiesenen Katalysatoren mit dreiwertigem Titan (aus TiCl_3 und Al-Alkyl) sowie die mit vierwertigem Titan (aus TiCl_4 und Li-Alkylen) fügen sich zwanglos in unsere Komplex-Mechanismen ein. Die Anwesenheit solcher Komplexe (teilweise nur als Intermediäre) wird durch das verschiedene Verhalten von Lithium- und Aluminium-Alkylen sehr wahrscheinlich gemacht.



Insbesondere schließt das verschiedene Verhalten von Lithium- und Aluminiumalkylen eine Ionenvorstellung aus^{4, 24)}, denn das Verhalten eines Anions (C_2H_5^-) wird von dem daneben anwesenden Kation Li^+ oder Al^+ nicht verändert; wohl aber sind graduelle Unterschiede zwischen den mit Lithium und den mit Aluminium gebildeten Komplexen zu erwarten.

Nach Abschluß der vorstehenden Arbeit wurde uns noch die Arbeit von *Natta*²⁵⁾ bekannt, in der ein nur Titan enthaltendes System beschrieben wird.

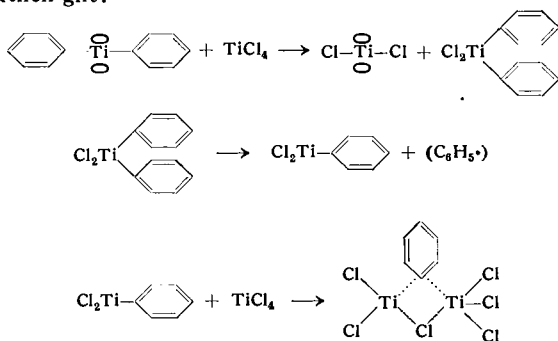
In diesen Systemen fungieren Titanchloride im Sinne unserer Vorstellung als *Friedel-Crafts*-Komponente (vgl. Abschnitt III)²⁶⁾. Nach unseren Versuchen handelt es sich bei dem von *Natta*²⁵⁾ angegebenen System um einen heterogenen Katalysator, denn ohne den kurz nach dem Zusammengenügen von Titan-bis-cyclopentadienyl-diphenyl

²⁴⁾ G. Natta, Int. Meeting on Chemistry of Coordination Comp. Rom, Sept. 1957.

²⁵⁾ G. Natta, Chim. e Ind. 39, 1032 [1957]; vgl. Hochmolekularbericht, Bayer 1958, Seite 132.

²⁶⁾ C. A. Thomas: Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry, Reinhold Publ., New York 1941.

und Titan-tetrachlorid entstehenden Niederschlag beobachteten wir keine Polymerisation. In der Lösung konnten wir das Titan-bis-cyclopentadienyl-dichlorid nachweisen. Die Polymerisation scheint erst nach teilweisem Zerfall der entstehenden Titan-phenyl-Verbindungen einzusetzen; vermutlich gilt:



Im Gegensatz zu anderen Deutungsversuchen ist unsere Vorstellung von Primärschritt und Kettenwachstum eben wesentlich dadurch gekennzeichnet, daß keine ionischen oder radikalischen Zwischenprodukte, sondern „adiabatische“ Elektronenübergänge angenommen werden. Je nach der Symmetrie, die dem Komplex durch geeignete Sub-

stituenten (oder durch Einbau in ein Kristallgitter) gegeben werden kann, entstehen dann taktische oder ataktische Polymere.

Anmerkung bei der Korrektur:

Durch eine Übersichtsarbeit von J. K. Stille²⁷⁾ ist uns in der Zwischenzeit eine Arbeit von M. Julia²⁸⁾ bekannt geworden, in der — ausgehend von der Formulierung der Grignard-Reaktion nach M. S. Kharasch und O. Reinmuth — der Reaktionskomplex zwischen zwei monomeren Aluminiumalkylen und einem Äthylen als Sechsering analog unserem Formelbild Schema 1, (III, 2) wiedergegeben wird. Auch wenn die Bildung dieses Reaktionskomplexes in einem aus kinetischen Gründen nicht in Frage kommenden Dreierstoß angegeben ist, wird mit seiner Formulierung — wenn auch unausgesprochen — doch auch ein im wesentlichen „adiabatischer“ Mechanismus zur Diskussion gestellt.

Wir danken M. S. Donald K. George für Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat unsere Arbeit durch Sachbeihilfen unterstützt, wofür wir danken. Der eine von uns (H. S.) dankt darüber hinaus für ein Forschungsstipendium.

Eingegangen am 23. Juni 1958

[A 891]

²⁷⁾ Chem. Reviews 58, 541 [1958], s. dort S. 574.

²⁸⁾ C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 245, 70 [1957].

Analytisch-technische Untersuchungen

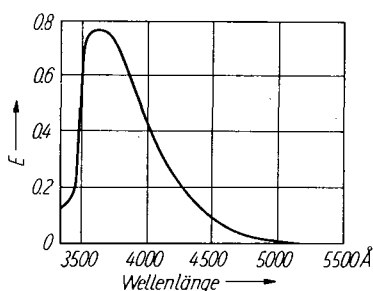
Photometrische Bestimmung des Titans

Von Dr. MAX ZIEGLER, Prof. Dr. O. GLEMSER und Dipl.-Chem. A. von BAECKMANN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Es wird eine Vorschrift zur photometrischen Bestimmung des Titans durch Extraktion als Tributylammonium-titan-sulfosalicylat gegeben. Das Verfahren läßt sich für die Untersuchung von Stählen, Leichtmetall-Legierungen, Gesteinen und Gläsern auch mit sehr geringen Titan-Gehalten anwenden.

Die Extrahierbarkeit des Titans als Tributylammonium-titan-sulfosalicylat mit Chloroform erlaubt die photometrische Bestimmung von Titan-Salz neben beträchtlichen Mengen anderer Ionen¹⁾. Die gelbe Titan-Verbindung, deren Spektrum in Abb. 1 wiedergegeben ist, zeigt eine Farbkonzanz von mehreren Wochen. Die Farbintensität der



[A 883.1]

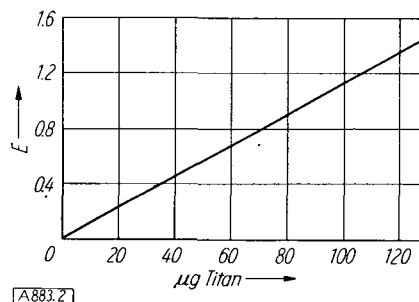
Abb. 1

Spektrum des Tributylammonium-titan-sulfosalicylats in Chloroform

Titan-Verbindung in Chloroform gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz (s. Abb. 2). Da die Extraktion auch noch bei Verdünnungen $\text{Ti}:\text{H}_2\text{O} = 1:10000000$ zu 99% und mehr leicht gelingt, liegt es in Anbetracht der erzielbaren Spezifitäten¹⁾ nahe, das Verfahren zur Untersuchung der verschiedensten Materialien anzuwenden. Gestört wird die

¹⁾ M. Ziegler, O. Glemser u. A. v. Baekmann, Z. analyt. Chem. 160, 324 [1958].

Reaktion durch Eisen(III)-salze und durch Molybdate. Erstere können jedoch zu Eisen(II)-salzen reduziert werden, die die Reaktion nicht beeinflussen. Molybdate bilden



[A 883.2]

Abb. 2

Eichkurve für die Bestimmung von Titan bei 400 mμ. Schichtdicke 10 mm

mit Thioglykolsäure ein gelbes Reaktionsprodukt, das nach Zusatz von Tributylammonium-Salz mittels Methylchlorid oder Chloroform aus der wäßrigen Phase extrahiert und so entfernt werden kann.

Reagentien:

- 10proz. wäßrige Lösung von Sulfosalicylsäure
- 20proz. wäßrige Lösung von Natriumhydrogensulfat
- 20proz. wäßrige Lösung von Natriumthiosulfat
- Acetatpuffer-Lösung $\text{pH} = 4,1$
 $\left. \begin{array}{l} 100 \text{ g Natriumacetat p. a.} \\ 200 \text{ ml Eisessig p. a.} \end{array} \right\} \text{gelöst in 750 ml Wasser}$