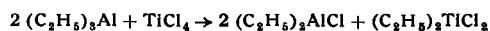


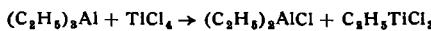
nischer Verbindung die Bildung von extrem hochmolekularen Produkten, wie sie auch mit dem Katalysatorsystem Titantrichlorid-Aluminiumalkyl entstehen. Je mehr man aber in diesen Katalysatoren das Verhältnis von Aluminiumalkyl zu Titantetrachlorid verkleinert, um so mehr sinkt das Molekulargewicht der Polymerisate, weil die Katalysatormischung immer mehr Alkyl-titanhalogenide enthält, die sich am Polymerisationsprozeß beteiligen und Produkte niedrigerer Molekulargewichte erzeugen.

Das sei am Beispiel der Mischung Titantrichlorid-Aluminiumtriäthyl nochmals eingehender erläutert:

Beim Molverhältnis $\text{AlR}_3 : \text{TiCl}_4 = 2:1$ findet fast sofortige Reduktion des TiCl_4 statt, die teilweise bis zum Titan-dichlorid abläuft. Für die Reduktion zum Titan-dichlorid kann angenommen werden, daß sie über die Zwischenstufe des sehr instabilen Diäthyl-titan-dichlorids führt.

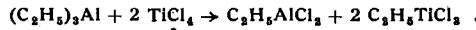


Beim Molverhältnis $\text{AlR}_3 : \text{TiCl}_4 = 1:1$ bildet sich nach



Äthyl-titantrichlorid neben Diäthyl-aluminiumchlorid. Die weitere Zersetzung der Mischung verläuft ebenfalls verhältnismäßig schnell, wie man aus Bild 1 erkennt.

Beim Molverhältnis $\text{AlR}_3 : \text{TiCl}_4 = 1:2$ verläuft die primäre Umsetzung nach



Die Zerfallsgeschwindigkeit der Alkyltitan-Verbindung in dieser Mischung ist bedeutend geringer, weil das gleichzeitig entstehende Äthyl-aluminiumdichlorid dessen Zerfall nicht in gleichem Maße beschleunigt wie das Diäthyl-aluminiumchlorid.

Wenn man also die Katalysatormischungen nach einer bestimmten, nicht zu langen Reaktionszeit untersucht, wird man um so mehr Alkyltitan-Verbindungen in ihnen vorfinden, je größer das Verhältnis Titan:Aluminium gewählt wurde.

Man kann jetzt auch erklären, welchen Effekt die Alterung solcher Katalysatormischungen haben wird:

Mischungen, die lange Zeit vor ihrer Verwendung zur Polymerisation angesetzt werden, sind weitgehend durchreagiert. Ihr Gehalt an Alkyl-titanhalogeniden ist nur noch

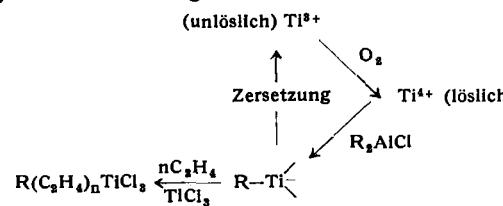
sehr klein. Dementsprechend werden mit solchen Mischungen nur sehr hochmolekulare Produkte gebildet. Während der Polymerisation sinkt der Gehalt an Alkyltitan-Verbindungen, teils durch Einbau in das Polymere, teils durch Fortschreiten des Zerfallprozesses. Demgemäß steigen die Viscositäten der Polymerisate an.

Wenn man daher Produkte gleichmäßigerer Zusammensetzung und nicht zu hoher Viscositäten erzeugen will, muß man dafür sorgen, daß dauernd im Polymerisationsansatz Alkyltitan-Verbindung neu gebildet wird. In einfachster Weise kann das dadurch geschehen, daß man während der ganzen Polymerisationsdauer aluminium-organische Verbindung und Titantetrachlorid kontinuierlich nachdosiert¹⁴⁾.

Es sei noch auf eine interessante Verfahrensweise hingewiesen, die dem gleichen Ziele dient:

Das ausgewaschene braune Reaktionsprodukt von aluminium-organischer Verbindung und Titantetrachlorid wird in einem Kohlenwasserstoff suspendiert und durch laufende Zugabe kleiner Mengen aluminium-organischer Verbindung zur Polymerisation des Äthylen angeregt¹⁵⁾.

Wenn man dem Polymerisationsansatz mit dem Eingas zusammen dauernd kleine Mengen Sauerstoff zuführt¹⁶⁾, kann man erreichen, daß dieser Sauerstoff trotz der Gegenwart kleiner Mengen an aluminium-organischer Verbindung in erster Linie das Titantrichlorid zu löslicher vierwertiger Titan-Verbindung autoxydiert. Die vierwertige Titan-Verbindung wird dann durch das Aluminiumalkyl wieder alkyliert, so daß durch dieses Wechselspiel dauernd Alkyltitan-Verbindungen im Ansatz erhalten bleiben.



Eingegangen am 5. Mai 1959

[A 961]

¹⁴⁾ DAS. 1048414 vom 7. 1. 1956 Farbwerke Hoechst AG.

¹⁵⁾ DAS. 1019466 vom 9. 2. 1955 Farbwerke Hoechst AG.

¹⁶⁾ Unveröffentl. Arbeiten von R. Graf, Belg. Patent 545 376 (Dtsch. Prior. vom 19. 2. 1955) Farbwerke Hoechst AG.

Die Polymerisation (von Äthylen) mit Metallalkylen der 1. bis 3. Gruppe

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Bei den Aluminiumtrialkylen ist der Übergang von den monomeren Formen mit Elektronenlücke zu den dimeren Assoziaten mit „electron deficient bond“ von einem Verschwinden der Additionsfähigkeit an Äthylen begleitet. Diese experimentell wohlgegründete Tatsache wird zu Überlegungen von F. Patat und Hj. Sinn in Beziehung gesetzt.

Vor kurzem haben F. Patat und Hj. Sinn¹⁾ in einem der Wirkungsweise der Metallorganischen Mischkatalysatoren²⁾ gewidmeten Aufsatz sich mit der Frage beschäftigt, in welcher Weise die besondere Reaktivität gewisser Alkyl-Verbindungen einiger Metalle der 1. bis 3. Gruppe des Periodensystems gegenüber Olefinen, insbesondere Äthylen, zustandekommt. Sie entwickeln (primär von den Mischkata-

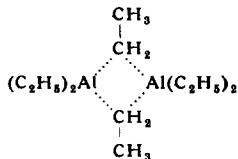
¹⁾ F. Patat u. Hj. Sinn, diese Ztschr. 70, 496 [1958].

²⁾ Es war bisher üblich, den Entdeckern einer neuen Erscheinung ein gewisses Recht auf deren Namensgebung zuzubilligen. Es widerspricht diesem Brauch, wenn die von meinen Mitarbeitern und mir 1953 gefundenen „Metall-organischen Mischkatalysatoren“ neuerdings häufig unter dem Namen „Komplexbekatalysatoren“ in der Literatur erscheinen. Soweit dies Wort keine andere

lysatoren ausgehend) die Vorstellung, „daß für die katalytische Wirksamkeit nicht eine bestimmte Metallkombination entscheidend ist, sondern ein bestimmter, durch seinen Elektronenmangel (electron deficient) ausgezeichneter Bindungstyp, präziser gesagt ein Komplex, in dem dieser Bindungstyp stabilisiert werden kann“.

Bedeutung haben soll als etwa „komplex zusammengesetzte“ Katalysatoren, kann man gegen den Ausdruck selbst nicht viel sagen. Im Englischen ist wahrscheinlich der „organo-metallic complex catalyst“ die korrekte Übersetzung des ursprünglichen Vorschlags. Wenn aber das Wort „komplex“ in dem Sinne verstanden werden soll wie in „Komplexbekalymie“, so birgt es die Gefahr der Vorwegnahme einer Theorie, die noch bewiesen werden soll, im Namen in sich.

Im Zusammenhang mit dieser Vorstellung wird u. a. das von mir beschriebene Verhalten der Aluminiumalkyle und einiger anderer Organometallverbindungen diskutiert. Viele — nicht alle — Aluminiumtrialkyle sind bekanntlich dimer. Die dimeren Formen sind — nach *Patat* und *Sinn*, wie auch anderen — sozusagen Prototypen von Verbindungen, deren beide Hälften durch „*electron deficient bonds*“ zusammengehalten werden, was man durch die Schreibweise



für Aluminiumtriäthyl zum Ausdruck bringen kann.

Nun ist das Aluminiumtriäthyl zwar bis 100 °C noch überwiegend bimolekular, jedoch ist es selbstverständlich ein Gleichgewichtssystem entsprechend $[R_3Al]_2 \rightleftharpoons 2 AlR_3$. (Selbst wenn es keine anderen Beweise hierfür gäbe, müßte man dies in Anbetracht der niedrigen, von *Patat* und *Sinn* sicher richtig auf etwa 10–12 Kcal/Mol geschätzten Bindungsenergie annehmen.) Beim Aluminiumtriäthyl ist somit der Fall verwirklicht, daß beide möglichen Molekülarten, das Dimere mit „*deficient bond*“ und das Monomere ohne diese, nebeneinander vorhanden sind, so daß man durch ein geeignetes „*experimentum crucis*“ feststellen kann, welche der beiden Formen denn eigentlich die größere Reaktionsfähigkeit gegenüber Äthylen besitzt. Dieser Versuch ist in meinem Institut schon seit längerer Zeit ausgeführt und an der gleichen Stelle³⁾ bekanntgegeben worden, auf die sich *Patat* und *Sinn* mit einem Teil der von ihnen diskutierten fremden Erfahrungen beziehen⁴⁾). Er hat klar gezeigt, daß die „*deficient bond*“ im dimeren Aluminiumtriäthyl nicht Träger einer besonderen Wirkung gegenüber dem Äthylen sein kann.

Die Wirkung des Aluminiumtriäthyls als Polymerisations-, „Katalysator“ für Äthylen ist in ihrer wesentlichen „Aufbauphase“ auf Grund klarer und überzeugender Experimente^{5, 6, 7)} ganz einwandfrei auf eine Folge gleichartiger Einzelschritte („stufenweise metallorganische Synthese“) zurückzuführen. Einen Polymerisationsmechanismus für Äthylen durch Aluminiumtriäthyl allein außerhalb dieses Schemas gibt es nicht. Was daher für die erste Addition des Aluminiumtriäthyls an Äthylen zum Diäthylaluminium-butyl nachgewiesen wird, muß automatisch auch für alle weiteren Schritte gelten.

Das entscheidende Experiment ist nun einfach das Studium der Abhängigkeit der Absorptionsgeschwindigkeit von Äthylen gleichbleibenden Drucks (z. B. 1 atm) durch Aluminiumtriäthyl-Lösungen verschiedener Konzentration (bei z. B. 100 °C). Die Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[AlR_3]^2}{[(AlR_3)_2]} \quad \text{bzw. } K = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2}$$

sind sicher sehr klein, daher $[(AlR_3)_2]$ von der Verdünnung praktisch unabhängig, $[AlR_3]$ (bzw. α) dagegen geht mit \sqrt{v} . Das heißt: reagieren die dimeren Formen, so hat die Verdünnung keinen Einfluß auf die in der Zeiteinheit pro g-Atom Organoaluminium absorbierte Äthylen-Menge, reagieren die Monomeren, so nimmt diese Menge mit der Verdünnung zu. Das zweite wurde gefunden⁷⁾ und zwar zahlenmäßig etwa⁸⁾ in dem zu erwartenden Verhältnis

³⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 68, 721 [1956].

⁴⁾ Vgl. 1), Anm. 10.

⁵⁾ K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323 [1952].

⁶⁾ K. Ziegler, Brennstoffchemie 33, 193 [1952].

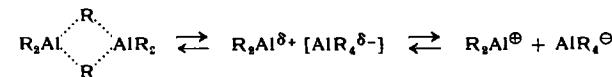
⁷⁾ Vgl. 3), S. 723, linke Spalte; Z. 33ff.

⁸⁾ Präzisionsmessungen über einen großen Verdünnungsbereich sind im Gange.

(1/v). *Patat* und *Sinn* bezeichnen die von mir für dieses Resultat früher schon gegebene Erklärung als eine „Deutung“, bei der dann die Möglichkeit anderer Deutungen offen bleiben würde. Wohl aus dieser Einstellung heraus sind sie auf den Widerspruch zwischen ihren Überlegungen und den von mir mitgeteilten experimentellen Befunden nicht näher eingegangen. Inzwischen konnte ich die Autoren davon überzeugen, daß sie sich insoweit sicher geirrt haben*).

Man kann präziser noch folgendes sagen: das Dimere muß, wenn überhaupt, um mehrere Größenordnungen langsamer mit Äthylen reagieren als das Monomere. Wäre dies nicht so (d. h. wären die Reaktionsgeschwindigkeiten auch nur annähernd ähnlich groß), so könnte in Anbetracht des kleinen Dissoziationsgrades — sehr viel Dimeres, sehr wenig Monomeres im Gleichgewicht — die beobachtete Abhängigkeit gar nicht klar in Erscheinung treten.

Diese Abhängigkeit besagt zwar ganz klar, daß das Dimere nicht reagiert, sie bedeutet andererseits aber zunächst nur, daß Produkte (oder eines der Produkte), die sich beim reversiblen Zerfall des Dimeren in zwei Teile bilden, die Reaktion vermitteln. Es müssen nicht zwingend die (elektrisch neutralen) echten Aluminiumtrialkyle sein. Es läßt sich aber sehr wahrscheinlich machen, daß sie es wirklich sind. In einem gewissen Umfange muß man nämlich auch mit einer elektrolytischen Dissoziation⁹⁾ der Dimeren im Sinne von



rechnen. Dann könnten auch die Ionen R_2Al^{\oplus} oder AIR_4^{\ominus} die Reaktion mit dem Äthylen vermitteln. AIR_4^{\ominus} ist in Schmelzen und Lösungen des elektrisch gut leitenden Natrium-aluminium-tetraäthyls — $Na(Al(C_2H_5)_4)$ — in großen Mengen vorhanden. Trotzdem reagiert dieses Komplexsalz mit Äthylen nur sehr schwer. Die AIR_4^{\ominus} -Ionen kommen daher als Reaktionsvermittler sicher nicht in Betracht. R_2Al^{\oplus} -Ionen sollten — mit völliger Sicherheit läßt sich dies allerdings nicht sagen — im flüssigen $(C_2H_5)_2AlCl$ in höherer Konzentration vorhanden sein als im flüssigen $Al(C_2H_5)_3$. (Die — an sich geringe — Eigenleitfähigkeit des Diäthylaluminium-chlorids ist merklich größer als die des Aluminiumtriäthyls.) Trotzdem reagiert auch das Chlorid mit Äthylen nicht. Auch die $(C_2H_5)_2Al^{\oplus}$ -Ionen dürften daher aus unserer Betrachtung auszuscheiden sein. Die reaktionsfähigen Formen der Aluminiumtrialkyle sind die echten Monomeren.

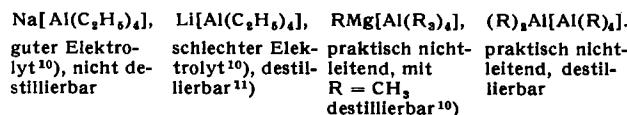
Dieses schon seit drei Jahren bekannte Resultat entspricht m. E. einer ganz selbstverständlichen Erwartung. Wenn die Elektronenlücke am Aluminium etwas mit der Einleitung der Reaktion mit dem Äthylen zu tun hat — es ist möglich, aber experimentell vorerst nicht beweisbar —, so dürfte diese Lücke selbst für das Äthylen attraktiver sein als die „*deficient bond*“, die doch einen Zustand relativer Absättigung schafft.

Ich habe früher^{5, 7)} die Abschwächung der Reaktionsfähigkeit gegenüber Äthylen beim Übergang vom monomeren Aluminiumtrialkyl zum Dimeren zu der analogen Abschwächung in Beziehung gesetzt, die man beim Über-

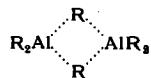
*) Dieser Satz bezieht sich auf einen Zeitpunkt, zu dem der Verfasser sich für berechtigt halten durfte, seine Diskussion mit den Herren *Patat* und *Sinn* als abgeschlossen zu betrachten. Der Verfasser hat sich nicht entschließen können, diesen Satz, einem Wunsche der Genannten entsprechend, in der schon zum Druck gesetzten Schlusßfassung wieder zu streichen, da es ihm wichtig erschien festzuhalten, daß in diesem Punkte wenigstens vorübergehend Einverständnis bestand. (Vgl. dazu die Bemerkung von *Patat* und *Sinn* am Ende).

⁹⁾ E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742, 759 [1955].

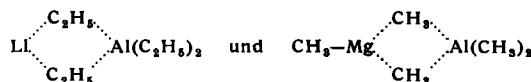
gang der Aluminiumtrialkyle in ihre Ätherate oder Komplexverbindungen ganz allgemein beobachtet. Die Dimerisation der Aluminiumtrialkyle fügte sich als Autokomplexbildung zwanglos in diese Erscheinungen ein. Der Gedanke, im Zusammenhang mit einer theoretischen Spekulation willkürlich zwischen offensichtlich analoge Erscheinungen einen Schnitt legen zu wollen, erscheint mir wenig glücklich. *Patat* und *Sinn* haben dies dadurch getan, daß sie eine — gar nicht vorhandene — Gegensätzlichkeit im Verhalten von $[AlR_3]_2$ und von $Li[AlR_4]$ konstruierten. (Ein Unterschied besteht nur zwischen AlR_3 — monomer — und dem Komplexsalz.) Es kommt hinzu, daß sich dieser Schnitt auch noch deshalb verbietet, weil ein gleitender Übergang in den Eigenschaften folgender Stoffe besteht:



Die ganz links stehende Verbindung ist ausschließlich echtes Salz und sicher in der angegebenen Weise korrekt formuliert. Beim ganz rechts stehenden autokomplexen Aluminiumtrialkyl dagegen ist vermutlich die völlig symmetrische Schreibweise mit der „deficient bond“



richtiger. Bei den beiden mittleren Gliedern muß man — ihrer Zwischenstellung entsprechend — die Formulierungen



neben den oben gewählten in Betracht ziehen. Ob man die eine oder die andere Formulierung bevorzugen soll, hängt von den Umständen ab, eine Situation, die im Bereich der organischen Chemie ja nicht ungewöhnlich ist. Jedoch — wie auch immer man die Stoffe schreibt — das Wesen ihrer Bildung aus den Komponenten ist im Grunde in allen Fällen dasselbe. Nach *Patat* und *Sinn* sollten sie bei einer Formulierung reaktionsträge, bei der anderen reaktionsfähig sein, tatsächlich sind sie (gegenüber Äthylen) reaktionsunfähig gemäß beider.

Mit diesen Feststellungen wird keine „Deutung“¹⁴⁾ der Erscheinungen etwa im Sinne detaillierter theoretischer Vorstellungen versucht. Beabsichtigt ist nur ein Hinweis darauf, daß man den Dingen um einer Theorie willen keinen Zwang antun sollte.

Die Ausführungen von *Patat* und *Sinn* über die Metallalkyle selbst (Teil II der Abhandlung) sind gewissermaßen die (erweiterte) Einleitung zu einer Theorie der Wirkungsweise der metallorganischen Mischkatalysatoren. Auch bei diesen soll das Vorhandensein von „deficient bonds“ eine wichtige und ausschlaggebende Rolle spielen. Zu dieser Theorie will ich hier nicht Stellung nehmen. Man wird jedoch bei einer kritischen Wertung der *Patat-Sinn*schen Vorstellungen die jetzt im Teil II notwendige Korrektur zu beachten haben.

Ich will hiermit nicht sagen, daß ich im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Polymerisation von Olefinen der Bildung von Mischaussoziationen (mit „deficient bonds“, um diesen Ausdruck hier zu übernehmen) überhaupt keine Bedeutung beimäße. Abgesehen davon, daß etwas, was für Aluminiumtrialkyle gilt, nicht notwendigerweise für die Aluminium und Titan enthaltenden Systeme in genau gleicher Weise gelten muß — ich will hier meinerseits keine

¹⁰⁾ K. Ziegler u. E. Holzkamp, Liebigs Ann. Chem. 605, 93 [1957].
¹¹⁾ Vgl. 9), Anm. 6a.

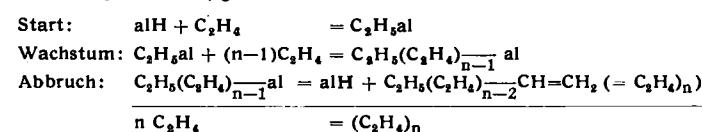
voreiligen Parallelen ziehen —, sind meine Mitarbeiter und ich in der letzten Zeit auf Erscheinungen gestoßen, bei denen Mischaussoziationen offensichtlich entscheidend in das Reaktionsgeschehen eingreifen, allerdings in einer anderen als der von *Patat* und *Sinn* angenommenen Weise. Erste Angaben hierüber habe ich am 27. Juni 1958, also vor dem Erscheinungstag des *Patat-Sinn*schen Aufsatzes, in einem in Liverpool gehaltenen Vortrag gemacht. Ich werde hierauf demnächst im Rahmen einer umfassenden Publikationsreihe an anderer Stelle ausführlich eingehen.

Zum Schluß sei noch kurz darauf hingewiesen, daß durch die vorliegenden Ausführungen auch die Spekulationen von *M. Julia*¹²⁾ gegenstandslos geworden sind.

Die erste Fassung dieser Publikation, deren Text dem hier abgedruckten ähnlich war, hat Herrn *Patat* vorgelegen und war der Ausgangspunkt einer brieflichen Diskussion. Bei dieser ergab sich, daß *Patat* und *Sinn* die Überlegungen im Teil II ihrer Arbeit auf von ihnen angenommene Vorgänge bezogen haben, die sie zunächst irrtümlich mit der sog. „Aufbaureaktion“ der Aluminiumtrialkyle (und anderer Alkylverbindungen wie der von Lithium¹³⁾ oder Kalium¹⁴⁾) identifizierten, die aber in Wirklichkeit bei der Kombination von Aluminiumtrialkylen mit Äthylen (worin nunmehr beide Seiten übereinstimmen) nicht bekannt sind (und die — nach Meinung des Verfassers — auch für die Kombinationen von anderen Metallalkylen und Äthylen bisher nicht nachgewiesen sind).

Irrtümer können nicht Gegenstand einer fruchtbringenden Diskussion sein. Man kann von ihnen aber auch keine sinnvollen Parallelen zu den bekannten und in ihrem Wesen noch nicht endgültig aufgeklärten Niederdruckpolymerisationen der Olefine an metallorganischen Mischkatalysatoren ziehen. Die briefliche Diskussion mit Herrn *Patat* hat somit — auf einem logisch etwas anderen Wege — gleichfalls zu dem Ergebnis geführt, daß der Teil II der *Patat-Sinn*schen Arbeit in dem besprochenen Zusammenhang gegenstandslos ist.

Eine Meinungsdifferenz zwischen *Patat* und *Sinn* und dem Verfasser über die zweckmäßigste Definition der Begriffe „Polymerisation“ und „Kondensation“ ist verblieben. *Patat* und *Sinn* zählen die „Aufbaureaktion“ eindeutig zu den „Kondensationen“ und sehen sie als etwas von den „echten“ Polymerisationen (wie denen der α -Olefine bei Niederdruck) im Wesen Verschiedenes an. Für den Verfasser können Aufbauvorgänge dieser Art auch Wachstumsphase („propagation“) gewisser (seiner Meinung nach nicht weniger echter) Polymerisationen sein, wenn Start- und Abbruchprozesse hinzukommen wie z. B. in der Reaktionsfolge des Übergangs von Äthylen in höhere Olefine ($n C_2H_4 \rightarrow (C_2H_4)_n$) mit „alH“ als Katalysator^{15, 16)} gemäß



Nach Übereinkunft mit *Patat* und *Sinn* wird hier auf eine weitere Diskussion dieser Frage verzichtet.

Erste Fassung eingegangen am 22. Okt. 1958

In der vorliegenden Fassung eingegangen am 8. Mai 1959

Wir haben von dem vorstehenden Beitrag von Herrn Prof. *Ziegler* Kenntnis genommen. Derzeit sind wir mit experimentellen Untersuchungen zu den strittigen Fragen beschäftigt. Sobald diese abgeschlossen sind, werden wir auf die Aufbaureaktion nach *Ziegler* und ihren Zusammenhang mit der Polymerisation näher eingehen. Dabei geht es selbstverständlich nicht um die zweckmäßige Definition von Begriffen, sondern um die Ausdeutung des sogenannten Experimentum crucis.

München, den 9. Juli 1959

Prof. Dr. F. *Patat* und Dr. H. *Sinn*

[A 977]

¹²⁾ M. Julia, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 245, 70 [1957].

¹³⁾ K. Ziegler u. H. G. Geißert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 [1950].

¹⁴⁾ K. Ziegler u. H. Dislich, Chem. Ber. 90, 1107 [1957].

¹⁵⁾ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, diese Ztschr. 67, 541, 542 [1955].

¹⁶⁾ Vgl. Zitat 3), S. 724.