

Folgen und Werdegang einer Erfindung

Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963 [*]

VON PROF. DR. KARL ZIEGLER

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG, MÜLHEIM/RUHR

Die Verleihung des Nobelpreises für Chemie 1963 hängt mit der sprunghaften Ausweitung der makromolekularen Chemie und ihrer industriellen Anwendung zusammen, die vor genau zehn Jahren von meinem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr ausgegangen ist. Plötzlichkeit des Beginns und Geschwindigkeit der Ausbreitung legen den Vergleich mit einer Explosion nahe. Energieträger waren dabei Erfindungsgeist, Tatkraft, schöpferische Phantasie und Wagemut der vielen ungenannten Chemiker, Konstrukteure und Unternehmer in der Welt, die aus unseren bescheidenen Anfängen große Industrien haben werden lassen.

Wenn ich heute zusammen mit meinem Kollegen *Natta*, der die Explosionswellen besonders wirksam weitergeleitet hat, im Lichte hoher Anerkennung stehe und mit diesem Vortrag meinen Dank für die empfangene Ehrung zum Ausdruck bringe, so muß ich beginnen mit einem Dank an diese vielen Ungenannten. Sie haben die Auszeichnung mitverdient.

Den Umfang der „Explosion“ mögen zwei Karten (Abb. 1 und 2) [1] erläutern, in denen die Standorte neu-geschaffener Produktionsstätten vermerkt sind. Die rot markierten Stellen beziehen sich auf die Erzeugung hochmolekularer Stoffe, die blauen auf neue Produktionen im niedermolekularen Bereich, die aber gleichfalls Beziehungen zu meinem heutigen Vortrag haben.

Die neue Entwicklung begann, als ich Ende 1953 zusammen mit *Holzcamp*, *Breil* und *Martin* [2] während

weniger Tage eines fast dramatischen Geschehens beobachtete, daß man das Gas Äthylen mit bestimmten, äußerst leicht herstellbaren Katalysatoren bei 100, 20, 5 Atmosphären und schließlich sogar bei Normaldruck

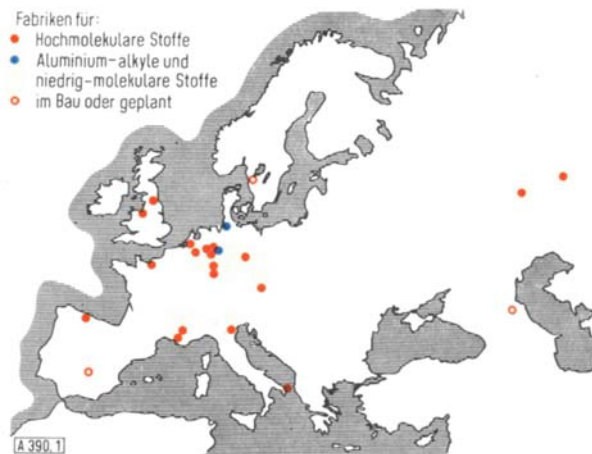


Abb. 1. Orte in Europa, an denen in Mülheim entwickelte Verfahren technisch ausgeübt werden (Stand 1963).

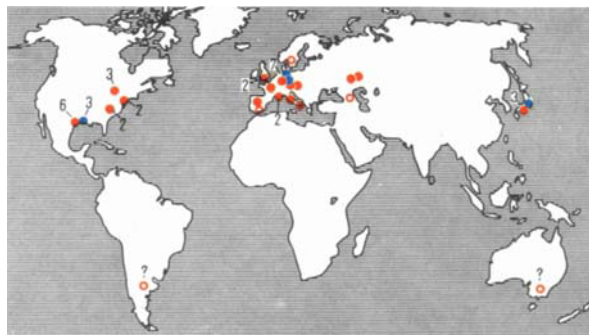


Abb. 2. Orte auf der Erde, an denen in Mülheim entwickelte Verfahren technisch ausgeübt werden (Stand 1963). Die Ziffern geben die Zahl der Fabriken an.

[*] © 1964 The Nobel Foundation. — Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und der Nobel-Stiftung, Stockholm, ermöglicht es uns, diesen Nobel-Vortrag, der erst später in den Veröffentlichungen der Nobel-Stiftung erscheinen wird, schon jetzt zu drucken.

[1] Die Abbildungen 1 bis 11 stammen aus *K. Ziegler, Arbeitsgemeinschaft. Forsch. des Landes Nordrhein-Westfalen*, Heft 128, S. 33 (1964).

[2] *K. Ziegler, E. Holzcamp, H. Breil u. H. Martin*, *Angew. Chem.* 67, 541 (1955).

mit großer Geschwindigkeit zu einem hochmolekularen Kunststoff polymerisieren kann [3].

Der Katalysator wird einfach durch Zusammengeben zweier flüssiger Stoffe hergestellt, unter Luftabschluß in etwa 2 Liter eines benzinartigen Kohlenwasserstoffs eingebracht, und dann leitet man unter Rühren Äthylen ein. Das Gas wird schnell absorbiert, in die zwei Liter Flüssigkeit bringt man leicht während einer Stunde etwa 300–400 Liter Äthylen hinein, und es fällt gleichzeitig ein fester Stoff aus, derart, daß nach Ablauf von etwa einer Stunde die Mischung breiartig geworden ist und sich kaum mehr rühren läßt. Zerstört man dann den braunen Katalysator durch Zugabe von etwas Alkohol und Einleiten von Luft, so wird der Niederschlag schneeweiß und kann abfiltriert werden; schließlich liegt er in Mengen von 300–500 g als ein Häufchen eines trockenen weißen Pulvers vor.

Dieser Versuch war für uns und später für viele andere eine große Überraschung, denn bis dahin hatte das Äthylen als extrem schwer polymerisierbar gegolten. Das damals seit ca. 17 Jahren schon bekannte „Polythen“ der Imperial Chemical Industries wurde bei 1000 bis 2000 Atmosphären und einer Temperatur von 200 °C hergestellt. Unser Versuch zerstörte also ein Dogma. Er führte außerdem zu einem Polyäthylen, das sich sehr deutlich vom Hochdruckprodukt unterschied. Das Niederdruck-Polyäthylen hat eine höhere Temperaturresistenz, eine höhere Dichte und eine größere Steifigkeit. Das letzte kann man leicht zeigen, wenn man zwei gleichartige Gegenstände aus den beiden Materialien in der Hand gegeneinander drückt (Abb. 3). Das Niederdruck-Polyäthylen läßt sich leicht zu sehr reißfesten

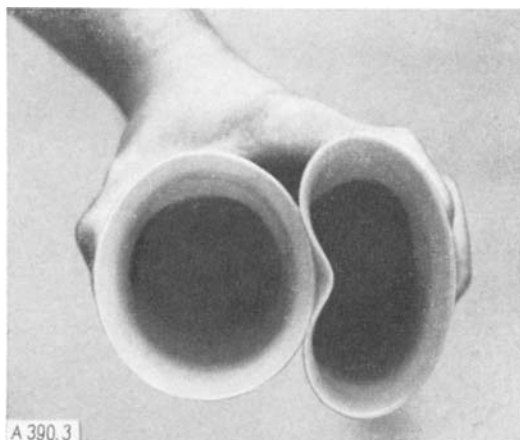


Abb. 3. Vergleich der Steifigkeit zweier Becher aus Niederdruck- (links) und Hochdruck-Polyäthylen (rechts).

Fäden oder Bändern ausziehen, was beim Hochdruck-Polyäthylen nicht oder nur andeutungsweise gelingt. All dies haben wir unmittelbar nach der Entdeckung an noch recht primitiven Probestücken festgestellt [4].

Die Unterschiede kommen daher, daß sich in unserem Prozeß die Moleküle des Äthylens linear ungestört an-

einanderreihen, während das Kettenwachstum beim Hochdruckverfahren gestört ist, so daß ein stark verzweigtes Molekül entsteht.

Das Niederdruckverfahren fand rasch Eingang in die Industrie. 1955 wurden bereits 200 Tonnen der neuen Type produziert, 1958 17000, 1962 mögen es 120000 to gewesen sein. Weit höhere Zahlen, von denen man gelegentlich in Bezug auf diesen und auch andere Kunststoffe liest, erklären sich aus der Verwechslung erstellter, aber nicht ausgenutzter Kapazitäten mit wirklicher Produktion.

Der in dem gezeigten Versuch verwendete Katalysator entsteht beim Mischen von Aluminiumtriäthyl oder Diäthyl-aluminiumchlorid mit Titanetetrachlorid. Er ist jedoch nur ein Beispiel aus der unübersehbaren Reihe der „metallorganischen Mischkatalysatoren“. Diese bilden sich, wie wir fanden, ganz allgemein, wenn man echte metallorganische Verbindungen, vorzüglich solche des Aluminiums, aber auch vieler anderer Metalle, mit Verbindungen gewisser Schwermetalle zusammenbringt. Besonders wirksam sind solche des Titans, Zirkons, Vanadins, Chroms, Molybdäns, Kobalts und anderer. Da es viele verschiedene Metallalkyle und viele verschiedene Schwermetallverbindungen gibt, da man ferner die Komponenten in verschiedenen Mengenverhältnissen mischen und die Art des Zusammengebens variieren kann und all dies, wie wir sehen werden, Einfluß, häufig ganz entscheidenden Einfluß auf die Wirkungsweise der Katalysatoren hat, so ist leicht zu verstehen, daß das Gebiet rasch praktisch unübersehbar groß geworden ist. Statt der Metallalkyle kann man auch Metallhydride oder die Metalle selbst verwenden, wobei sich wohl meist während der katalysierten Prozesse nachträglich noch Metallalkyle bilden.

Unsere Katalysatoren wurden dann bei Freunden in der Industrie und deren auswärtigen Mitarbeitern bekannt und zwar um die Jahreswende 1953/54 in Frankfurt, dem Ruhrgebiet, Manchester und – last not least – in Mailand. Wenig später sprang die Kenntnis auch in die USA über, und schließlich wurden unsere Befunde offen für jedermann. Die Folgen davon sind kürzlich von anderer Seite durch den Satz charakterisiert worden, daß das Bekanntwerden der Mülheimer Katalysatoren wie der Startschuß zu einem Rennen gewirkt habe, das sich die Laboratorien der einschlägigen Industrien geliefert hätten [5]. Dabei haben aber auch Vertreter der rein wissenschaftlichen Chemie mitgewirkt.

Bei der Weite des eröffneten Neulandes mußte das Erreichen weiterer Stationen oder die Reihenfolge der Ankunft zwangsläufig jetzt von Zufälligkeiten abhängig werden. Es hat dann auch viele wichtige Beobachtungen gegeben, die unabhängig voneinander und in kurzem zeitlichen Abstand an verschiedenen Stellen gemacht worden sind. Ich will dies durch zwei Beispiele belegen. Das erste: Es war ein Zufall, daß im November 1953 der erste unserer Katalysatoren, bei dem wir unsere Erfindung klar erkannten, eine relativ schwach wirksame Kombination eines Aluminiumalkyls mit einer Zirkonverbindung war, mit der sich Äthylen nur bei

[3] In Stockholm wurde der Versuch entsprechend *Angew. Chem.* 67, 544 (1955), Abb. 1, in Zeitraffung als Film von 4 min Dauer vorgeführt.

[4] Vgl. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, *Angew. Chem.* 67, 544 (1955).

[5] *Werkzeitung der Hercules Powder Comp., Wilmington, Del. (USA), „Hercules Chemist“* Nr. 46, Febr. 1963, S. 7.

einigen Atmosphären Druck und Propylen, das wir schon am Tage nach dem entscheidenden Versuch mit Äthylen überprüften, nicht polymerisieren ließ. Uns fesselte dann für einige Wochen die Normaldruck-Polymerisation des Äthylens durch Titan enthaltende Katalysatoren, wir erkannten Anfang 1954 die Möglichkeit der Copolymerisation von Äthylen und Propylen, und anschließend gelang in Mülheim die Polymerisation des Propylens mit wirksameren Titan-Katalysatoren, doch kurze Zeit nachdem sie – was wir nicht wußten – mein Kollege *Natta* in Mailand schon beobachtet hatte. Herr *Natta* hat bei der ersten Fixierung seiner Beobachtung den verwendeten Katalysator fairerweise als „Ziegler-Katalysator“ bezeichnet. So ist dieser Ausdruck in die Literatur gekommen [6]. Man wird verstehen, daß ich selbst lieber von „Mülheimer Katalysatoren“ spreche.

Das zweite Beispiel: Ende 1955 war schon an vielen Stellen über die Polymerisation des Butadiens durch unsere Katalysatoren gearbeitet worden, aber niemand hatte beobachtet, daß neben den angestrebten Hochpolymeren auch ein sehr interessantes Trimeres des Butadiens, das Cyclododeca-1.5.9-trien entsteht. *Günther Wilke* in meinem Institut erkannte dies und lehrte, wie man die Reaktion vollständig in diese neue Richtung leiten kann. Im Zusammenhang mit der Aufklärung des Bildungsmechanismus des Cyclododecatriens hat *Wilke* dann gefunden, wie man diese Reaktion ganz nach Wunsch wahlweise in eine Dimerisation zum Achtring und – unter Mitreaktion von Äthylen – in eine Cooligomerisation zum Zehnring umleiten kann [7]. Hierdurch sind die Mülheimer Katalysatoren auch wichtig für Polykondensationskunststoffe wie Nylon-8, -10 und -12 geworden, in die man die Ringverbindungen umwandeln kann.

Diese Cyclisationen waren die dritte Überraschung, die der Fachwelt durch die metallorganischen Mischkatalysatoren beschert wurden, wenn ich dem neuen Polyäthylenprozeß die Nummer 1 gebe. Die zweite Überraschung habe ich zunächst ausgespart und muß jetzt auf sie eingehen: Etwa von Mitte 1954 an begann es offenbar zu werden, daß Mülheimer Katalysatoren struktur- und stereospezifisch zu polymerisieren vermögen. Diese Erkenntnis ist ein wesentliches Verdienst meines Kollegen *Natta*, der sich viele Gedanken um den Mechanismus der Polymerisation gemacht und mit großem Erfolg bemüht hat, die Katalysatoren so zu „züchten“, daß sie höchste Spezifität besitzen. Ohne damit Herrn *Natta* [8] vorgreifen zu wollen, muß ich der Vollständigkeit halber kurz erläutern, um was es sich handelt.

Die Kette des linearen Polyäthylens hat im Modell etwa die in Abbildung 4a gezeigte Gestalt. Polymerisiert man ein substituiertes Äthylen, etwa Propylen, so beteiligen sich an der Bildung der Kette jeweils nur die zwei doppelt gebundenen C-Atome der Olefinmoleküle. Die Substituenten stehen als Seitenketten heraus. Verläuft die

[6] Vgl. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil u. H. Martin, *Angew. Chem.* 67, 426 (1955).

[7] G. Wilke, *Angew. Chem.* 75, 10 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 105 (1963).

[8] Vgl. den Nobel-Vortrag von G. Natta, *Angew. Chem.* 76, 553 (1964).

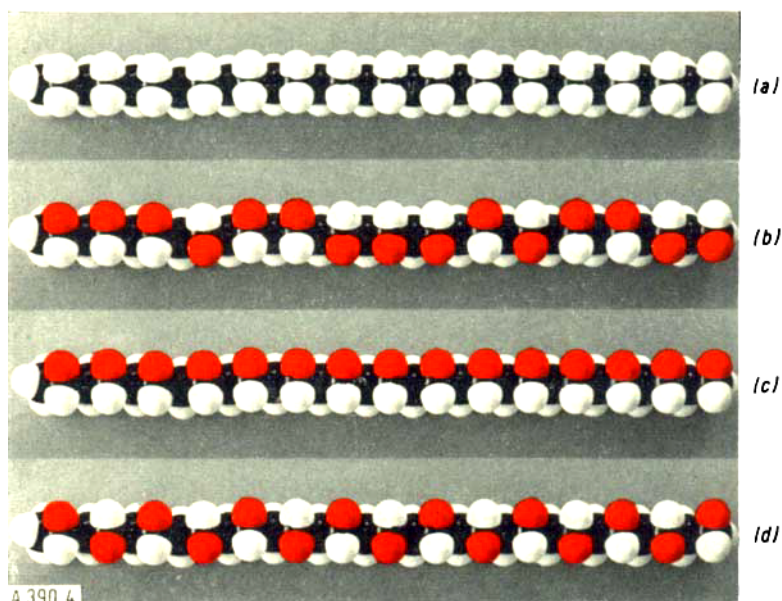


Abb. 4. (a) lineares Polyäthylen
(b) ataktisches Polypropylen
(c) isotaktisches Polypropylen
(d) syndiotaktisches Polypropylen.

Methylgruppen im Polypropylen sind rot und gegenüber der Wirklichkeit zu klein gezeichnet.

Zusammenlagerung rein zufällig, so entsteht ein Produkt mit einer ganz willkürlichen Verteilung der Substituenten auf die zwei Seiten (Abb. 4b). Früher hielt man ausschließlich die Bildung solcher Polymerer für möglich, die *Natta* – soweit mir bekannt ist, auf Vorschlag seiner Gattin – später „ataktisch“ genannt hat. Bei der stereospezifischen Polymerisation entstehen sehr gleichmäßig gebaute Polymere mit allen Substituenten auf einer Seite – isotaktisch (Abb. 4c) nach *Natta* – oder mit den Substituenten in regelmäßiger rechts-links-Folge – syndiotaktisch (Abb. 4d) nach *Natta* –, beide Bezeichnungen wieder angeregt von Frau *Natta*. Dem regelmäßigen Bau entsprechen besonders günstige Eigenschaften der Produkte.

Auf verwandte Erscheinungen ist man bei der Anwendung unserer Katalysatoren auf die Polymerisation von Butadien gestoßen. Hier kann entweder nur eine einzige der beiden darin vorhandenen Doppelbindungen in den Polymerisationsprozeß eingreifen, und es entsteht ein mit dem Polypropylen vergleichbares Gebilde, das an Stelle der Methylgruppen Vinylgruppen enthält und das dann noch iso- oder ataktisch bzw. syndiotaktisch sein kann. Dies ist ein 1.2-Polymerisat des Butadiens (Abb. 5a). Oder es gehen in der 1.4-Polymerisation sämt-

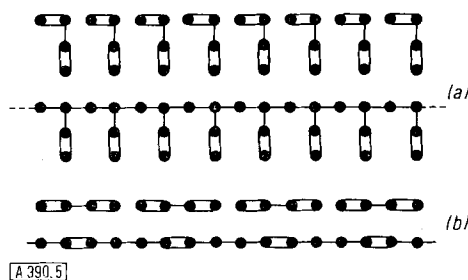


Abb. 5. (a) 1.2-Polymerisation und
(b) 1.4-Polymerisation von Butadien. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet worden.

liche vier C-Atome in die lange Kette des Polymeren ein, wobei sich in jedem einzelnen C₄-Baustein in der Mitte eine Doppelbindung neu bildet, die an der Stelle vorher nicht vorhanden war (Abb. 5 b). Darüber hinaus kommt durch die Doppelbindungen noch die Möglichkeit der cis-trans-Isomerie hinzu.

Der natürliche Kautschuk ist ein cis-1.4-Polybutadien, bei dem an jeder Doppelbindung je ein H-Atom durch eine Methylgruppe ersetzt ist. Ein anderer wichtiger Naturstoff, die Guttapercha, ist das entsprechende trans-1.4-Polymere (Abb. 6). Die Schwierigkeit aller

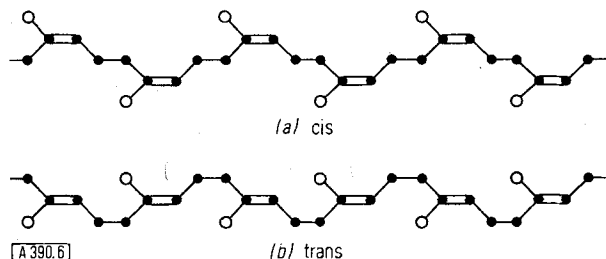


Abb. 6. Bauprinzip von (a) Naturkautschuk und (b) Guttapercha. Weiße Kreise: Methylgruppen. Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet worden.

früheren Bemühungen zur Synthese von Kautschuk oder kautschukartigen Stoffen bestand darin, daß es nicht möglich war, die Polymerisation der Grundstoffe – Butadien, Isopren – einheitlich in die eine oder andere

weise ganz nach Wunsch alle diese Typen einheitlich synthetisieren. Zum Beispiel bildet sich mit einem Katalysator aus Titansäureester und Aluminiumtriäthyl (1:3) 1.2-Polybutadien. Mit einem solchen aus $\text{TiCl}_4 + 0,5 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ trans-1.4-Polybutadien und mit Katalysatoren aus $1 \text{ TiI}_4 + 1 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ oder $1 \text{ CoCl}_2 + 1 \text{ Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ cis-1.4-Polybutadien. Schließlich führt, was jetzt nachgetragen sei, eine Vermehrung des Al:Ti-Verhältnisses im Katalysator auf 5:1 zum Cyclododecatrien.

Den Anfang mit diesen Beobachtungen machte eine Gruppe von Erfindern im B. F. Goodrich Research Center [9] in USA mit dem cis-1.4-Polyisopren, dem synthetischen „Naturkautschuk“, wenige Wochen, nachdem die Firma das Wesen der Katalysatoren von uns erfahren hatte. Dies hat erst eigentlich den Schlußpunkt hinter die jetzt 50-jährigen Bemühungen zur Synthese des „echten“ Kautschuks gesetzt. Über die entsprechenden Polymeren des Butadiens selbst ist dann an mehreren Stellen intensiv gearbeitet worden, und dem cis-1.4-Polybutadien wird heute große technische Bedeutung beigemessen.

Ich schließe diese kurze Übersicht ab mit den kautschuk-ähnlichen Copolymeren von Äthylen und Propylen, wie sie insbesondere mit Vanadin enthaltenden metallorganischen Mischkatalysatoren neuerdings entwickelt worden sind, sowie mit Terpolymeren, in deren Moleküle

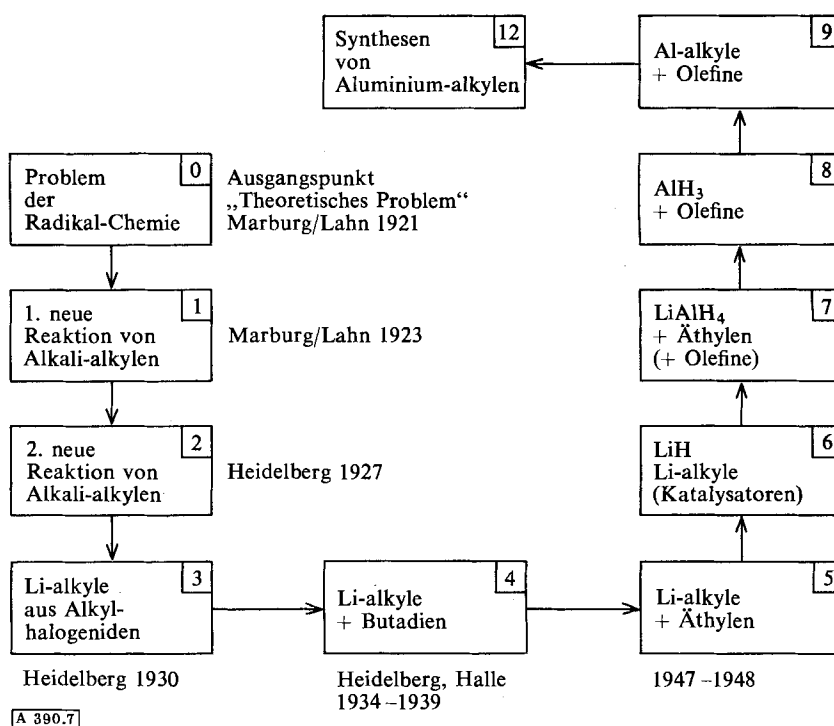


Abb. 7. Vorarbeiten in Marburg/Lahn, Heidelberg und Halle/Saale (1921–1939) sowie erste Ergebnisse in Mülheim/Ruhr.

Richtung zu lenken. Die synthetischen Produkte enthielten daher schon im einzelnen Molekül wild durcheinander cis-1.4-, trans-1.4- und 1.2-Bausteine und waren dem Naturstoff allenfalls ähnlich, entsprachen ihm aber nie genau.

Mit Hilfe leicht herstellbarer Mülheimer Katalysatoren kann man heute struktur- und stereospezifisch wahl-

neben Äthylen und Propylen zur Verbesserung der Polymerisierbarkeit gewisse Diolefine – Dicyclopentadien oder, wie wiederum Natta und Mitarbeiter fanden, unser Cycloocta-1.5-dien – einpolymerisiert sind [10].

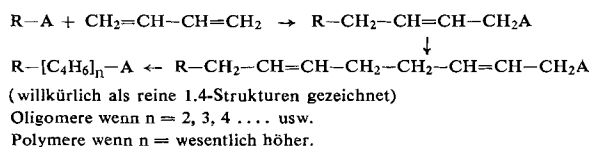
[9] S. E. Honer, J. P. Kiehl, J. I. Shipmann, V. L. Folt, C. F. Gibbs et al., Ind. Engng. Chem. 48, 784 (1956).

[10] G. Natta et al., Chim. e Ind. 45, 651 (1963).

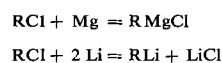
Von all diesen im Anschluß an das Niederdruck-Polyäthylen gefundenen neuen Kunststoffen werden in der Welt bereits große Mengen erzeugt, und die Produktion wird sicher noch erheblich ansteigen.

Damit habe ich in groben Umrissen gezeigt, was aus unseren ersten Versuchen mit den metallorganischen Mischkatalysatoren im Laufe von zehn Jahren geworden ist. Um den Weg verständlich zu machen, der zu unserer so folgenreichen Erfindung geführt hat, muß ich genau 40 Jahre zurückgehen. Kurz nach meiner Promotion bei *Karl von Auwers* in Marburg/Lahn begann ich meine selbständige wissenschaftliche Arbeit mit Experimenten zur Prüfung einer Theorie auf dem Gebiet der freien Radikale. Dabei fand ich 1923 nebenbei eine neue Bildungsweise organischer Verbindungen der Alkalimetalle Kalium und Natrium [11] und wurde damit auf die Metallalkyle als ein interessantes Arbeitsgebiet von großer Mannigfaltigkeit aufmerksam, das mich bis in die Gegenwart hinein immer wieder gefesselt hat und aus dem dann 1953 als ein Seitentrieb die neuen Katalysatoren herausgewachsen sind. Ich will die kausalen Zusammenhänge zwischen dem Damals und dem Heute an Hand eines besonderen Blockschemas verfolgen (Abb. 7).

Wenig später – 1927 – machte ich zusammen mit *Bähr* [12–14] die für die weitere Entwicklung wichtige Beobachtung, daß man Alkali-alkyle schon bei Raumtemperatur spielend leicht an Butadien oder Styrol addieren kann (Abb. 7, Feld 2). Wiederholung des Vorgangs führt in einer „stufenweisen metallorganischen Synthese“ zunächst zu oligomeren und schließlich zu polymeren und hochpolymeren Reaktionsprodukten (Abb. 7, Feld 4).



Diese erste Berührung zwischen der „makromolekularen Chemie“ und mir hat später viele Arbeiten Dritter angeregt, und neuerdings ist Lithiumbutyl auch für die industrielle Polymerisation des Isoprens vorgeschlagen worden. Zunächst aber wurde eine andere, indirekte Folge dieser Arbeiten wichtiger. Nebenbeobachtungen legten den Schluß nahe, daß das metallische Lithium einer der Bildung von Grignard-Verbindungen aus Magnesium analogen Reaktion zugänglich sein sollte:



Zusammen mit *Colonius* [15] konnte ich dies 1930 bestätigen. Dadurch wurden die Organolithium-Verbindungen leicht zugänglich.

[11] K. Ziegler u. F. Thielmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1740 (1923).

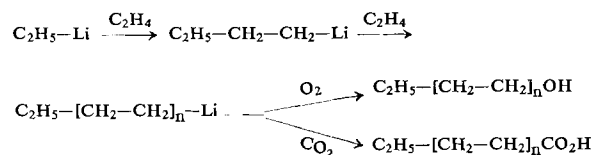
[12] K. Ziegler u. K. Bähr, Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 253 (1928).

[13] K. Ziegler u. H. Kleiner, Liebigs Ann. Chem. 473, 57 (1929).

[14] K. Ziegler, F. Dersch u. H. Wollthan, Liebigs Ann. Chem. 511, 13 (1934).

[15] K. Ziegler u. H. Colonius, Liebigs Ann. Chem. 479, 135 (1930).

In Mülheim/Ruhr, wo ich dann seit 1943 arbeitete, konnte ich zusammen mit *Gellert* die „stufenweise metallorganische Synthese“ vom Butadien auf das Äthylen übertragen [16]. Die Reaktion führt hier vom Lithiumäthyl direkt zu den höheren geradkettigen Lithiumalkylen und damit auch zu Alkoholen, Carbonsäuren und dergleichen (Abb. 7, Feld 5).



Anders als beim Butadien ist hier jedoch einem beliebig weiten Wachstum der Kette eine Grenze gesetzt, da für die Addition des Äthylens Temperaturen notwendig sind, bei denen die Lithiumalkyle ziemlich leicht in Lithiumhydrid + Olefin zerfallen. Dies allerdings schien folgenden Schluß zu gestatten: Wenn es sich bei diesem Zerfall, wie wir Grund hatten zu vermuten, um eine reversible Reaktion handelte, so mußten Lithiumhydrid und Lithiumalkyle unter passenden Bedingungen Katalysatoren der Polymerisation oder besser Oligomerisation von Äthylen zu höheren α -Olefinen sein (Abb. 7, Feld 6).

Wir fanden diese Reaktion auch im Prinzip, sie war jedoch so sehr durch Neben- und Folgereaktionen kompliziert, daß man damit nichts anfangen konnte. Mein Mitarbeiter *H. G. Gellert* hat dann, als ich schon bereit war, diese Bemühungen aufzugeben, noch einen – wie er meinte – letzten Versuch mit dem erst kurz zuvor bekannt gewordenen Lithium-aluminium-hydrid gemacht, der sofort bei 100–120 °C und 100–200 atm vom Äthylen zu den gesuchten höheren α -Olefinen führte (Abb. 7, Feld 7). Dies brachte im weiteren Verlauf als entscheidende Wende die Erkenntnis, daß es hier auf das Alkalimetall gar nicht ankommt und daß mit den Organoaluminiumverbindungen in der Chemie der olefinischen Kohlenwasserstoffe sich all das viel besser verwirklichen läßt, was wir von den Lithiumalkylen schon kannten und weiterhin erwartet hatten [17]. Das heißt:

1. Es gibt echte Gleichgewichte



die in der Regel ganz auf der linken Seite liegen, so daß in Umkehrung der Verhältnisse beim Lithium eine Synthese der Aluminiumalkyle aus Hydrid + Olefin möglich ist (Abb. 7, Felder 8, 9).

2. Es gibt auch beim Aluminium – und dies war wirklich eine Überraschung – bei mäßig erhöhter Temperatur die stufenweise metallorganische Synthese oder – wie wir sie jetzt meist nennen – die Aufbau- oder „Wachstums“-Reaktion zu höheren Aluminiumalkylen und damit die Möglichkeit der Synthese der höheren geradkettig-primären monofunktionellen aliphatischen Verbindungen, insbesondere der Fettalkohole (Abb. 8, Feld 10 → 11).

[16] K. Ziegler u. H.-G. Gellert, Liebigs Ann. Chem. 567, 195 (1950).

[17] K. Ziegler, Angew. Chem. 68, 721, 724 (1956).

3. Es gibt weiter etwa ab 150 °C die katalytische Oligomerisation des Äthylens zu höheren α -Olefinen (Abb. 8, Feld 21).

Den Übergang all dieser Reaktionen in die Technik vermittelte schließlich die „unmittelbare Synthese“ der Aluminiumalkyle aus Aluminium, Wasserstoff und Ole-

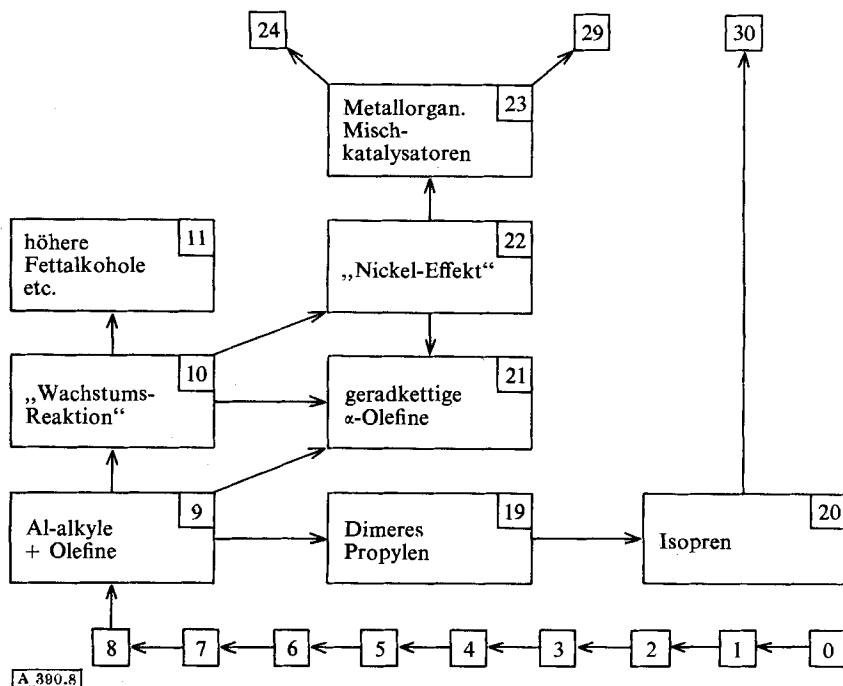
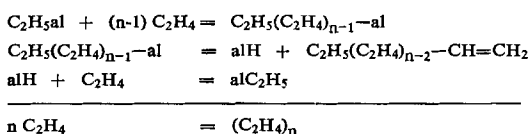
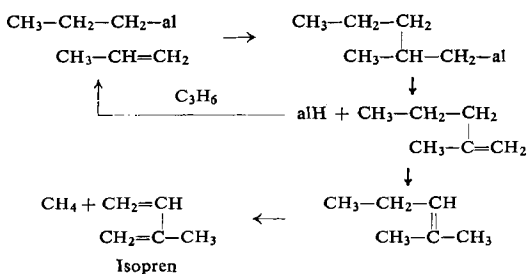


Abb. 8. Gang der Arbeiten in Mülheim, Teil I.

Hier tritt die metallorganische Synthese als Teilreaktion einer klar durchschaubaren homogenen Zwischenreaktionskatalyse auf: Nach einer gewissen Zahl von Additionsschritten zerfällt das Zwischenprodukt in Hydrid und Olefin, worauf nach Addition von Äthylen an das Hydrid das Spiel von neuem beginnt.



Der primitivsten Form einer solchen Reaktion begegneten wir beim Propylen, bei dem die homogene Katalyse ohne zusätzliches Kettenwachstum fast ausschließlich zu einem wohldefinierten Dimeren führt [18] (Abb. 8 Feld 19).

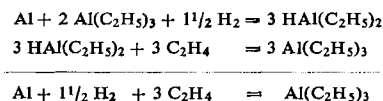


Die Reaktion ist seit kurzem auch für die Hochmolekularchemie wichtig geworden, weil die Crackung des Isohexens nach vorheriger Verschiebung der Doppelbindung neben Methan Isopren (Abb. 8, Feld 20) liefert [19].

[18] K. Ziegler, Angew. Chem. 64, 323, 326 (1952).

[19] V. F. Anhorn et al., Chem. Engng. Progress 57, Nr. 5, 43 (1961).

fin, die wir etwa gleichzeitig mit dem neuen Polyäthylen-Prozeß fanden. Aluminiumhydrid, von dem aus die Aluminiumtrialkyle sehr leicht durch Addition von Olefinen zugänglich sind, kann nicht direkt aus dem Metall und Wasserstoff hergestellt werden. In bereits fertigen Aluminiumtrialkylen aber löst sich Aluminium mit Wasserstoff zu Dialkyl-aluminiumhydriden auf, die mit Äthylen das $1\frac{1}{2}$ -fache der ursprünglichen Menge an



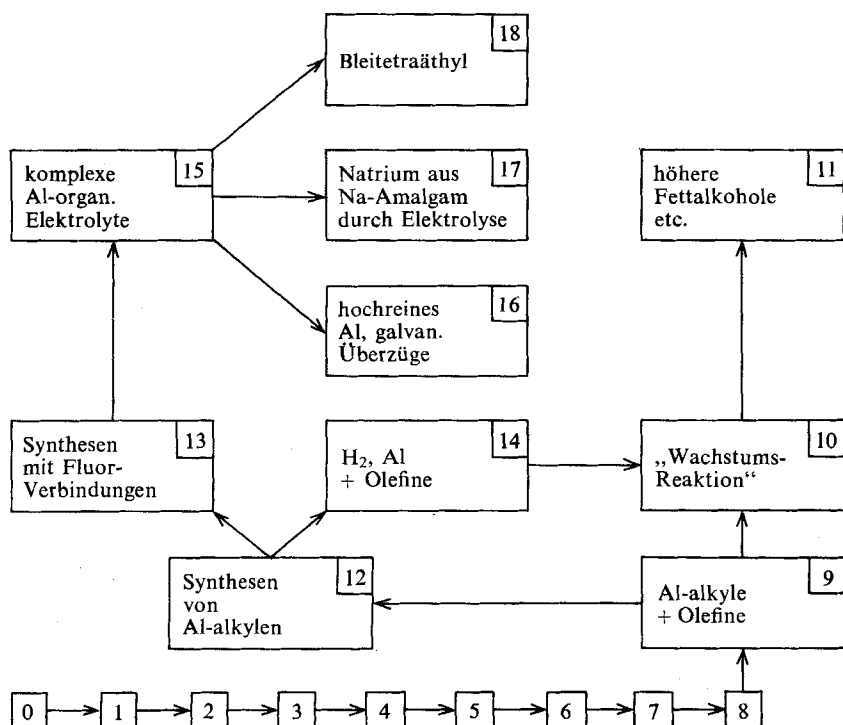
Aluminiumtriäthyl liefern, wodurch leicht beliebige Mengen des Aluminiumtrialkyls hergestellt werden können [20] (Abb. 9, Felder 12, 14).

In Abbildung 1 und 2 sind die Stellen industrieller Produktion von Aluminiumalkylen und ihrer Anwendung im niedermolekularen Bereich blau markiert. Dieser Zweig der von Mülheim aus angestoßenen Industrien ist gleichfalls, wenn auch langsamer als der hochmolekulare, in stetiger Entwicklung begriffen.

Bis zum Jahre 1952 hatten wir die „Aufbaureaktion“ vom Aluminiumtriäthyl her sehr häufig ausgeführt und glaubten sie genau zu kennen. Als ich sie jetzt zusammen mit E. Holzkamp [21] auf das Aluminiumpropyl übertrug, blieb zu unserer großen Überraschung der Aufbau völlig aus. Es bildeten sich vielmehr Propylen – aus dem Aluminiumpropyl – Aluminiumtriäthyl und α -Butylen. Auch vom Aluminiumtriäthyl her lieferte unsere Reaktion jetzt nur noch Butylen.

[20] K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 1 (1960).

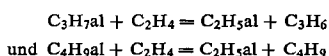
[21] K. Ziegler et al., Liebigs Ann. Chem. 629, 121, 135 (1960).



A 390.9

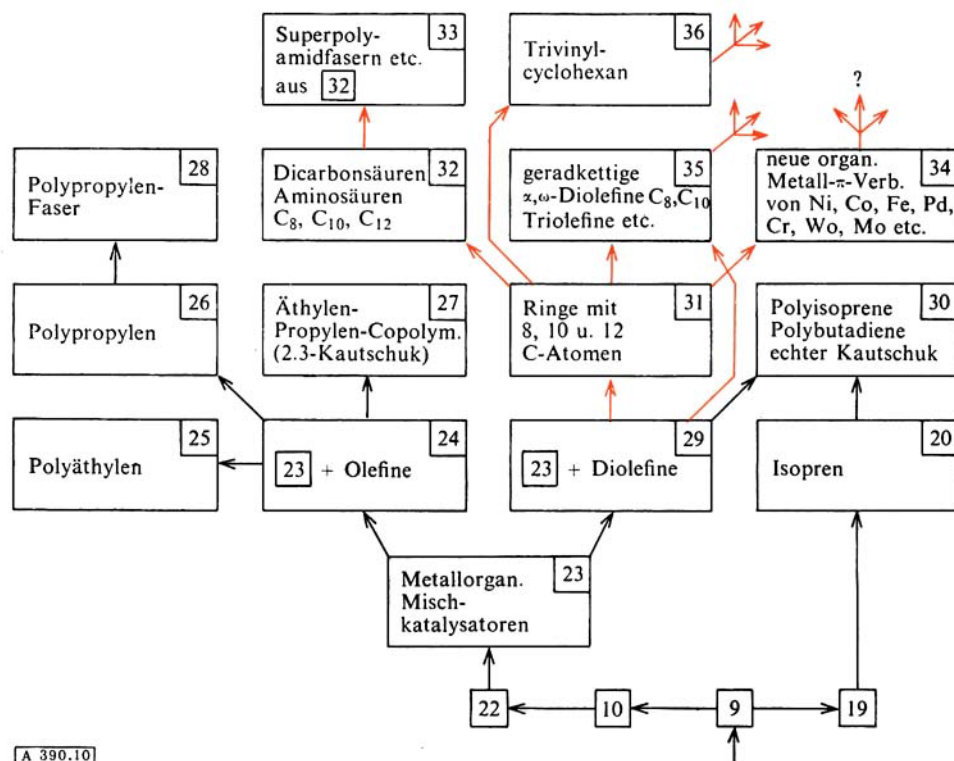
Abb. 9. Gang der Arbeiten in Mülheim, Teil II. Das Schema schließt mit Feld 9 an Abb. 8 an.

Die Erklärung lag auf der Hand: Es mußte ein Spurenkatalysator in diese Versuchsreihe hineingeraten sein, der die Verdrängungsreaktionen



ungemein stark beschleunigte. Unter solchen Umständen mußte das Alkyl am Aluminium schon nach dem ersten Wachstumsschritt sofort als Butylen abgedrängt

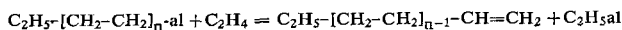
werden. Als Störenfried ermittelten wir schließlich eine winzige Spur metallischen Nickels [2] (Abb. 8, Feld 22). So wurde unsere Aufmerksamkeit wieder auf das Problem gelenkt, mit Metallalkylen, hier insbesondere Aluminiumalkylen, auch das Äthylen, ähnlich wie es uns schon Jahre früher beim Butadien und Styrol gelungen war, zu einem echten Makromolekül zu polymerisieren. Unsere Aufbaureaktion mußte ja zu einem wirklichen Polyäthylen führen, wenn es gelang, dem Aluminium-



A 390.10

Abb. 10. Gang der Arbeiten in Mülheim, Teil III. Das Schema schließt mit Feld 23 an Abb. 8 an. Rote Pfeile: Arbeiten von Günther Wilke.

triäthyl mindestens etwa 1000 Äthylene anzugliedern. Dazu wären bei unserer Reaktion nur 100–200 atm Druck statt bisher 1000–2000 atm nötig gewesen. Wir hatten jedoch in passend angesetzten Versuchen immer nur wachsartige Produkte erhalten, weil die Kette am Aluminium vorzeitig – offenbar durch eine Verdrängung – als Olefin abgespalten worden war unter Rückbildung von Äthyl am Aluminium, ein Vorgang, der dem Hochmolekularfachmann als eine „Übertragungsreaktion“ bekannt ist:



Sofern, was wir jetzt vermuten durften, etwa auch hier Spurenkatalysatoren der Verdrängung wirksam gewesen waren, bestand Aussicht, daß ein völlig „aseptisches“ Arbeiten doch noch zu einem echten Polyäthylen würde führen können. Um die Voraussetzung für eine „Asepsis“ zu schaffen, begannen wir Mitte 1953 systematisch nach Stoffen zu suchen, die etwa ähnlich wie Nickel wirken. Wir fanden stattdessen die polymerisationsaktiven metallorganischen Mischkatalysatoren und insbesondere die Niederdruckpolymerisation des Äthylens, und damit bin ich wieder an meinem Ausgangspunkt angelangt (Abb. 8, Feld 23).

Abbildung 10 zeigt nochmals im Schema, was sich alles aus den metallorganischen Mischkatalysatoren ent-

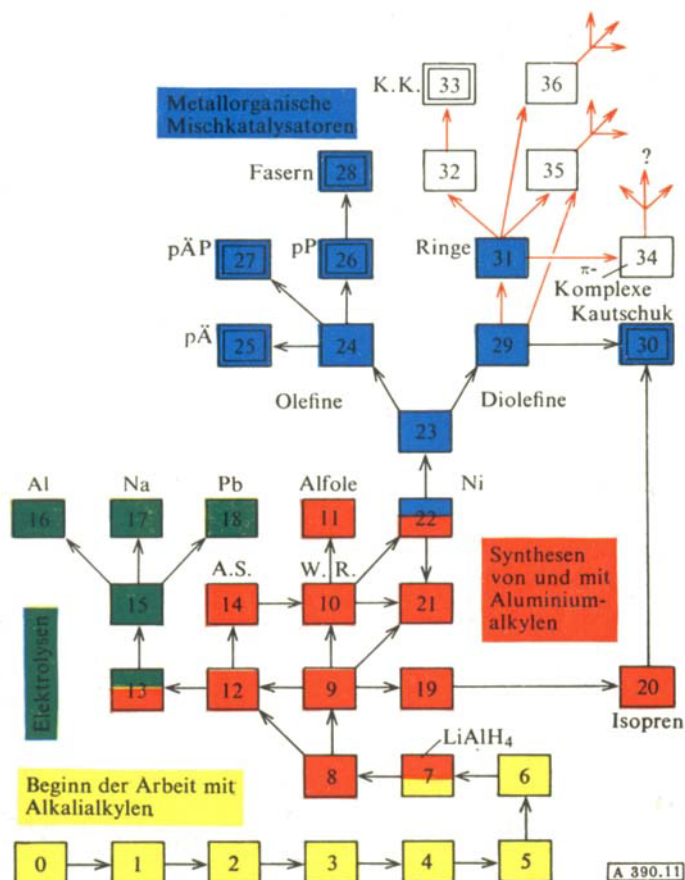


Abb. 11. Gesamtübersicht der Arbeiten in Mülheim (1948–1963).

A.S. = Aluminiumäthyl-Synthesen
pÄP = Äthylen-Propylen-Copolymere
pP = Polypropylen
W.R. = Wachstumsreaktion
K.K. = Kondensationskunststoffe
Doppelt umrandete Felder = Hochpolymere
Rote Pfeile. Arbeiten von Günther Wilke.

wickelt hat. Das Isopren ist dabei doppelt mit unseren Arbeiten verknüpft: über die vorhin genannte Synthese und die Polymerisation.

Schließlich mag Abbildung 11 nochmals die Entwicklung des Ganzen zeigen. Sie läßt in den zweifarbigen Feldern die wichtigen Übergänge (vom Li zum Al, von den Al-äthylen zu den Mischkatalysatoren) erkennen und auch noch einen dritten Übergang zu einem elektrochemischen Seitenast, auf den ich hier nicht eingehen kann.

Die großen und auch für einen Laien sichtbaren Auswirkungen der metallorganischen Mischkatalysatoren haben bedingt, daß mich heute viele für einen „makromolekularen Chemiker“, ja einen Kunststoff-Fachmann halten. Ich habe meine Arbeiten auf diesem Gebiet mit Absicht in den tatsächlich viel breiteren Rahmen hineingestellt, um zu zeigen, daß ich das erste nur am Rande und das zweite gar nicht bin. Ich habe mich vielmehr stets als reiner Chemiker gefühlt. Vielleicht ist gerade deshalb der Anstoß so nachhaltig gewesen. Die neuen Erkenntnisse sind ja nicht von der makromolekularen Chemie her gekommen, sondern die Metallalkyle sind in die Chemie der Hochmolekularen eingedrungen und haben diese wirksam befruchtet. Für den Weg von jenen ersten Anfängen vor 40 Jahren bis zum heutigen Tag ist es kennzeichnend gewesen, daß ich niemals primär von einem etwa vorgegebenen Problem ausgegangen bin. Die ganze Arbeit hat sich aus einem im Irrationalen liegenden Anfang in einer lückenlosen Kausalkette von Beobachtung, Deutung des Gefundenen, Überprüfung der Deutung durch neue Experimente, neuen Beobachtungen usw. ganz von selbst entwickelt. Mein Weg gleich einer Wanderung durch ein neues Land, bei der sich immer wieder interessante Ausblicke boten, bei der man auch häufig ein Stück des zu gehenden Weges übersehen konnte, bei der man aber doch nie wußte, wohin die Reise eigentlich ging. Ich habe jahrzehntelang nicht im entferntesten daran gedacht, daß auch technische Erfolge an meinem Wege liegen würden.

Zweimal schien der Weg ernstlich verbaut. Das erste Mal, ehe dann der Übergang vom Lithiumhydrid zum Lithium-aluminium-hydrid, von den Lithium- zu den Aluminium-Verbindungen gelang. Das zweite Mal, als unsere „Aufbaureaktion“ in zunächst ganz rätselhafter Weise plötzlich nicht mehr gehen wollte. In beiden Fällen hätte ein Kapitulieren vor den Schwierigkeiten unzweifelhaft den roten Faden der Kontinuität zerschnitten, der heute klar zurückzuverfolgen ist.

Es hätte aber leicht auch noch eine sehr viel gefährlichere Klippe geben können. Um sie verständlich zu machen, muß ich auf die Paradoxie eingehen, daß die Arbeiten, über die ich berichtet habe, in ihrer entscheidenden Schlußphase in einem Institut für „Kohlenforschung“ entstanden sind.

Bei der Berufung an das Kohlenforschungsinstitut 1943 störte mich die Zweckbestimmung im Namen. Ich vermutete, ich würde mich auf die Bearbeitung vorgegebener Probleme der angewandten Chemie umstellen müssen. Da es an der Ruhr von der Kokerei her Äthylen gab, hätte z. B. die Suche nach einem neuen Polyäthylen-Verfahren durchaus ein solches Problem sein können.

Ich weiß aber heute ganz sicher und habe es damals gehäht, daß der Versuch eines Anfangs in Mülheim mit dem Streben nach einem gesetzten Ziel die Quellen meiner schöpferischen Tätigkeit verschüttet hätte. In der Tat: Ein Aufgeben der Beschäftigung mit den metallorganischen Verbindungen zu Gunsten anderer, „handfesterer“ Probleme der Kohlenchemie – viele Kollegen meinten damals, das wäre die selbstverständliche Konsequenz meines Übergangs nach Mülheim – hätte den Faden abgeschnitten, den ich unsichtbar schon in der Hand hielt und der mich sicher zu den dann auch für die Industrie an der Ruhr wichtigen Resultaten geführt hat.

Ich habe mir damals für meinen Übergang nach Mülheim ausbedungen, ich müsse völlige Freiheit der Betätigung im Gesamtgebiet der Chemie der Kohlenstoffverbindungen haben ohne Rücksicht darauf, ob dabei irgendwelche direkten Beziehungen zur Kohle erkennbar wären oder nicht. Daß man hierauf einging, ent-

sprach den Prinzipien der damaligen Kaiser-Wilhelm-, heutigen Max-Planck-Gesellschaft, der mein Institut angehört. Auf Seiten des deutschen Kohlenbergbaus, der mein Institut trug, war es ein Akt großer Weitsicht, der die Voraussetzungen geschaffen hat für alles, was sich dann ereignete, und insbesondere auch dafür, daß mein Institut jetzt mit mir so sehr ausgezeichnet worden ist.

Das Institut aber – was ist es in seiner entscheidenden geistigen Substanz anderes als die Gesamtheit der darin tätigen Menschen. Ich habe diesen Vortrag begonnen mit einem Dank an alle die vielen mir wenig oder gar nicht Bekannten in der Welt, die aus unseren Anfängen große Industrien haben werden lassen. Ich will ihn beenden mit meinem sehr herzlichen Dank an die vielen mir sehr wohl bekannten Angehörigen meines Instituts, die mir in all den Jahren treu zur Seite standen und mit Anteil haben an dem Preis, der mich getroffen hat.

Eingegangen am 2. Januar 1964 [A 390]

Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen

Nobel-Vortrag am 12. Dezember 1963 [*]

VON PROF. DR. GIULIO NATTA

ISTITUTO DI CHIMICA INDUSTRIALE DEL POLITECNICO, MILANO (ITALIEN)

I. Einleitung

Die makromolekulare Chemie ist eine relativ junge Wissenschaft. Obwohl natürliche und synthetische makromolekulare Substanzen schon lange bekannt waren, gab erst *Hermann Staudinger* zwischen 1920 und 1930 unserem Wissen über die chemische Struktur verschiedener makromolekularer Substanzen eine wissenschaftliche Basis [1].

Als Folge der Staudingerschen Entdeckungen und Hypothesen hat die makromolekulare Chemie seither erhebliche Fortschritte gemacht. Zahlreiche synthetische makromolekulare Verbindungen wurden durch Polymerisation oder Polykondensation dargestellt. Man fand Methoden zur Bestimmung und Regulierung des Molekulargewichts und der Molekulargewichtsverteilung. Man versuchte, die Beziehungen zwischen Struktur, chemischer Regelmäßigkeit und Molekulargewicht einerseits und den physikalischen und technologischen Eigenschaften andererseits aufzuklären. Sehr viel schwie-

riger war es, Makromoleküle mit sowohl chemisch als auch sterisch regelmäßiger Struktur zu erhalten.

Als erster Erfolg auf diesem Gebiet, der auch ein gewisses Interesse im Zusammenhang mit Elastomeren erweckte, ist die Herstellung eines Polybutadiens mit relativ hohem Gehalt an trans-1,4-Monomereinheiten in Gegenwart heterogener Katalysatoren zu nennen [2].

Eine grundlegende Entwicklung dieses Gebiets wurde durch die kürzliche Entdeckung der stereospezifischen Polymerisationen ermöglicht. Sie führten zur Synthese sterisch regelmäßiger Polymerer wie auch zur Herstellung neuer Klassen kristalliner Polymerer.

Ehe ich mich den stereospezifischen Polymerisationen und ihren weiteren Entwicklungen zuwende, möchte ich kurz über die besonderen Voraussetzungen berichten, die es mir und meiner Schule ermöglichten, rasch schlüssige Resultate über die Genese und Struktur neuer Klassen von Makromolekülen zu erhalten. Ich möchte ferner die wesentlichsten Stadien bei der Synthese und Charakterisierung der ersten sterisch regelmäßigen Polymeren aus α -Olefinen beschreiben.

[*] © 1964 The Nobel Foundation. – Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und der Nobel-Stiftung, Stockholm, ermöglicht es uns, diesen Nobel-Vortrag, der erst später in den Veröffentlichungen der Nobel-Stiftung erscheinen wird, schon jetzt zu drucken.

[1] *H. Staudinger*: Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Springer, Berlin 1932.

[2] *A. A. Morton, E. E. Magat u. R. L. Letsinger*, J. Amer. chem. Soc. 69, 950 (1947).