

Tabelle 2. Molekulargewichtsregelung durch Wahl der Temperatur bei der Ethylen-Polymerisation mit Tri(cyclopentadienyl)zirconium-Aluminiumverbindungen.

Polyethylen-Ausbeute [g/Liter]	Zeit [h]	Temp. [°C]	Zirconium-Konzentration [mol/Liter]	Relative Molekülmasse (viskosimetrisch)
81	64	50	$2.2 \cdot 10^{-3}$	1500000
45	48	60	$2.2 \cdot 10^{-3}$	363000
45	64	70	$2.2 \cdot 10^{-3}$	225000
90	88	80	$2.2 \cdot 10^{-3}$	40000
80	64	90	$2.2 \cdot 10^{-3}$	Öle und Wachse [a]

[a] Vorwiegend α -Olefine der Summenformel $C_{2n}H_{4n}$ ($n = 2, 3, 4, \dots$).

Vermengt man die Lösung des Katalysators mit Polyethylen und zieht das Lösungsmittel ab, so findet nach Zutritt von Ethylen „Gasphasenpolymerisation“ statt (siehe Beispiel 2).

Spektroskopisch beobachten wir, daß durch Zugabe von Trimethylaluminium (optisch leer) zu Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitann(IV) (Abb. 1 a, Kurve A₁) in Abwesenheit von Ethylen das Spektrum – abgesehen von Verdünnungseffekten (Kurve A₂) – nicht verändert wird. Zugabe von mit Wasser behandeltem Trimethylaluminium in Abwesenheit von Ethylen führt zu einem langsamem Abbau der Ausgangsverbindung (Kurve A₃).

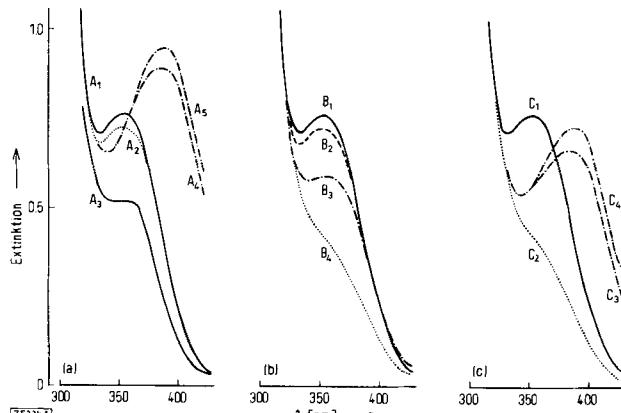


Abb. 1. UV-spektroskopische Aufnahmen (Gerät: Cary 14).

a) Kurve A₁: 1.5 mmol $Cp_2Ti(CH_3)_2$ /Liter Toluol. Kurve A₂: A₁ + 14.4 mmol $Al(CH_3)_3$ /Liter Toluol. Kurve A₃: A₁ + mit H_2O behandeltes $Al(CH_3)_3$ (14.4 mmol/Liter). Aufnahme nach 25 min. Kurve A₄: A₃ in Gegenwart von Ethylen. Aufnahme nach 5 min. Kurve A₅: A₄, Aufnahme nach 25 min.
 b) Kurve B₁: 1.5 mmol $Cp_2Ti(CH_3)_2$ /Liter Toluol (= Kurve A₁). Kurve B₂: B₁ + Sättigung mit Propylen. Kurve B₃: B₂ + mit H_2O behandeltes $Al(CH_3)_3$ (14.4 mmol/Liter). Kurve B₄: B₃ nach 5 min.
 c) Kurve C₁: 1.5 mmol $Cp_2Ti(CH_3)_2$ /Liter Toluol (= Kurve A₁). Kurve C₂: C₁ + mit H_2O behandeltes $Al(CH_3)_3$ (14.4 mmol/Liter) + Sättigung mit Propylen. Aufnahme nach 5 min (= Kurve B₄). Kurve C₃: C₂, Propylen abgezogen und Ethylen aufgepreßt. Aufnahme nach 7 min. Kurve C₄: C₃, Aufnahme nach 16 min.

Geschieht die Zugabe dagegen in Anwesenheit von Ethylen, so entsteht im Verlauf einiger Minuten eine langwelliger absorbierende Spezies mit einem Bandenmaximum bei 390 nm (Kurven A₄ und A₅). Die Bildungsgeschwindigkeit der durch $\lambda_{max} = 390$ nm charakterisierten Verbindung hängt stark von der Konzentration der Reaktionspartner ab.

Gibt man das mit Wasser vorbehandelte Trimethylaluminium in Gegenwart von Propylen zu (Abb. 1 b), so wird ein Abbau der Ausgangsverbindung beobachtet. Polypropylen haben wir nicht gefunden. Abziehen und Verdrängung des Propylebens durch Ethylen läßt das Maximum bei 390 nm entstehen und führt zur Polymerisation des Ethylebens. Die Bande bei 390 nm bildet sich also nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von halogenfreier Bis(cyclopentadienyl)titann(IV)-Verbindung, mit Wasser behandeltem Trialkylaluminium und Ethylen (Abb. 1 c).

Arbeitsvorschriften

Beispiel 1: Bei 12 °C wurden in einen stopfbuchsenlosen 1-Liter-Rührautoklaven nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 350 ml vorgereinigtem Toluol $4 \cdot 10^{-3}$ mol Trimethylaluminium und $2.3 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser gegeben. Anschließend wurden $3.7 \cdot 10^{-7}$ mol Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitann(IV) zugefügt und 8 bar Ethylen aufgepreßt. Nach 90 Minuten wurde die Reaktion abgebrochen, das Polyethylen abfiltriert und getrocknet. Ausbeute: 11.4 g. Aktivität: $1.11 \cdot 10^6$ mol Ethylen pro mol Ti-Verbindung und 1.5 Std. (= 644000 g Polyethylen/g Titan und 1.5 Std. = 430000 g Polyethylen/g Titan und Stunde).

Beispiel 2: In einen stopfbuchsenlosen 1-Liter-Rührautoklaven wurden nach sorgfältigem Evakuieren und Ausheizen zu 2 g gerührtem Polyethylen (MG = 200000) bei 21 °C Wandtemperatur $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitann(IV) in 1 ml Toluol, $5.2 \cdot 10^{-3}$ mol Trimethylaluminium in 5 ml Toluol und $2.6 \cdot 10^{-3}$ mol Wasser gegeben. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurden 8 bar Ethylen aufgepreßt. Der Ethylen-Druck, der während der Polymerisation bis auf 4 bar sank, wurde von Zeit zu Zeit wieder auf 8 bar erhöht. Die Geschwindigkeit der Ethylenaufnahme sank innerhalb der ersten Stunden auf einen offenbar diffusionsbestimmten Wert (etwa die Hälfte des Anfangswertes) und blieb dann konstant. Da ein Rühren nicht mehr möglich war, wurde die Reaktion nach 48 Stunden abgebrochen. Es hatten sich 49 g Polyethylen gebildet. Viskositätsmetrisch wurde eine relative Molekülmasse von etwa $4 \cdot 10^6$ bestimmt.

Eingegangen am 22. Juli 1976 [Z 522b]

CAS-Registry-Nummern:
 $Cp_2Ti(CH_3)_2$: 1271-66-5 / $Al(CH_3)_3$: 75-24-1 / Polyethylen: 9002-88-4 / Ethylen: 74-85-1.

- [1] D. S. Breslow u. N. R. Newburg, J. Am. Chem. Soc. 81, 81 (1959); W. P. Long, ibid. 81, 5312 (1959); F. Patat u. H. Sinn, Angew. Chem. 70, 496 (1958); G. Henrici-Olivé u. S. Olivé, Angew. Chem. 83, 121 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 105 (1971); K. Meyer u. K. H. Reichert, Angew. Makromol. Chem. 12, 175 (1970).
- [2] H. Sinn u. E. Kolk, J. Organomet. Chem. 6, 373 (1966).
- [3] W. P. Long u. D. S. Breslow, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 463; K. H. Reichert u. K. R. Meyer, Makromol. Chem. 169, 163 (1973).
- [4] a) H. Sinn, Habilitationsschrift, Technische Hochschule München 1962; b) R. Mottweiler, Dissertation, Universität Hamburg 1975; c) J. Zeysing, Dissertation, Universität Hamburg 1975.
- [5] W. Kaminsky u. H. Sinn, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 424.
- [6] J. P. Kennedy, N. V. Desai u. S. Sivarappa, J. Am. Chem. Soc. 95, 6386 (1973).
- [7] E. Heins, H. Hinck, W. Kaminsky, G. Oppermann, P. Raulinat u. H. Sinn, Makromol. Chem. 134, 1 (1970).
- [8] P. Raulinat, unveröffentlichte Ergebnisse, Hamburg 1975 (DFG-Forschungsvorhaben Si 44/17).
- [9] Siehe [5], dort Verbindung 10a aus Schema 2.
- [10] G. B. Sakharskaja, N. N. Kornejew, A. F. Popov, K. J. Larikov u. A. T. Zhigachi, Zh. Obshch. Khim. 34, 3478 (1964).

Polarogramm und Reaktionen eines kurzlebigen Oxidationsproduktes des Carbonat-Ions

Von Michael Grätzel, Armin Henglein, Rainer Scheerer und Peter Toffel¹⁾

Polarographische Ströme freier Radikale lassen sich im 10^{-5} s-Bereich beobachten, wenn man die Radikale durch einen kurzen Puls energiereicher Strahlung in der Nähe einer Quecksilbertropfelektrode in einer Lösung erzeugt^[1, 2]. In Abhängig-

[*] Dr. M. Grätzel, Prof. Dr. A. Henglein, Dipl.-Chem. R. Scheerer, Dipl.-Chem. P. Toffel
 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, Bereich Strahlenchemie
 Glienicker Straße 100, D-1000 Berlin 39

keit vom Potential der Elektrode werden anodische oder kathodische Ströme registriert, die Aufschluß über das Redox-Verhalten des Radikals geben. Das Carbonat-Radikalanion CO_3^- entsteht bei der Bestrahlung einer 10^{-2} M wäßrigen Na_2CO_3 -Lösung, die mit N_2O gesättigt ist; die OH-Radikale aus der Radiolyse des Wassers oxidieren Carbonat sofort nach $\text{OH} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{1-}$.

Bei Potentialen $< 0.25 \text{ V}$ werden kathodische Ströme beobachtet, die wegen des elektrochemischen Verbrauchs des Radikals nach



rasch abklingen (Abb. 1, rechts unten). In der Lösung erreicht CO_3^- eine Lebensdauer von mehr als 1 ms, wie aus dem Abklingen seiner Absorption bei 600 nm zu erkennen war. Bei positivem Elektrodenpotential werden anodische Ströme beobachtet. Das 40 μs nach seiner Erzeugung gemessene Polarogramm von CO_3^- in Abbildung 1 zeigt, daß der Übergang von der Reduktion nach Gleichung (1) zur Oxidation nach Gleichung (2)



innerhalb eines relativ engen Potentialbereichs stattfindet. Nach der Theorie der Polarographie freier Radikale^[2] weist dies darauf hin, daß das Standard-Redoxpotential des Systems $\text{CO}_3^-/\text{CO}_3^{1-}$ positiver als das des Systems $\text{CO}_3/\text{CO}_3^-$ ist.

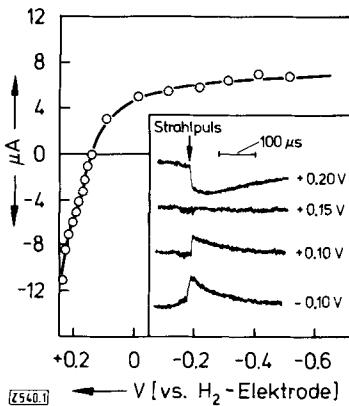
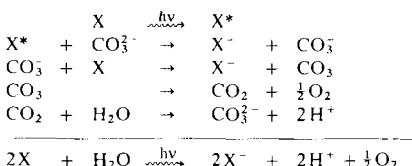


Abb. 1. Polarogramm des CO_3^- -Radikals; kathodische Ströme positiv, anodische Ströme negativ. Rechts unten: Strom-Zeit-Kurven bei verschiedenen Potentialen an der Elektrode (Potentiale gegen Standard-Wasserstoffelektrode).

CO_3^- vermag vielen Substanzen, deren Redoxpotential kleiner als 1.0 V ist, ein Elektron zu entziehen. Andererseits konnte auch schon eine Elektronenübertragung von CO_3^- auf Durochinon nachgewiesen werden^[4]; Durochinon hat ein Standard-Redoxpotential für Einelektronenübertragung von -0.235 V ^[5]. Das bei dieser Reaktion gebildete Kohlenstofftrioxid, CO_3 , zerfällt in Kohlendioxid und Sauerstoff.

Die Fähigkeit von CO_3^- , sowohl Donor als auch Acceptor eines Elektrons sein zu können, erscheint von besonderem Interesse für die lichtinduzierte, carbonatkatalysierte Zersetzung des Wassers unter Bildung von Sauerstoff. Wie kürzlich gezeigt worden ist, oxidieren Tripletzustände mancher Chinone und Nitroverbindungen CO_3^{2-} zu CO_3^- ^[4, 6]. Aufgrund dieser Befunde läßt sich nun ein Reaktionszyklus für eine photoelektrochemische Halbzelle zur O_2 -Erzeugung angeben:



Der Sauerstoff stammt hierbei zunächst aus dem Carbonat, das im Wasser gelöst ist, wie dies auch für das photosynthetische System postuliert wurde^[7].

Ein gegangen am 24. Juni 1976 [Z 540]

CAS-Registry-Nummern:
 CO_3^- : 3812-32-6 / CO_3 : 16518-46-0.

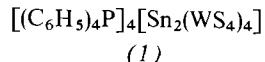
- [1] J. Lille, G. Beck u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 458 (1971).
- [2] A. Henglein, Ber. HMI-B 148 Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH, 1974; Electroanal. Chem. 9 (1976).
- [3] J. L. Weeks u. J. Rabani, J. Phys. Chem. 70, 2100 (1966).
- [4] M. Grätzel u. R. Scheerer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [5] D. Meisel u. G. Czapski, J. Phys. Chem. 79, 1503 (1975).
- [6] M. Grätzel, A. Henglein u. R. Scheerer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [7] H. Metzner, J. Theor. Biol. 51, 201 (1975); H. Metzner, K. Fischer u. G. Lupp, Photosynthetica 9, 327 (1975).

Dimeres Bis(tetrathiowolframatostannat, eine neuartige Koordinationsverbindung mit nicht äquivalenten und dreizähnigen Liganden WS_4^{2-}

Von Achim Müller, Irene Paulat-Böschen, Bernt Krebs und Horst Dornfeld^[*]

Mehrkerkomplexe mit Metall-Schwefel-Metall-Bindungen weisen häufig strukturreichere Aspekte auf^[1].

Es ist uns jetzt gelungen, durch Zusammengabe von $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2\text{WS}_4$ die orangefarbene Verbindung (1) darzustellen und durch Elementar- und Röntgenstrukturanalyse sowie durch Messung des Schwingungsspektrums zu charakterisieren. (1) weist Strukturdetails auf, die bisher nicht bekannt waren.



(1) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ mit den Gitterparametern $a = 14.642(3) \text{ Å}$; $b = 14.240(3) \text{ Å}$; $c = 12.895(9) \text{ Å}$; $\alpha = 94.79(4)^\circ$; $\beta = 99.28(4)^\circ$; $\gamma = 106.08(2)^\circ$; $V = 2526.3 \text{ Å}^3$; $Z = 1$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]_2[\text{Sn}(\text{WS}_4)_2]$. Zur Strukturbestimmung wurden die Intensitäten von 6470 nicht äquivalenten Reflexen (Datensatz bis $\sin \theta/\lambda = 0.528 \text{ Å}^{-1}$) mit einem Syntex-P 2₁-Vierkreisdiffraktometer gemessen. Die Struktur konnte mit Patterson- und Fouriermethoden bestimmt und bis zu einem R-Wert von 6.8 % verfeinert werden (W-, Sn-, S- und P-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren; C-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren).

Abb. 1 zeigt den Aufbau des Komplexes $[\text{Sn}_2(\text{WS}_4)_4]^{4-}$. Das Anion enthält formal zwei zentrale, über eine gemeinsame Kante verknüpfte SnS_6 -Oktaeder, die mit den vier nicht äquivalenten WS_4^- -Tetraedern über gemeinsame Kanten verbunden sind. Bemerkenswert ist die Art der Koordination der Liganden. Zwei der WS_4^- -Ionen verhalten sich als zweizähnige Liganden zum Sn und besitzen zwei freie S-Atome. Die beiden anderen WS_4^- -Ionen koordinieren als dreizähnige Liganden und haben nur ein freies S-Atom. Bei den dreizähnigen WS_4^- -Liganden tritt ein Schwefelatom dreibindig auf. Im wesentlichen bedingt durch den stereochemischen Einfluß des freien Elektronenpaares am Sn^{II} sind die SnS_6 -Oktaeder stark verzerrt.

Die von W ausgehenden Bindungen haben folgende Längen: zu den freien S-Atomen 2.148(7) bis 2.168(7) Å , zu den zweibin-

[*] Prof. Dr. A. Müller [*], Dipl.-Chem. H. Dornfeld
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität
 Postfach 500500, D-4600 Dortmund 50
 Prof. Dr. B. Krebs, Dr. I. Paulat-Böschen
 Fakultät für Chemie der Universität
 Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld

[+] Korrespondenzautor.