

50 Jahre Ziegler-Katalysatoren

50 Jahre Ziegler-Katalysatoren: Werdegang und Folgen einer Erfindung**

Günther Wilke*

Stichwörter:

Biographien · Polymerisationen ·

Wissenschaftsgeschichte ·

Ziegler, Karl · Ziegler-Katalysatoren

Am 26. Oktober 1953 lief im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr ein Experiment, dessen Ergebnis die Basis eines Patentes mit der Priorität vom 18. November 1953 werden sollte, eines Patentes, das eine Revolution in der chemischen Industrie bewirkte und sehr bald weltweit starke Impulse für die Grundlagenforschung gab. Die Erfinder waren Karl Ziegler, Heinz Breil, Erhard Holzkamp und Heinz Martin. Der Titel des Deutschen Patentes lautete „Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen“ (Abbildung 1).^[1]

Jetzt, ein halbes Jahrhundert danach, erscheint es lohnend, im Blick zurück die Entwicklung, die zur Verleihung eines Nobelpreises^[2] und zu einem großen wirtschaftlichen Erfolg für das Mülheimer Institut führte, zu rekapitulieren, zumal die Geschichte ein Lehrstück für die aktuelle politische Diskussion über Förderung der Grundlagenforschung und Innovationen für die Industrie abzugeben vermag.

In der Biographie von Karl Ziegler fällt auf, dass die dritten Jahre in einer Reihe von Dezennien in gewissem Sinne Marksteine seiner Entwicklung bilden. Im Jahr 1923 habilitierte er sich in Marburg unter der Ägide seines Doktorvaters Karl von Auwers. 1933 er-

schien die erste Arbeit über „Vielgliedrige Ringsysteme“, die die Grundlagen des später so benannten Ruggli-Ziegler-schen Verdünnungsprinzips aufzeigte.^[3] 1943 übernahm Karl Ziegler die Leitung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr als Nachfolger von Franz Fischer. 1953 entstanden die „Mülheimer Mischkatalysatoren“, die später in einem Patent von Giulio Natta als „Ziegler-Katalysatoren“ bezeichnet wurden, eine Bezeichnung, die heute allgemein gültig ist. Die Verleihung des Nobelpreises

1963 darf sicher als Höhepunkt in der akademischen Laufbahn Karl Zieglers angesehen werden. Vier Monate vor der Vollendung des 75. Lebensjahres starb Karl Ziegler am 11. August 1973 in Mülheim.

Die wissenschaftlichen Arbeiten von 1923 bis 1949

Will man die Geschichte der Entdeckung der „Metallorganischen Mischkatalysatoren“ erzählen – ich nenne an



Abbildung 1. Faksimile der 1. Seite des DBP 973 626.

[*] Prof. Dr. G. Wilke

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an
der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+ 49) 208-389-9761
E-mail: guenther.wilke@t-online.de

[**] Der Nobel-Vortrag von Karl Ziegler hatte den Titel „Folgen und Werdegang einer Erfindung“.^[2]

dieser Stelle bewusst noch einmal den zuerst von Karl Ziegler eingeführten Begriff –, ist die Frage zu stellen, welche Problemstellungen Karl Ziegler in die metallorganische Chemie führten. Die Antwort findet sich in einer Arbeit aus dem Jahr seiner Habilitation, 1923, in der er „Über Alkalimetall als Reagens auf abgeschwächte Valenzen in organischen Verbindungen“^[4] berichtet.

In Untersuchungen über Tetraarylallyl-Radikale, die sich mit Alkalimetall abfangen lassen, fand man, dass sich bestimmte Ether sehr leicht durch Alkalimetalle, insbesondere mit Natrium/Kalium-Legierung, spalten lassen, wobei neben Alkoholaten alkaliorganische Verbindungen entstehen, die demnach sowohl durch Etherspaltung als auch beim Abfangen der freien Radikale zu erhalten sind. Die Tetraaryllallyl-Radikale wurden zum Ausgangspunkt einer langen Reihe von Veröffentlichungen unter dem Serientitel: „Zur Kenntnis des ‚dreiwertigen‘ Kohlenstoffs.“ Nicht weniger als 24 Mitteilungen erschienen bis 1950 über diese Arbeiten, die zu den faszinierendsten Zieglerschen Publikationen zu zählen sind und ihm die Charakterisierung als einer der ersten „physical organic chemists“ eintrugen, da er bereits Ende der zwanziger Jahre physikalisch-chemische Messmethoden bei seinen organisch-chemischen Untersuchungen einsetzte, Kinetiken bestimmte und Dissoziations- und Aktivierungsenergien ermittelte, und dies zu einem Zeitpunkt, als die Organiker von diesen Möglichkeiten noch kaum eine Ahnung hatten. In einer Fußnote der ersten Arbeit^[4] heißt es: „Einen kurzen Überblick über diese interessante Körpergruppe habe ich am 21. April 1923 auf der ‚Tagung der Dozenten der Südwest-deutschen Hochschulen‘ zu Heidelberg gegeben“. Drei Jahre später holte Karl Freudenberg den jungen Dozenten nach Heidelberg (Abbildung 2).

Im Rahmen der Radikalarbeiten entstanden die alkaliorganischen Verbindungen zunächst als Nebenprodukte, doch bald erkannte man, dass die hohe Reaktivität dieser Verbindungs-klasse ganz neuartige Synthesemöglichkeiten eröffnete. Die Bearbeitung dieses Gebietes führte wiederum zu einer Publikationsserie unter dem Titel „Unter-



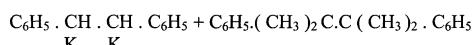
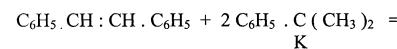
Abbildung 2. Die Professoren und Dozenten des Heidelberger Chemischen Instituts im Januar 1928: Max Trautz, Ernst Müller, Hans Kautsky, Karl Freudenberg, Walter Hieber, Hausorth (als Gast), Robert Stollé und Karl Ziegler.

suchungen über alkaliorganische Verbindungen“ mit insgesamt 18 Arbeiten, die ebenfalls bis in das Jahr 1950 reichten.

Vorläufig jedoch konzentrierten sich die Arbeiten auf neue Synthesewege für die den Tetraaryllallyl-Radikalen zugrunde liegenden Ethane, deren Dissoziation zu studieren war. Es zeigte sich, dass die im Zuge der Etherspaltung erhältlichen alkaliorganischen, bevorzugt kaliumorganischen Verbindungen bei der Umsetzung mit Tetramethylethylenbromid sehr glatt die jeweiligen Ethane liefern.^[5] In diesem Zusammenhang^[6] taucht auch das durch Etherspaltung herstellbare 2-Phenylisopropylkalium(2) auf, eine in Ether leicht lösliche, tiefrote Verbindung, deren Studium sehr bald zu ganz grundlegenden Erkenntnissen führen sollte. An dieser Stelle ist anzumerken, dass es einiger Experimentierkunst bedurfte, diese hochreaktionsfähigen metallorganischen Verbindungen sicher zu handhaben. Lösungen von 2-Phenylisopropylkalium in Ether erwiesen sich als außerordentlich empfindliche Testreagentien auf Verunreinigungen z. B. in Gasen wie Ethylen, denn Wasser oder Sauerstoff z. B. entfärben die zunächst tiefroten Lösungen augenblicklich.

In einer vorläufigen Mitteilung beschreiben Karl Ziegler und Kurt Bähr die Addition des 2-Phenylisopropylkaliums an Stilben.^[7] Einleitend heißt es:

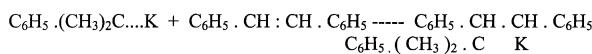
„Die polymerisierende Wirkung der Alkalimetalle auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist seit langem bekannt. ... Der Mechanismus dieser eigentümlichen Wirkung der Alkalimetalle war bisher völlig dunkel. ... Bei Versuchen, die ursprünglich in ganz anderer Absicht unternommen waren, fanden wir zufällig eine Reaktion, der höchstwahrscheinlich beim Zustandekommen der geschilderten Polymerisationen eine ganz wesentliche Bedeutung zukommt: Alkalimetallalkyle vermögen sich an konjugierte oder einem Benzolkern benachbarte Doppelbindungen zu addieren. ... Die Reaktion wurde entdeckt bei dem Versuch, Dikalium-diphenyläthan im Sinne der Gleichung:



durch doppelten Umsatz von Stilben mit 2-Phenylisopropylkalium zu gewinnen. Die Einwirkung der beiden Substanzen verlief nicht im gewünschten Sinne.“

Man beobachtete die Addition des 2-Phenylisopropylkaliums an das Stilben.

„Damit war das erste Beispiel für die bisher völlig unbekannte Addition einer metallorganischen Verbindung an eine C:C-Doppelbindung gefunden und es bedurfte nur noch einer Reihe orientierender Versuche, um zu zeigen, daß diese Reaktion offenbar einen recht weiten Umfang besitzt.“



Auf der Basis dieser grundlegenden Erkenntnis formulierte Karl Ziegler sogleich ein Schema für die Polymerisation des Butadiens, und zwar zu einem 1,2-Polybutadien.^[7] Die „weitere Bearbeitung dieser Anlagerungsreaktion“ wurde „in Aussicht gestellt.“

Die angeführten Zitate offenbaren die charakteristische Denk- und Arbeitsweise von Karl Ziegler – unmittelbar die allgemeine Bedeutung eines neuen, unvorhergesehenen Ergebnisses zu erkennen und dieses dann konsequent weiterzuverfolgen. „Im Verfolg dieses Programms haben wir jetzt in größerem Umfange die Reaktionsmöglichkeiten zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkalialkylen studiert und berichten darüber im folgenden.“ Seit der vorläufigen Mitteilung und dem Einreichen einer dreiteiligen, umfangreichen Publikation zum Thema „Reaktionen zwischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Alkali-metallalkylen“ vergingen nur 1½ Jahre. „Der Reaktionsfähigkeit der Alkaliverbindungen haftet vielmehr etwas Launisches an, so dass wir Regeln, die unser gesamtes Versuchsmaterial umfassten, noch nicht aufstellen können.“^[8]

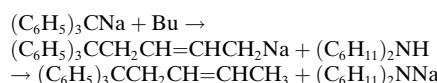
Die Einbeziehung der Lithiumalkyle in die Untersuchungen sollte die künftige Entwicklung maßgeblich beeinflussen. Noch mussten diese Verbindungen im Zuge einer Umsetzung von Lithiummetall mit Quecksilberalkylen hergestellt werden, eine nicht allzu befriedigende Methode. („Dieses denkwürdige Verfahren ist nicht gerade bequem.“) Dennoch konnten ganz wesentliche Erkenntnisse gewonnen werden. Schon ein Jahr später veröffentlichten Karl Ziegler und Herbert Colonius „Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle.“^[9] Sie konnten zeigen, dass Lithiumbutyl aus Butylchlorid und metallischem Lithium in Ausbeuten von 80 bis 100 % herstellbar ist, wenn man in Benzol

arbeitet und die Temperatur auf etwa 35 °C hält, ein Verfahren, das die Grundlage für eine Patentanmeldung lieferte, denn seine mögliche technische Verwertung erschien naheliegend. Versuche, das Lithiumbutyl zu destillieren, misslangen damals, denn bei höheren Temperaturen

kam es zu Zersetzung, eine Beobachtung, die Jahre später erneut aufgegriffen wurde und dann unerwartete Folgen zeigten sollte.

Den Spekulationen über die Polymerisation des Butadiens^[7] folgten ausführliche experimentelle Untersuchungen zum „Mechanismus der Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Alkalimetalle und Alkalialkyle.“^[10] „Diese Reaktionen liegen bekanntlich der Bildung der sog. ‚Natriumkautschukarten‘ zugrunde, von denen vor allem der Natriumbutadienkautschuk vorübergehend eine gewisse Beachtung in der Technik gefunden hat.“

Als wichtigste Ergebnisse sind zu nennen: In Etherlösung wird Butadien vom Butyllithium rasch polymerisiert. Unterbricht man die Reaktion sofort durch Zugabe von Wasser, so erhält man ungesättigte Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel $\text{C}_4\text{H}_9(\text{C}_4\text{H}_6)_n\text{H}$ mit $n = 1\text{--}6$. Der erste Schritt dieser metallorganischen Synthese konnte bei der Reaktion von Triphenylmethylnatrium und Butadien in Gegenwart von Dicyclohexylamin abgefangen werden:^[11]



Zunächst hatte man versucht, das primäre Additionsprodukt mithilfe von Triphenylmethan abzufangen, dabei „ist das Prinzip des Arbeitens in hoher Verdünnung zum Nachweis von normalerweise wenig begünstigten Umsetzungsformen bei dieser Reaktion ungefähr zu derselben Zeit erstmalig angewandt worden, als anlässlich der vor kurzem publizierten Versuche zur Synthese vielgliedriger Ringsysteme.“^[3] Die Umsetzungen verliefen jedoch zu langsam, deshalb ging man zur Anwendung von Dicyclohexylamin über.

Schließlich gelang analog der Nachweis der durch Natrium- oder Lithium-

metall ausgelösten Polymerisation des Butadiens:^[12]

„Klare Aussagen über die ersten Reaktionsprodukte lassen sich aber auf Grund der Ergebnisse von 2 Versuchsgruppen machen: Dem Studium der Reaktion von Butadienen mit Alkalimetallen bei Gegenwart von Abfangmitteln und der überraschend durchsichtig verlaufenden Reaktion zwischen gewissen Butadienen und Lithiummetall, die uns zum Schluß die endgültige Sicherstellung aller noch übrig gebliebenen hypothetischen Annahmen gebracht hat.“

Die Untersuchungen haben darüber hinaus noch eine wichtige Erkenntnis gebracht:^[12]

„Für die Bildung radikalartiger Zwischenprodukte im Verlaufe der Alkalimetallpolymerisation haben unsere Ergebnisse keinerlei Anhaltspunkte geliefert, was wir mit Rücksicht auf diesbezügliche Äußerungen von Midgley und Henne^[13] sowie Wagner-Jauregg^[14] betonen möchten. Es spricht vielmehr bisher alles dafür, dass sich diese Vorgänge widerspruchlos und ausschließlich als metallorganische Synthesen deuten lassen.“

Karl Zieglers Habilitationsschrift, die er 1923 der Fakultät in Marburg vorlegte und die in den *Annalen der Chemie* erschien, legte zweifelsohne das Fundament für die nachfolgend in Frankfurt während eines kurzen Aufenthaltes an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, danach aber vor allem in Heidelberg entstehenden Arbeiten, mit denen er sich bald internationales Renommee erwarb. Eine Berufung auf einen Lehrstuhl jedoch ließ auf sich warten. Grund hierfür war offensichtlich seine deutlich erkennbare Ablehnung des Nationalsozialismus. 1936 schließlich konnte man Karl Ziegler nicht mehr übergehen. Der Ruf auf den Lehrstuhl an der Universität in Halle an der Saale eröffnete neue Möglichkeiten zur Ausweitung seiner Forschung, die auch zu weiteren Industriekontakten führte.

Die Arbeiten über die Polymerisation des Butadiens gewannen zunehmend an Bedeutung, da in der Nachbar-

schaft, in Schkopau, die Bunawerke gebaut wurden. So ist es nicht verwunderlich, dass aus der Hallenser Zeit zwei größere Übersichtsartikel zur Polymerisation des Butadiens stammen,^[15,16] aber auch eine Originalarbeit,^[17] in der über Versuche berichtet wird, die Polymerisation hin zu einem 1,2- oder 1,4-Polybutadien zu lenken. Das Resümee lautet:

„Wir fassen zusammen: Von allen Einflüssen nämlich 1. Temperatur, 2. Geschwindigkeit der Butadienzugabe, 3. Art des Lösungsmittels, 4. Art des Alkalimetalls, ist allein die Temperatur für die Konstitution der entstehenden Polymerisate ausschlaggebend.“

Bei -70°C entstand weitgehend reines 1,2-Polybutadien, während bei 150°C das 1,4-Polymer erhalten wurde. Diese gelenkte Polymerisation war das Ergebnis reiner Grundlagenforschung, doch lag die technische Bedeutung auf der Hand, denn die technischen Eigenschaften der Kautschuke werden entscheidend von der Struktur der zugrunde liegenden Polymere bestimmt.

Das Jahr 1943 brachte den Ruf an das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr als Nachfolger von Franz Fischer. Das Institut ruhte auf drei Säulen: Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Bergbau und Stadt.

Die erste Reaktion auf dieses Angebot schilderte Karl Ziegler folgendermaßen:^[18]

„Im Frühjahr 1943 erreichte mich im Dienstzimmer des Chemischen Instituts der Universität Halle a.d. Saale die briefliche Anfrage des unvergessenen Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Generaldirektor, A. Vögler, ob ich wohl bereit sei, die Leitung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr zu übernehmen. Ich will hier freimütig bekennen, dass meine erste seelische Reaktion völlig negativ war. Das hatte seinen Grund: Ich hatte in meinem wissenschaftlichen Leben glückliche Jahre hinter mir, in denen allein die Freude an der selbstgewählten Aufgabe bestimmend war für meine Arbeiten, wenn auch in materiell bescheidenem Rahmen des Wirkungskreises eines Universitätsprofessors für Chemie. Die gerade vorausgegangene Zeit der ‚gelenkten‘ Forschung hatte mir zudem klar gezeigt, dass ich mich für die Bearbeitung vorbestimmter Probleme wenig eigne. Bis auf vereinzelte Ausnahmen hatten sich meine Forschungen stets aus neuen Beobachtungen heraus entwickelt, die bei den jeweils vorangegangenen Arbeiten gemacht worden waren. Ich hatte sehr bestimmte Vorstellungen von der Fruchtbarkeit der Methode, den Gang meiner Arbeiten sich allein aus dem Wechselspiel von Beobachtung, theoretischer Schlussfolgerung und neuem Experiment entwickeln zu lassen, ohne Ansehen der speziellen Gebiete, in die mich dieses Verfahren jeweils führte. Es ist natürlich, dass mich bei dieser Geisteshaltung die im Namen des mir angebotenen Instituts zum Ausdruck kommende Zweckbestimmung störte. Im Zuge der dann in Gang kommenden Verhandlungen fand ich aber beim Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft ebenso wie beim Vorsitzenden des Verwaltungsrats des Kohlenforschungsinstituts, Herrn Generaldirektor Bergassessor a.D. H. Kellermann, größtes Verständnis für die Grundbedingung, von der ich meinen Übergang nach Mülheim a.d. Ruhr glaubte abhängig machen zu sollen: Ich müsse, so erklärte ich, völlige Freiheit der Betätigung im Gesamtbereich der Chemie der Kohlenstoffverbindungen (‘Organische Chemie’) haben ohne Rücksicht darauf, ob meine Arbeiten etwa unmittelbar einen Zusammenhang mit der Kohle erkennen lassen würden oder nicht.“

Selbst unter den damals herrschenden Verhältnissen eines dem Niedergang zusteuern Deutschen Reiches wurden Zieglers Bedingungen akzeptiert. Diese Entscheidung sollte auch für die Gegenwart lehrreich sein, wann immer über die Vergabe von Mitteln für die Forschung zu entscheiden ist.

Karl Ziegler nahm den Ruf an und pendelte in den Jahren 1943 bis 1945 zwischen Halle und Mülheim hin und her, da er noch beide Institute betreuen musste. Erst 1945 wechselte die Familie endgültig nach Mülheim über. Obwohl Mülheim während des Krieges durch Bombenangriffe weitgehend zerstört worden war, blieb das Institut unbeschädigt, sodass die Arbeit in bescheidenem Umfang weitergehen konnte.

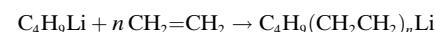
Industriekontakte boten sich auch in Mülheim an, denn die Arbeiten über die Polymerisation des Butadiens waren für die Chemischen Werke Hüls in Marl von ebenso großem Interesse wie für die Bunawerke in Schkopau. In den folgenden Jahrzehnten sollten die Chemischen Werke Hüls Lizenznehmer für die umfangreichste Palette von Verfahren aus dem Mülheimer Institut werden.

1950 erschien dann die letzte Originalarbeit zu dieser Thematik („Zur Kenntnis des Butadiens und seiner Polymerisation“),^[19] denn die Lithiumalkyle traten jetzt wieder in den Mittelpunkt der metallorganischen Studien. Erneut wandte man sich jenem Phänomen zu, das bei Versuchen, das Butyllithium zu destillieren, beobachtet werden konnte: Eine Zersetzung trat bei den für eine

Destillation notwendigen Temperaturen ein, und gleichzeitig trübe sich die Flüssigkeit durch sich ausscheidendes Lithiumhydrid. In einer speziellen Apparatur gelang schließlich die Destillation im Hochvakuum.^[20] Das Ethyllithium erwies sich als stabiler, dennoch bewirkten höhere Temperaturen ebenfalls eine Zersetzung gemäß:



Bemerkenswert war, dass im anfallenden Gas kleine Mengen Buten nachgewiesen werden konnten, was auf eine Dimerisation des primär gebildeten Ethylen hindeutete. Offensichtlich vermag sich Ethyllithium an Ethylen zu addieren. In umgehend aufgenommenen systematischen Versuchen konnten Karl Ziegler und Hans-Georg Gellert zeigen, dass sich Lithiumalkyle bei erhöhten Temperaturen mit Ethylen unter Druck im Sinne einer Aufbaureaktion umsetzen:^[21]



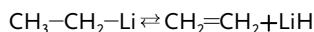
„Es leuchtet ohne weiteres ein, dass mit dieser Addition von Äthylen an Lithium-alkyle wohl die primitivste und in ihrem Ausmaß zugleich wirksamste Reaktion der Kettenverlängerung auf Basis der metallorganischen Synthese gefunden ist. Dabei kann man von jedem geradzahligen Lithiumalkyl ausgehend die Reihe der geradzahligen, von jedem ungeradzahligen Lithium-alkyl her die Reihe der ungeradzahligen Lithium-alkyle aufbauen.“

So interessant diese Beobachtungen wissenschaftlich auch waren, stellte sich Karl Ziegler doch folgende Frage:^[22]

„War es wirklich zu verantworten, in der schwersten Nachkriegszeit in einem Kohlenforschungsinstitut mit der Erforschung der Eigenschaften einer ausgefallenen, technisch völlig bedeutungslosen Stoffgruppe einem – wie es scheinen möchte – ausgesprochenen Privatvergnügen nachzugehen?“

Die Antwort lieferten die sich bald darauf einstellenden Erfolge.^[22]

„Aus verschiedenen Anzeichen glaubten wir schließen zu müssen, dass diese Spaltungsreaktionen im Grunde reversibel sind, dass man also eigentlich



schreiben muss.“

Lange Versuchsreihen, diese Rückreaktion, d.h. die Addition von Lithiumhydrid an Ethylen zu realisieren, verliefen negativ. Das Lithiumhydrid ist vollkommen unlöslich und vermag daher nicht mit dem Ethylen zu reagieren. „Es schien daher zunächst so, als ob dieser Zweig unserer Arbeiten über Organolithiumverbindungen vollkommen in einer Sackgasse enden sollte.“^[21]

1949: Beginn der aluminiumorganischen Chemie

Im Mai 1949 kam die Wende. Mehr oder weniger im Sinne eines letzten Versuches setzte Hans-Georg Gellert, langjähriger Mitarbeiter von Karl Ziegler, Ethylen unter Druck mit einer Lösung des vor kurzem bekannt gewordenen Lithiumaluminiumhydrids in Ether bei Temperaturen von 180–200°C um. Der Druck fiel rasch ab, und als Reaktionsprodukt konnte eine Mischung reiner α -Olefine isoliert und identifiziert werden. Es lag nahe anzunehmen, dass das im LiAlH_4 in löslicher Form vorliegende Lithiumhydrid die gesuchte Addition an das Ethylen ein-

gegangen war und darüber hinaus die Aufbaureaktion bewirkt hat, während der Aluminiumanteil nur für das Löslichmachen zuständig erschien. Bald setzte sich jedoch die Erkenntnis durch, dass Aluminiumhydrid sich ebenfalls an Ethylen zu addieren vermag, ja dass das primär entstehende Aluminiumtriethyl seinerseits auch die Aufbaureaktion ein geht.^[22,23]

Damit war ein grundlegender Fortschritt erzielt, denn jetzt konnten Metallalkyle eines wohlfeilen Metalls, des Aluminiums, eingesetzt werden, womit der Weg selbst zu technischen Anwendungen geeignet erschien. Reine α -Olefine ließen sich jetzt im Zuge einer homogen verlaufenden Katalyse herstellen. Der Bildung der Olefine lag die Sequenz Aufbau und Spaltung zugrunde, wenn bei hohen Temperaturen gearbeitet wurde. Die Spaltung, später als Verdrängung bezeichnet, ließ sich zurückdrängen, wenn die Umsetzung nicht bei 180–200°C, sondern bei 100°C ausgeführt wurde. Als Aufbaumprodukt fielen höhere Aluminiumalkyle an, die bei Hydrolyse geradkettige Paraffine lieferten. Demnach hatte man eine unter sehr milden Bedingungen eintretende Polymerisation des Ethylen gefunden, die im günstigsten Fall zu wachsartigen Produkten mit Molekulargewichten bis zu 5000 führte, d.h., echte kunststoffartige Polyethylenen waren offenbar nach diesem Verfahren noch nicht herzustellen. Der Grund hierfür war, dass nach etwa jedem hundertsten Aufbauschritt ein Kettenabbruch durch Verdrängung eintrat.

Mit Aluminiumtriethyl als Startkatalysator konnten bei hohen Temperaturen aus Ethylen unter Druck Mischungen von α -Olefinen gewonnen werden, einer Substanzklasse von technischem Interesse, die in reiner Form bis zu dem damaligen Zeitpunkt nicht zugänglich war. Bei Normaldruck und bei Temperaturen um 170°C gelang eine glatt verlaufende Dimerisation des Ethylen zu reinem 1-Buten. Auf dieses Verfahren ist später noch einmal zurückzukommen. Konsequenterweise ließ Karl Ziegler überprüfen, welche Reaktionen bei Umsetzungen von Aluminiumtriethyl mit Propylen oder 1-Buten zu beobachten wären. Das Ergebnis war eine glatte Dimerisation zu 2-Methyl-1-penten bzw. zu 2-Ethyl-1-

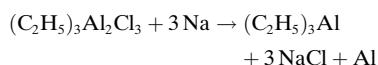
hexen, da mit diesen Olefinen kein weiterer Aufbau eintrat. Das 2-Methyl-1-penten diente später als Ausgangsmaterial für die großtechnische Synthese von Isopren, während das 2-Ethylhexen einen neuen Zugang zur Terephthalsäure eröffnete, da eine Aromatisierung des 2-Ethylhexens zum *para*-Xylool führt.

All diese interessanten, durch Aluminiumalkyle verwirklichbaren und möglicherweise industriell verwertbaren Reaktionen litten anfangs an einem gravierenden Mangel: der schwierigen Zugänglichkeit der Aluminiumalkyle. Die bis dahin bekannten Synthesen eigneten sich zwar zur Herstellung von kleinen Laboratoriumsmengen, nicht jedoch für eine Produktion im technischen Maßstab. Ich erinnere mich daran, wie hoch kleine, im Institut hergestellte Mengen von Aluminiumtriethyl im Kurs standen. Dringend musste nach einem Verfahren gesucht werden, nach dem Kilomengen hergestellt werden konnten. Bekannt war die Umsetzung von Aluminium mit dem allerdings teuren Ethylbromid, die die so genannten Ethylaluminumsesquibromide, eine äquimolare Mischung von Diethylaluminiumbromid und Ethylaluminium dibromid, liefert. Das billige Ethylchlorid reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht oder nur unter Zersetzung. Schließlich fand ich, dass die Umsetzung von Aluminium mit Ethylchlorid durch anfangs erzeugte Mengen an Sesquibromiden katalysiert werden konnte. Dann läuft die Reaktion glatt, sodass wir schließlich im 100-L-Kessel arbeiten konnten, denn es war auch zu zeigen, dass derartige Verbindungen, die sich an der Luft entzünden und mit Wasser explodieren, in einem solchen Maßstab zu handhaben sind.



Die Sesquichloride, die ihrerseits später bei der Entwicklung der oben erwähnten Ziegler-Katalysatoren zum Einsatz kamen, mussten enthalogeniert werden, um zum Aluminiumtriethyl zu gelangen. Metallisches Natrium erwies sich als optimales Enthalogenierungsmittel. Bei Temperaturen um 170°C stückweise in das Ethylaluminumsesquichlorid eingetragen, nimmt das Natrium das Chlorid auf, dabei scheidet sich

Aluminium ab und es entsteht das Aluminiumtriethyl:



Im Jahr 1952 synthetisierten wir in der Versuchsanlage des Instituts die ersten 20 kg des bis dahin nur in kleinen Mengen hergestellten Aluminiumtriethyls.

Mit Bedacht habe ich erwähnt, dass wir die Synthese der Aluminiumalkyle im Kilomaßstab betrieben haben, denn dies veranlasst mich zu einer Bemerkung, die unsere heutige Zeit betrifft. Würde heute in einem Institut wie dem unsrigen unter Bedingungen gearbeitet, wie sie 1952 die Regel waren und zu großen Erfolgen führten, würde der Institutedirektor schneller vor Gericht stehen als vor dem Patentamt. Die Überregulierung betreffend die Sicherheitsbestimmungen würde zweifellos derartige Arbeiten und damit den Fortschritt be- oder vermutlich verhindern. Dies ist kein Plädoyer für Sorglosigkeit, jedoch gegen übertriebene Auflagen.

Am 14. Mai 1952 berichtete Karl Ziegler im Institut erstmals zusammenfassend über die neuen Arbeiten unter dem Titel „Neuartige katalytische Umwandlungen von Olefinen.“^[22] Bereits am 19. Mai folgte ein Vortrag „Aluminiumorganische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe“ anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker auf der Achema in Frankfurt.^[24]

Erste Lizenzen werden vergeben

Vor allem dieser zweite Vortrag zeigte außerordentliche Folgen, denn im Auditorium saßen unter anderem Giulio Natta und Sir Robert Robinson, beide eng mit Industrieunternehmen verbunden, Natta mit der Firma Montecatini in Italien und Sir Robert mit der Firma Petrochemicals in Manchester. Beide gewannen von Zieglers Ausführungen den Eindruck, dass das Vorgebrachte für die genannten Firmen von zukunftsweisender Bedeutung sein sollte. Der Vortrag erregte allgemeines Aufsehen, und eine Einladung zum Vortrag nach Mailand, dessen Inhalt bereits im September 1952 in *La Chimi-*

mica & Industria in italienischer Sprache erschien,^[25] hatte zur Folge, dass bald danach mit Montecatini Verhandlungen über eine Lizenzierung der vorgestellten Verfahren in Gang kamen. Ein erster umfassender Lizenzvertrag, der das Gebiet der neuen aluminiumorganischen Reaktionen und Folgeentwicklungen umfasste, datiert vom Januar 1953. Der Vertrag bedeutete für das Institut einen beachtlichen finanziellen Erfolg, denn das so genannte „Down Payment“ betrug 600 000 DM, damals eine enorme Summe.

In das Jahr 1952 fiel, im wahrsten Sinne des Wortes, ein weiterer Höhepunkt für den begeisterten Bergsteiger Karl Ziegler, nämlich die Besteigung und Traversierung des Matterhorns über den Schweizer/Hörnligrat hinauf und den Italienischen Grat hinunter nach Cervinia (Abbildung 3). Sohn Erhard und ich waren die Begleiter. Leider gerieten wir in einen schlimmen Wettersturz, der uns zwang, in 3900 m Höhe in der Cabanne Luigi Amadeo zu übernachten. Auf dem Gipfel gab es statt Fernsicht nur Schneetreiben. Auf der Rückfahrt durch das Aostatal machten wir einen Abstecher nach Champoluc, wo die Familie Natta ein großes Feriendomizil besaß. In größerer Runde verbrachten wir als freundschaftlich auf-

genommene Gäste einen vielsprachigen Abend, denn Frau Natta parolierte in nicht weniger als vier Sprachen.

Auf der Basis des Lizenzvertrages kamen Anfang 1953 zwei junge Chemiker, Paulo Chini und Roberto Magri, sowie der Ingenieur Giovanni Crespi von Montecatini nach Mülheim, um sich in das Gebiet der aluminiumorganischen Chemie einzuarbeiten. Paulo Chini und Roberto Magri kamen in mein Laboratorium, da bei mir die Synthesen der Aluminiumalkyle sowie die Dimerisation des Ethylen bei Normaldruck in einer kleinen, kontinuierlich betriebenen Glasapparatur liefen. Giovanni Crespi fand seinen Platz in der Versuchsanlage, wo Dr. Zosel die kontinuierliche Dimerisation des Propylens unter Druck in einer größeren Anlage betrieb. Für die Gäste waren auch die bei Dr. Gellert und Dipl.-Chem. Erhard Holzkamp laufenden Versuche zur Aufbaureaktion von höchstem Interesse.

Etwa zur gleichen Zeit entstanden auch vertragliche Vereinbarungen mit den Farbwerken Hoechst, mit der Firma Petrochemicals in England und Hercules Powder Co., USA. Dr. A. Glasebrook von Hercules Powder kam als Gast in das Laboratorium von Erhard Holzkamp. Die im Frankfurter Vortrag behandelten, rein aluminiumorganischen Synthesen standen im Mittelpunkt des industriellen Interesses.

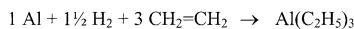
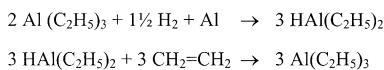
Die Reaktion des Aluminiumtriethyls mit Ethylen unter Druck, die Aufbaureaktion, war zu diesem Zeitpunkt bereits in langen Versuchsreihen systematisch studiert worden. Je nach Versuchsbedingungen konnten höhere Aluminiumalkyle hergestellt werden. Da sich auf diesem Wege offensichtlich kein hochmolekulares Polyethylen gewinnen ließ, kam Karl Ziegler auf die großartige Idee, das Verfahren technisch auf ganz andere Weise zu nutzen. Die Aufbaureaktion musste so gelenkt werden, dass etwa 6–8 Ethylenmoleküle im Schnitt in jede Kette eingebaut werden. Oxidiert man anschließend die Aluminiumalkyle mit Luft, werden die entsprechenden Aluminiumalkoholate erhalten, die bei Hydrolyse primäre Alkohole liefern.^[26] Diese sind dann ideale Ausgangsstoffe für die Herstellung von biologisch abbaubaren Waschmitteln. Dies blieb nicht nur Theorie, denn einige Jahre später liefen großtechni-



Abbildung 3. Der Bergsteiger Karl Ziegler.

sche Produktionen im 100 000-Tonnen-Maßstab auf Basis dieses Mülheimer Verfahrens. Zum Zuge kam das Verfahren allerdings erst, nachdem die elegante Direktsynthese für Aluminiumalkyle und insbesondere für Aluminiumtriethyl entwickelt worden war.^[27]

Im Falle des Aluminiumtriethyls muss die Synthese zweistufig geführt werden, da andernfalls die Aufbaureaktion zum Zuge kommt:



Mit Isobuten gelingt die Synthese des Aluminiumtriisobutyls im einstufigen Prozess, da mit diesem Olefin keine Aufbaureaktion eintreten kann.^[27] Industriell werden heute durch Direktsynthese Aluminiumtrialkyle in Mengen von vielen tausend Tonnen großtechnisch hergestellt.

Der Nickeleffekt und seine Folgen

Wie oben bereits erwähnt, ließ sich die Aufbaureaktion in langen Versuchsreihen immer exakt reproduzieren. Im Frühjahr 1953 kam es jedoch zu einer Entgleisung: Statt höherer Aluminiumalkyle beobachtete Erhard Holzkamp bei Versuchen im Rahmen seiner Doktorarbeit, dass bei der Umsetzung von Aluminiumtriethyl mit Ethylen unter den gewohnten Bedingungen eine glatte Dimerisation des Ethylen zu Buten eintrat. Mit der gleichen Menge des eingesetzten Aluminiumtriethyls konnte er das Ergebnis vielfach wiederholen. Verständlicherweise rief diese zunächst als ärgerlich aufgefasste Beobachtung erhebliche Aufregung hervor. Etwas ungehalten kam Karl Ziegler zu mir und meinte: „Jetzt haben wir diese Massen von Aluminiumtriethyl, die nicht zu gebrauchen sind. Ich hatte von Anfang an vor der Enthalogenierung mithilfe von Natrium gewarnt.“ Es vergingen einige Wochen, bis die wahre Ursache für die Entgleisung gefunden wurde. Nicht das Aluminiumtriethyl trug die Schuld, sondern Spuren von

Nickelverbindungen, die beim Reinigen des V2A-Autoklaven entstanden und zurückgeblieben waren. Bald erwies sich die Entgleisung als ein Glücksfall, denn mit ihr begann ein ganz neues Kapitel der Katalyse.^[28]

Die von Holzkamp entdeckte Ethylen-dimerisation war bei weitem effektiver als der von mir entwickelte Normaldruckprozess. Der Ausbau des neuen Verfahrens im Hinblick auf eine technische Verwertung sprengte den Rahmen einer Doktorarbeit, daher übertrug Karl Ziegler mir die Weiterentwicklung möglichst bis zum Maßstab einer kontinuierlichen Versuchsanlage. Die katalytische Dimerisation des Ethylen eröffnete einen neuen Zugang zum Butadien, das damals noch nicht als Raffinerieprodukt zur Verfügung stand. Zunächst aber waren die Holzkampschen Versuche zu reproduzieren; dabei gab es erneut unvorhersehbare Schwierigkeiten, denn gleich bei den ersten Ansätzen versagte die Nickelcokatalyse, sodass ich statt kontinuierlich produziertem Buten wiederum Aufbauprodukte erhielt. Nach einigem Suchen fanden wir, dass Holzkamp technisches Ethylen verwandt hatte, während ich mit Natrium-aluminiumtetraethyl gereinigtes Gas einsetzte. Gasanalysen zeigten, dass im technischen Ethylen 0.5% Acetylen vorhanden waren, und diese Spuren Acetylen stabilisierten, wie wir fanden, den Nickelcokatalysator.^[28] Damit begann unsere „Nickelorganische Chemie“.^[29]

Die Entdeckung des „Nickeleffektes“, als solcher ist er in die Literatur eingegangen,^[28] bedeutete nur den Anfang eines vermutet umfangreichen neuen Forschungsgebietes, dessen Bearbeitung den Rahmen einer Doktorarbeit weit übersteigen würde; dennoch veranlasste Karl Ziegler, dass Erhard Holzkamp bereits im Mai 1953 erste Versuche mit Chromverbindungen ansetzte, um zu prüfen, ob andere Metalle ähnliche Cokatalysen wie mit Nickel vermitteln. Diese Versuche verliefen etwas unübersichtlich, denn neben Olefinen erhielt man auch kleine Mengen an festen Produkten, die möglicherweise als Polyethylen anzusehen waren. Erst nach den Sommerferien begannen die systematischen Untersuchungen, zu denen dann ein weiterer Diplomand, Heinz Breil, eingesetzt wurde, denn es

war klar, dass eine Durchmusterung des Periodensystems nach eventuell ebenfalls wirksamen Metallen geboten erschien. Ansätze mit den Acetylacetonaten von Chrom, Mangan, Molybdän, Vanadium und Platin führten zu wenig spektakulären Resultaten.

Ganz unvorhergesehen begann die Revolutionierung der Kunststoffchemie mit dem von Heinz Breil am 26. Oktober 1953 unter Verwendung von Zirconiumacetylacetonat ausgeführten Versuch, denn im Hinblick auf die bei der Herstellung des bekannten Hochdruck-polyethylen angewandten Bedingungen (300 °C, 1500–2000 atm) erhielt er unter sensationell milden Bedingungen (etwa 100 °C, 100 atm) ein Polyethylen, das sich zu Folien verpressen ließ. Es bedarf nicht allzu großer Phantasie, sich vorzustellen, welche Aufregung sich im Institut ausbreitete. Die Weiterentwicklung konnte nicht allein von den Schultern eines Diplomanden, von Heinz Breil, getragen werden.

Dr. Heinz Martin hatte sich seit längerem bemüht, die Aufbaureaktion doch noch dahingehend zu steuern, dass möglicherweise 1000 und mehr Ethylenmoleküle in die Ketten eingebaut werden, was letztlich zu kunststoffartigem Polyethylen hätte führen können. Nach den neuesten Erkenntnissen musste man nickeleffektartige Einflüsse konsequent ausschließen. Versuche in mit Aluminium ausgekleideten Autoklaven waren daher zu dieser Zeit im Gange. Jetzt jedoch galt es, die ersten sensationalen Ergebnisse von Heinz Breil systematisch mit größtem Nachdruck patentierbar zu machen. Diese Aufgabe fiel verständlicherweise Heinz Martin zu, der ja schon in Richtung auf die Gewinnung eines Polyethylen, wenn auch auf anderem Wege, hingearbeitet hatte. Die Situation glich meiner bei der Ethylen-dimerisation.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass es Heinz Martin nahezu 40 Jahre später gelungen ist, nur mithilfe von Aluminiumtriethyl hochmolekulares Polyethylen zu erhalten. Bei Raumtemperatur reagiert Aluminiumtriethyl in der Tat mit Ethylen unter Druck, allerdings extrem langsam, jedoch ohne dass eine Verdrängungsreaktion, d.h. eine Ab-spaltung von Olefinen, den Aufbau unterbricht. Im Prinzip war damit das ursprünglich angestrebte Ziel erreicht.

Diese Beobachtung war wissenschaftlich interessant, technisch verständlicherweise aber ohne Bedeutung.^[30]

Erste Polymerisationsversuche von Heinz Breil mit Titan-tetrachlorid als Übergangsmetallkomponente in Kombination mit Aluminiumtriethyl zeigten, dass Titan wesentlich wirksamere Katalysatoren liefert als Zirconium, denn er beobachtete stark exotherme Reaktionen, schnellen Druckabfall im Autoklaven und als Reaktionsprodukt ausschließlich hochmolekulares Polyethylen. Mithilfe weiterer Katalysatorvarianten gelang Heinz Martin die so genannte Normaldruckpolymerisation, die er schließlich in einem zum Reaktionsgefäß umgebauten Weckglas ausführen konnte. Dieses Experiment ist später zahllosen Lizenznehmern und Gästen unter allgemeinem Staunen vorgeführt worden und wurde sogar in einem Film festgehalten. Eine weitere wichtige Entwicklung war, dass man lernte, das Molekulargewicht des entstehenden Polyethylen zu steuern.

Bereits am 17. November 1953 reichte Karl Ziegler eine selbst verfasste Anmeldung beim Deutschen Patentamt ein.^[31] Der Patentanwalt des Institutes war auf Reisen. Der Hauptanspruch der Anmeldung lautete:

„1. Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen mit Aluminiumtrialkylen als Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man Äthylen bei Drücken von mehr als 10 Atm. und Temperaturen von über 50° mit Mischungen aus Aluminiumtrialkylen und Verbindungen der Metalle der Gruppen IVa bis VIa des Periodischen Systems mit Ordnungszahlen von 22 bis 74 (nämlich Titan, Zirkon, Hafnium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram) zusammenbringt.“

Diese deutliche Beschränkung des Anspruchs in Bezug auf das Olefin Ethylen brachte dem Institut in den folgenden Jahren erhebliche Probleme, aber Karl Ziegler beanspruchte zu diesem Zeitpunkt nur, was experimentell bereits belegt war. Heinz Breil hatte zwar schon einen Versuch mit Propylen gemacht, ohne jedoch Polypropylen, das

damals noch unbekannt war, isolieren zu können. Erst Heinz Martin konnte zeigen, dass mit den neuen Katalysatoren auch das Propylen polymerisierbar ist.^[32]

Wie ein Lauffeuer verbreitete sich die Sensation um die Welt, nachdem Karl Ziegler erstmals auf dem IUPAC-Kongress in Zürich am 22. Juli 1955 über die Niederdruck-Polymerisation des Ethylens berichtet hatte. Giulio Natta trug ebenfalls auf dieser Tagung erstmals über die stereospezifische Polymerisation von Olefinen zu isotaktischen Polymeren mithilfe der Ziegler-Katalysatoren vor, allerdings ohne diese im Detail zu nennen. Durch den Lizenzvertrag zwischen Ziegler und Montecatini waren Natta alle Informationen zugänglich, sodass er als einer der ersten außerhalb des Mülheimer Institutes das neue Gebiet bearbeiten konnte. Einen gleichen Vortrag wie in Zürich hielt Karl Ziegler auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker am 14. September 1955 in München.^[32]

Im Jahr 1954 konnte Karl Ziegler weitere Lizzenzen abschließen. Dabei zeigte sich, wie wertvoll es war, dass er die wirtschaftliche Auswertung der Erfindungen als Institutedirektor und gleichzeitig als Geschäftsführer der Studiengesellschaft Kohle mbH, die treuhänderisch für das Institut tätig war, wahrnehmen konnte und in diesen Funktionen das Gesetz des Handelns selbst in der Hand behielt. Lizenznehmer lernten ihn allerdings auch als versierten Geschäftsmann kennen. Auf der Basis dieser ersten Lizzenzen entwickelte sich das ganze Gebiet mit unerhörter Geschwindigkeit auch außerhalb des Institutes, was sich in zahlreichen Patentanmeldungen niederschlug. Aus dem Institut kam die Homopolymerisation von Propylen und Buten,^[33] ein klarer Nachweis dafür, dass Propylen ebenfalls polymerisiert werden kann. Ohne im einzelnen auf die Herkunft weiterer Verfahren einzugehen, zähle ich nur die Meilensteine der nachfolgenden Entwicklung auf: Mithilfe von Ziegler-Katalysatoren lernte man in den USA, Isopren wahlweise zu Naturkautschuk (*cis*-1,4-Polyisopren) oder Gutta-percha (*trans*-1,4-Polyisopren) zu polymerisieren. Butadien lieferte mit den neuen Katalysatoren entweder *cis*- oder *trans*-1,4-Polybutadien. Ich selbst fand

zur gleichen Zeit wie Natta einen Weg zum 1,2-Polybutadien^[34] und dann völlig überraschend die Cyclotrimerisation des Butadiens zum *trans,trans,cis*-Cyclo-dodecatrien(1,5,9),^[35] das den Zugang zu neuartigen Polyamiden eröffnete.

Das Lizenzierungsgeschäft blühte. Der chronologischen Berichterstattung ist vorwegzunehmen, dass in den Jahren zwischen 1953 bis 1990 nicht weniger als 80–90 Verträge abgeschlossen werden konnten, die dem Institut Einnahmen brachten, die seine vollkommene finanzielle Unabhängigkeit sicherten und damit insbesondere die Max-Planck-Gesellschaft mehr als 40 Jahre von der Finanzierung des Institutes befreite. Der angegebene Zeitraum weist darauf hin, dass mehr als 20 Jahre nach dem Ausscheiden von Karl Ziegler aus der Leitung des Institutes das Geschäft immer noch kein Ende gefunden hatte. Die Lizzenzen und die Einnahmen waren die eine Seite der Medaille, die andere jedoch die Verletzungen der Patente des Institutes, die zu zahllosen Verletzungsklagen, insbesondere in den USA, führten. Eines dieser Verfahren lief nicht weniger als 18 Jahre, bis endlich eine Entscheidung zugunsten des Institutes zustande kam. Heinz Martin hat als Geschäftsführer der Studiengesellschaft Kohle mbH, zu dem er im Jahr 1970 neben seiner Tätigkeit als Wissenschaftler berufen worden war, hauptamtlich die Interessen des Institutes sowohl im Hinblick auf die Lizenzvergaben als auch die Verteidigung der Schutzrechte wahrgenommen. Insbesondere als Hauptmiterfinder des Polypropylenprozesses (neben Karl Ziegler) war er sowohl als Wissenschaftler als auch mittlerweile als mit dem Patentwesen Wohlvertrauter für diese Aufgaben bestens gerüstet. In seinem 2002 erschienenen Buch „Polymere und Patente“^[36] hat er die spannende Geschichte beider Seiten der Medaille ausführlich geschildert. Vor allem das Erteilungsverfahren der Mülheimer Pionier-Patente in den USA ist aufgrund seiner Einmaligkeit lesenswert, denn diese Entwicklung hat dazu geführt, dass das Institut auf der Basis des 1954 in den USA angemeldeten Grundpatentes bis 1995 Einnahmen erzielen konnte. Man kann davon ausgehen, dass heute weltweit pro Jahr nach Mülheimer Verfahren schätzungsweise 25–30 Mio Tonnen

Polypropylen, 10–12 Mio Tonnen Niederdruck-Polyethylen und ca. 15 000 Tonnen Aluminiumalkyle hergestellt werden.

Nach 30 Jahren Grundlagenforschung kam 1953 der ganz große Durchbruch in die technische Chemie, aber keineswegs weniger bedeutend gestaltete sich der wissenschaftliche Erfolg. Die Zahl der Ehrungen, die Karl Ziegler entgegennehmen durfte, wurde Legion.^[37] In den Jahren nach 1953 herrschte kurz vor der Zeit, in der jeweils die Nobel-Preise bekannt gemacht werden, im Institut eine gewisse Aufregung, denn alle waren fest davon überzeugt, dass Karl Ziegler über kurz oder lang mit dem Nobel-Preis ausgezeichnet werden würde. Dieser Meinung war man nicht nur im Institut. Erstaunlicherweise dauerte es nicht weniger als zehn Jahre, bis 1963 endlich die Entscheidung des Nobel-Komitees für Karl Ziegler fiel – erstaunlich, da nach der Satzung der Nobel-Stiftung derjenige ausgezeichnet werden soll, der im vorangehenden Jahr die für die Menschheit größte Leistung erbracht hat. Die Begeisterung war groß und wurde für Hans-Georg Gellert, Heinz Martin und mich, sowie für unsere Frauen, noch sehr viel größer, als Karl Ziegler uns einlud, ihn und seine Familie nach Stockholm zu begleiten (Abbildung 4). Welch ein Unterschied, bei den Feierlichkeiten selbst anwesend zu sein oder sie nur im Fernsehen zu verfolgen!

Dieser Höhepunkt lässt sich nicht besser dokumentieren als mit den folgenden Sätzen aus den Begründungen

des Nobel-Komitees für die Verleihung der Nobel-Preise an Karl Ziegler und Giulio Natta, denn sie entstammen einer sorgfältigen Analyse der Verdienste der Laureaten:^[38]

However, Professor Ziegler has found entirely new methods of polymerization. Ziegler catalysts, now widely used, have simplified and rationalized polymerization processes, and given us new and better synthetic materials.

However, Professor Natta has found that certain types of Ziegler catalysts lead to stereoregular macromolecules, i.e. macromolecules with a spatially uniform structure. In such chains, all the side groups point to right or to left.

schungspolitik zu entscheiden haben, erneut vor Augen führen, dass das wirklich Neue nur von der freien Grundlagenforschung zu erwarten ist.

- [1] K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DBP Nr. 973 626, **1960**.
- [2] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545–553.
- [3] K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *504*, 94–130.
- [4] K. Ziegler, F. Thielmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1923**, *56*, 1740–1745.
- [5] K. Ziegler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1923**, *434*, 34–78 (Habilitationsschrift).
- [6] K. Ziegler, B. Schnell, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *437*, 227–255.
- [7] K. Ziegler, K. Bähr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 253–263.
- [8] K. Ziegler, F. Crössmann, H. Kleiner, O. Schäfer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *473*, 1–35.
- [9] K. Ziegler, H. Colonius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1930**, *479*, 135–149.
- [10] K. Ziegler, F. Dersch, H. Wollthan, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 13–44.
- [11] K. Ziegler, L. Jakob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 45–63.
- [12] K. Ziegler, L. Jakob, H. Wollthan, A. Wenz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1934**, *511*, 64–88.
- [13] T. Midgley, Jr., A. L. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, *51*, 1294.
- [14] T. Wagner-Jauregg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1932**, *496*, 52–77.
- [15] K. Ziegler, *Chem.-Ztg.* **1938**, *62*, 125–127.
- [16] K. Ziegler, *Handbuch der Katalyse*, Bd. VII, Springer, Heidelberg, **1943**, S. 106–135.
- [17] K. Ziegler, H. Grimm, R. Willer, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1939**, *542*, 90–122.
- [18] „Das Kohlenforschungsinstitut in Mülheim a.d. Ruhr zehn Jahre lang unter neuer Leitung“: K. Ziegler, *Aus der Deutschen Forschung*, Georg Thieme, Stuttgart, **1956**. Siehe auch G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 804–833.
- [19] K. Ziegler, E. Eimers, W. Hechelhammer, H. Wilms, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 43–96.
- [20] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 179–184.
- [21] K. Ziegler, H.-G. Gellert, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 195–203.
- [22] K. Ziegler, *Brennst.-Chem.* **1952**, *33*, 193–200.
- [23] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1954**, *589*, 91–162 (erste Mitteilung der Reihe „Metallorganische Verbindungen“ XIX-XLII, als Fortfüh-



Abbildung 4. Aufnahme während der Nobelpreisverleihung 1963 in Stockholm (links König Gustav VI. Adolf, rechts Karl Ziegler).

- rung der Reihe „Alkaliorganische Verbindungen“ I–XVII).
- [24] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323–329.
- [25] K. Ziegler, *Chim. Ind.* **1952**, *34*, 520–527.
- [26] K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 425–426.
- [27] K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 1–13.
- [28] K. Ziegler, H.-G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke, *Brennst.-Chem.* **1954**, *35*, 321–325.
- [29] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 189–211.
- [30] H. Martin, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1283–1288.
- [31] Lit. [1].
- [32] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [33] K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp, Deutsche Patentschrift 1257430.
- [34] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 306–307.
- [35] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 397–398.
- [36] H. Martin, *Polymere und Patente*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [37] G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 804–833.
- [38] *Nobel-Lectures, Chemistry*, Elsevier, Dordrecht, **1972**.

Quality counts...

The best of chemistry every week

Wiley-VCH
P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim
Germany
Phone +49 (0) 6201 – 606-147
Fax +49 (0) 6201 – 606-172
e-mail: angewandte@wiley-vch.de
www.angewandte.org

21602103_5U

WILEY-VCH