

Ernst Bayer und Volker Schurig

## Stickstoff-Fixierung und Reduktion zu Ammoniak mit metallorganischen Katalysatoren

Aus dem Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Eingegangen am 24. März 1969)

Der Mechanismus der Stickstoff-Fixierung und Reduktion zu Ammoniak mittels metallorganischer Katalysatoren wird untersucht. Es wird angenommen, daß ein Titan(0)-Komplex den Stickstoff bindet und reduziert. Die Systeme  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ /Alkalimetall eignen sich besonders für die Untersuchungen des Reaktionsmechanismus. Neben Stickstoff-Fixierung wird auch eine Wasserstoffaufnahme des Katalysators beobachtet. Die im Verlauf der Stickstoff-Fixierung auftretenden Elektronenspinresonanzspektren geben Hinweise auf die Zwischenstufen der Reaktion.

Die von *Vol'pin* und Mitarbb.<sup>1)</sup> entdeckte Fixierung und Reduktion von elementarem Stickstoff zu Ammoniak mit metallorganischen Verbindungen, z. B. Dicyclopentadienyl-titan(IV)-dichlorid,  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ , bei Gegenwart von Grignard-Verbindungen ( $C_2H_5MgBr$ ) hat zu Spekulationen Anlaß gegeben, daß hier ein Analogon der biologischen Stickstoffassimilation vorliege<sup>2)</sup> und gegebenenfalls auch eine technische Ammoniaksynthese unter milderen Bedingungen auf dieser Basis entwickelt werden könne<sup>3)</sup>. In der Folgezeit sind viele ähnliche Systeme beschrieben worden<sup>4,5)</sup>.

Die Reaktion mit  $(C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$  ist durch Elektronenspinresonanz<sup>6,7)</sup>, kinetische Untersuchungen<sup>8)</sup> und Isotopenmarkierung<sup>9)</sup> verfolgt worden, wobei unterschiedliche Ansichten über den Mechanismus der Fixierung und Reduktion des Stickstoffs erhalten worden sind.

*Brintzinger* hat in der Reaktionslösung ein typisches ESR-Signal gefunden, das er einem Dicyclopentadienyl-titan(III)-dihydrid-Komplex zugeschrieben hat<sup>6,7)</sup>, der den Stickstoff bindet und reduzieren sollte<sup>10)</sup>. *Maskill* und *Pratt*<sup>8)</sup> haben einen Titan(0)-Komplex und *Shilov* und Mitarbb.<sup>9)</sup> eine Nitridbildung angenommen.

1) *M. E. Vol'pin* und *V. B. Shur*, *Nature* [London] **209**, 1236 (1966), und weitere dort zitierte Arbeiten.

2) *H. Brintzinger*, *Biochemistry* **5**, 3947 (1966).

3) *Nachr. Chem. Techn.* **16**, 413 (1968).

4) *E. E. van Tamelen*, *G. Boche*, *S. W. Ela* und *R. B. Fechter*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5707 (1967).

5) *G. Henrici-Olivé* und *S. Olivé*, *Angew. Chem.* **79**, 898 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 873 (1967).

6) *H. Brintzinger*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4305 (1966).

7) *H. Brintzinger*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6871 (1967).

8) *R. Maskill* und *J. M. Pratt*, *Chem. Commun.* **1967**, 950.

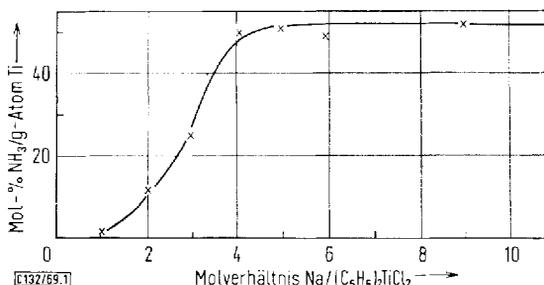
9) *G. N. Nechiporenko*, *G. M. Tabrina*, *A. K. Shilova* und *A. E. Shilov*, *Ber. Akad. Wiss. UdSSR (Doklady Akad. Nauk SSSR)* **164**, 1062 (1965), *C. A.* **64**, 6686a (1966).

10) *H. Brintzinger*, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 4307 (1966).

Zwischen diesen Anschauungen ließe sich eine Entscheidung fällen, wenn man in einem einfachen System den Verbrauch an reduzierendem Agens im Verhältnis zum Titan bestimmt. Außerdem sollte es möglich sein, zu unterscheiden, ob das Auftreten des ESR-aktiven Dicyclopentadienyl-titan(III)-dihydrid-Komplexes mit der Stickstoffbindung und Ammoniakbildung zusammenhängt. An Stelle der von *Vol'pin*<sup>11)</sup> verwendeten Grignard-Verbindungen bei der Reduktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  oder der von *Henrici-Olivé* und *Olivé*<sup>5)</sup> beschriebenen Alkalimetallnaphthalide lassen sich entsprechend Tab. 1 auch freie Metalle als Reduktionsmittel verwenden<sup>11)</sup>. Das bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  in cyclischen Äthern oder Glykoläthern nicht zur Reduktion des  $Ti^{IV}$  benutzte Metall kann gravimetrisch bestimmt und so das verbrauchte Reduktionsmittel quantitativ gemessen werden. Die hier als Reduktionsmittel benutzten Metalle lassen ferner eine günstigere zeitliche Verfolgung der Reaktion zu, da sie langsamer abläuft als bei Verwendung von Grignard-Reagentien.

Bei der Reduktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Ce oder La in Tetrahydrofuran tritt nach einem anfänglichen Farbumschlag von Rot nach Gelbgrün eine schwarze Suspension auf. Diese absorbiert Stickstoff unter Normalbedingungen, und nach Hydrolyse mit verdünnter Säure läßt sich Ammoniak nachweisen (Tab. 1). Stickstoffreduktion tritt auch bei Verwendung anderer Titanverbindungen auf. So wird bei der Reduktion von  $TiCl_4$  und  $C_5H_5TiCl_3$  mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran etwa die gleiche Ammoniakmenge erhalten wie mit  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ . Ferner lassen sich auch drei- und zweiwertige Titankomplexe  $[(C_5H_5)_2Ti^{III}Cl]_2$ ,  $(C_5H_5)_2Ti^{III}BH_4$ ,  $[(C_5H_5)_2Ti^{II}]_2$  unter gleichzeitiger Stickstoffreduktion mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran umsetzen.

Näherer Aufschluß über den Mechanismus der Stickstoff-Fixierung wurde durch die Reaktion von einigen elektropositiven Metallen mit dem Titankomplex  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  in Tetrahydrofuran erhalten: Abbild. 1 zeigt die Abhängigkeit der gebildeten Ammoniakmenge vom Molverhältnis Natrium/ $(C_5H_5)_2TiCl_2$ .



Abbild. 1. Abhängigkeit der Ammoniakausbeute vom Molverhältnis Na/ $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (Na als 50proz. Dispersion in Paraffin) bei 22° und 1 at  $N_2$

Aus Abbild. 1 geht hervor, daß für eine optimale Ammoniakausbeute etwa 4 g-Atome Natrium pro g-Atom Titan erforderlich sind. Bei einem Überschuß an Natrium bleibt die Menge des gebildeten Ammoniaks proportional der Titankonzentration. Daraus ist zu folgern, daß die stickstoff-bindende Komponente das Übergangsmetall Titan ist.

<sup>11)</sup> V. Schurig, Dissertat., Univ. Tübingen 1968.

Tab. 1. Übersicht über die Reaktion von Titan(Zirkonium)-Komplexen mit Metallen in Tetrahydrofuran unter Stickstoff, 22°, 1 at

Komplex	Metall	Molverhältnis Komplex/Metall	Reaktionszeit (Stdn.)	ESR-Spektrum am Ende der Reaktion	Mol-% NH <sub>3</sub> / g-Atom Ti (Zr) nach Hydrolyse
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Li <sup>a)</sup>	Überschuß	35	Triplett g = 1.993	75
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Na <sup>a)</sup>	1 : 4	42	komplex	57
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Na <sup>b)</sup>	1 : 4	18	Triplett g = 1.993	56
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	K <sup>a)</sup>	Überschuß	50	Singulett g = 1.979	8.5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Rb <sup>a)</sup>	Überschuß	18	Singulett g = 1.979	29.5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Cs <sup>a)</sup>	1 : 4	18	Dublett g = 1.989	44
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Mg <sup>c)</sup>	1 : 2	120	Triplett g = 1.993	46
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Ca <sup>a)</sup>	Überschuß	96	komplex	34.5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	La <sup>a)</sup>	Überschuß	72		46
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIVCl <sub>2</sub>	Ce <sup>a)</sup>	Überschuß	40		64
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiIVCl <sub>3</sub>	Na <sup>b)</sup>	1 : 4	5	Triplett g = 1.993	47
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiIVCl <sub>3</sub>	Mg <sup>c)</sup>	1 : 2	24	Triplett g = 1.993	45.5
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> TiIVCl <sub>3</sub>	Ce <sup>a)</sup>	Überschuß	24		35
TiCl <sub>4</sub>	Na <sup>b)</sup>	Überschuß	144	komplex	44
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIII(Cl)] <sub>2</sub>	Na <sup>b)</sup>	1 : 3	72		51
[(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiII] <sub>2</sub>	Na <sup>b)</sup>	1 : 2	24		mind. 30
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> TiIIIBH <sub>4</sub>	Na <sup>b)</sup>	Überschuß	24	komplex	46
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrIVCl <sub>2</sub>	Li <sup>a)</sup>	Überschuß	14		11.5
(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ZrIVCl <sub>2</sub>	Na <sup>b)</sup>	1 : 4	24	Septett g = 1.9915	6.5

a) Stücke. b) 50proz. Paraffindispersion. c) Granalien.

In Tab. 2 wird die Menge an verbrauchtem Reduktionsmittel bei der Reduktion von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> bei Stickstoffausschluß und unter Stickstoff verglichen.

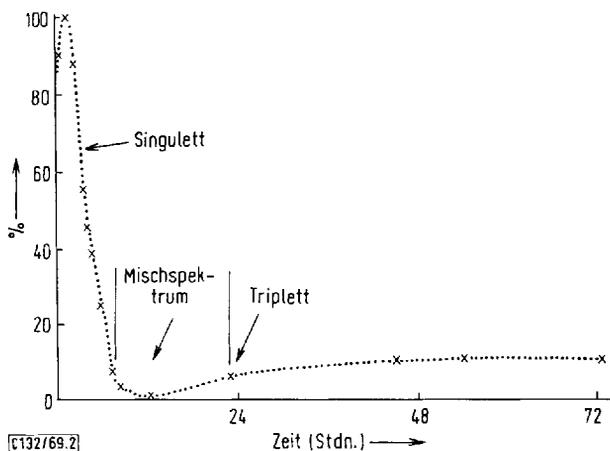
Tab. 2. Verbrauch an g-Äquivv. Metall pro g-Atom Titan bei der Reduktion von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> in Tetrahydrofuran bei 22° und 1 at unter Argon und Stickstoff

Metall	Reaktionszeit (Stdn.)	Gas	Metallverbrauch		Mol-% NH <sub>3</sub> /g-Atom Titan
			g-Atom	g-Äquivv.	
Li	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	Ar	3.82	3.82	—
Li	16 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	3.82	3.82	50
Na	24	Ar	3.75	3.75	—
Na	24	N <sub>2</sub>	3.70	3.70	55
Mg	48	Ar	1.65	3.30	—
Mg	120	N <sub>2</sub>	1.72	3.44	46
Ce	48	Ar	1.30	3.90	—
Ce	48	N <sub>2</sub>	1.25	3.75	49
La	22	N <sub>2</sub>	1.28	3.84	10
La	72	N <sub>2</sub>	1.28	3.84	27.5

Der Verbrauch an Reduktionsmittel ist sowohl unter Argon als auch unter Stickstoff derselbe und beträgt 3 bis 4 g-Äquivv. Metall pro g-Atom Titan. Durch diesen

Befund wird ausgeschlossen, daß die reduzierenden Metalle den Stickstoff unter Nitridbildung (z. B.  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ) reduzieren, da sonst der Verbrauch unter Stickstoff höher sein sollte. Damit erweist sich das Titan auch als stickstoff-reduzierende Komponente des Systems. Ein weiterer denkbarer Mechanismus, bei dem Titan zwar Stickstoff durch Komplexbildung bindet und aktiviert, dieser dann aber durch die in Tetrahydrofuran gebildeten solvatisierten Elektronen der Alkalimetalle zu Ammoniak reduziert wird — in Analogie zu der Reduktion des Stickstoffs im Komplex  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2]^{2\oplus}$  mit  $\text{NaBH}_4$  zu  $\text{NH}_3$ <sup>12)</sup> —, kann ebenfalls ausgeschlossen werden.

Nach Tab. 1 liegt unter den angegebenen Bedingungen die gebildete Ammoniakmenge nicht über 1 Mol  $\text{NH}_3$  pro g-Atom Titan. Dieses Verhältnis wird auch im System  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ <sup>1)</sup> und im System  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/\text{Natriumnaphthalid}$ <sup>13)</sup> nicht überschritten, so wie von *Maskill* und *Pratt*<sup>14)</sup> aus kinetischen Untersuchungen nahegelegt. Der aktive stickstoff-bindende und -reduzierende Titankomplex muß somit drei Elektronen für die Reduktion des Stickstoffes zu Ammoniak liefern können. Da die Komplexe des dreiwertigen Titans  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{III}}\text{Cl}]_2$  und auch des zweiwertigen Titans  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}^{\text{II}}]_2$  erst dann Stickstoff reduzieren, wenn sie mit Natrium zur Reaktion gebracht werden, könnte man mit Vorbehalten schließen, daß eine niedrigere Oxydationsstufe des Titans (I, 0, -I) die Reduktion des Stickstoffes bewirkt. Aus dem Verbrauch an Reduktionsäquivalenten kann jedoch zunächst nicht sicher ausgeschlossen werden, ob drei- oder zweiwertiges Titan mit elektronenreichen Liganden (Hydrid-Anionen) das reduzierende Agens darstellt. Um die Natur des aktiven Titankomplexes zu erforschen, wurden ESR-Untersuchungen in Abhängigkeit von der Reaktionszeit ausgeführt.



Abbild. 2. Intensität der ESR-Signale als Funktion der Zeit bei der Reaktion einer  $5 \times 10^{-2} m$  Lösung von  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  in Tetrahydrofuran mit Natriumpulver (1 : 4) bei  $22^\circ$  und 1 at unter Argon

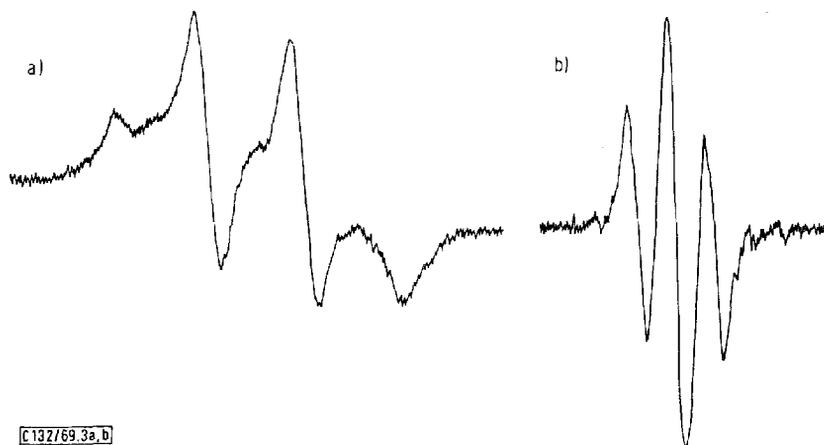
<sup>12)</sup> A. D. Allen und C. V. Senoff, Chem. Commun. **1965**, 621.

<sup>13)</sup> G. Henrici-Olivé und S. Olivé, Angew. Chem. **80**, 398 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 386 (1968).

<sup>14)</sup> R. Maskill und J. M. Pratt, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1914.

Nach Abbild. 2 tritt bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran unter Argon zunächst ein Singulett ( $g = 1.979$ ) auf, das dem Kation  $(C_5H_5)_2Ti^{III}]^{\oplus}$  zugeordnet wird<sup>6)</sup>. Wie aus dem Vergleich mit einer  $(C_5H_5)_2Ti^{III}Cl$ -Standardprobe hervorgeht, verläuft die Reduktion zu  $(C_5H_5)_2Ti^{III}]^{\oplus}$  quantitativ.

Anschließend nimmt die Intensität des Singulett ab, *ohne* daß ein neues Signal auftritt. Dies entspricht der Weiterreduktion in eine diamagnetische Oxydationsstufe des Titans. Nachdem die Intensität auf etwa 1.5% abgenommen hat, tritt ein Mischspektrum auf, in dem in einigen Fällen ein Dublett nachgewiesen werden kann (Abbild. 3a). Am Ende der Reaktion erscheint ein Signal mit einer Hyperfeinaufspaltung in drei Linien, deren relative Intensität 1:2:1 beträgt. Dieses Triplett (Abbild. 3b) entspricht nach Aufspaltung (8 Gauß) und  $g$ -Wert (1.993) dem von *Brintzinger*<sup>6)</sup> bei der Reaktion  $(C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$  in Tetrahydrofuran beobachteten Signal. Es bleibt unter Ausschluß von Sauerstoff mit einer Intensität von etwa 10% des anwesenden Titans wochenlang erhalten.



© 1977/69.3a, b

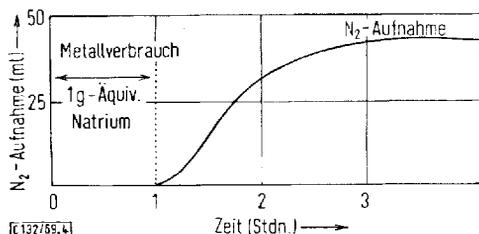
Abbild. 3a). ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Cäsium in Tetrahydrofuran in Argon nach 24 Stdn. bei  $22^\circ$  und 1 at

Abbild. 3b). ESR-Spektrum der Reaktionsmischung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran in Argon nach 24 Stdn. bei  $22^\circ$  und 1 at

Dieses Triplett wurde auch bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Li und Mg und bei der Reaktion von  $C_5H_5TiCl_3$  mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran jeweils am Ende der Reaktion nachgewiesen. Führt man die Reaktion nun unter Stickstoff durch, so ergeben sich ESR-spektroskopisch die gleichen Verhältnisse wie bei der Reaktion unter Argon. Lediglich die Intensität des am Ende der Reaktion auftretenden Triplett ist um  $1/3$  geringer.

Abbild. 4 zeigt die Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit. Stickstoff wird von der Reaktionsmischung absorbiert, nachdem *ein* Reduktionsäquivalent Metall pro  $g$ -Atom Titan verbraucht wurde. Aus dem Vergleich der Abbild. 2 und 4 folgt demnach, daß die Stickstoffaufnahme beginnt, wenn die Formalstufe des dreiwertigen

Titans unterschritten wird (Abnahme des Paramagnetismus der Reaktionsmischung) und beendet ist, wenn das Triplett auftritt. Wir folgern daraus, daß der stickstofffixierende Titan-Komplex diamagnetisch ist.



Abbild. 4. Stickstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natrium in Tetrahydrofuran bei  $22^\circ$  und 1 at  $N_2$  (schematisch)

Da in den Spektren bei der Reaktion unter Stickstoff keinerlei Signale auftreten, aus denen auf eine Titan-Stickstoff-Wechselwirkung geschlossen werden könnte, sollte auch der gebildete Titan-Stickstoff-Komplex diamagnetisch sein. Die aus ESR-Messungen gefolgerte quantitative Bildung von  $(C_5H_5)_2Ti^{III}]^\ominus$  und die Tatsache, daß die Stickstoffaufnahme beginnt, nachdem ein Redoxäquivalent Metall pro Mol  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  verbraucht wurde, zeigt, daß derjenige Komplex, der durch unmittelbare Reduktion von  $(C_5H_5)_2Ti^{III}]^\ominus$  mit Natrium gebildet wird, Stickstoff bindet.

Als Reduktionsprodukt von  $(C_5H_5)_2Ti^{III}]^\ominus$  ist „Titanocen“,  $[(C_5H_5)_2Ti^{II}]_2$ , zu erwarten, zumal es ausgehend von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  durch Reduktion mit 2 Mol Natriumnaphthalid zugänglich ist<sup>15)</sup>.

Da das dimere Titanocen pro Titan nur zwei Elektronen abgeben kann ( $Ti^{2\oplus} \rightarrow Ti^{4\oplus}$ ), kann es jedoch nicht als stickstoffreduzierende Komponente angesehen werden. Ein Titan(II)-Komplex kann nur dann Stickstoff zu Ammoniak reduzieren, wenn er zusätzliche Elektronen in der Koordinationssphäre (z. B. Hydridliganden) enthält. So kann der hypothetische Komplex  $Na[(C_5H_5)_2Ti^{II}H]$  drei Elektronen abgeben, wenn bei der Reduktion des Stickstoffs molekularer Wasserstoff gebildet wird ( $Ti^{2\oplus} \rightarrow Ti^{4\oplus}$ ,  $H^\ominus \rightarrow 1/2 H_2$ ), bzw. vier Elektronen, wenn Protonen abgegeben werden ( $Ti^{2\oplus} \rightarrow Ti^{4\oplus}$ ,  $H^\ominus \rightarrow H^\oplus$ ), die mit dem anwesenden Natrium zu molekularem Wasserstoff reagieren würden. Titanhydrid-Komplexe wurden für die Stickstoffreduktion im System  $(C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$  vorgeschlagen. Nach Brintzinger<sup>10)</sup> soll ein Titan(III)-dihydrid-Komplex Stickstoff unter Bildung von NH-Brücken anlagern. Nach Shilov und Mitarbb.<sup>9)</sup> enthält aber das gebildete Ammoniak nur Hydrolysewasserstoff, wie aus Deuterierungsversuchen hervorgeht. Damit ist klargestellt, daß kein Hydridwasserstoff auf Stickstoff übertragen wird. Wie bei unseren Untersuchungen aus der volumetrischen Verfolgung der Stickstoffaufnahme hervorgeht (Abbild. 4), wird während der Stickstoffaufnahme keine entsprechende Menge molekularen Wasserstoffs gebildet. Auch ließ sich gaschromatographisch keine der

<sup>15)</sup> G. W. Watt, L. J. Baye und F. O. Drummond, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1138 (1966).

gebildeten Ammoniakmenge äquivalente Wasserstoffbildung nachweisen. Es werden lediglich 4 Mol-%  $H_2/g$ -Atom Titan gefunden, ungefähr ein Zehntel der nach der Ammoniakbildung notwendigen Menge. Es sind daher offenbar keine Hydridliganden an der Reduktion des Stickstoffs beteiligt. Titan(II)-Komplexe können damit nicht für die Stickstoffreduktion verantwortlich gemacht werden. Dafür spricht auch, daß „Titanocen“ erst bei der Umsetzung mit Natrium Stickstoff reduziert. Das Ausbleiben eines ESR-Signals bei der Stickstoffaufnahme schließt ebenfalls einen Titan(I)-Komplex aus. Dagegen weist der Verbrauch von annähernd vier Reduktionsmitteläquivalenten pro g-Atom Titan auf einen Titan(0)-Komplex als stickstoff-reduzierende Komponente hin.

Eine Spaltung der Stickstoffdreifachbindung (225 kcal/Mol) unter Bildung eines Titan(0)-nitrids wäre begünstigt durch die hohe Bildungsenthalpie von  $Ti^0-N$ -Bindungen ( $-80$  kcal/Mol). Diese Ansicht würde mit den aus kinetischen Untersuchungen von *Maskill* und *Pratt*<sup>8)</sup> postulierten Anschauungen im System  $(C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$  übereinstimmen, wobei allerdings die Formulierung eines Dicyclopentadien- $\pi$ -titan(0)-Komplexes,  $(C_5H_6)_2Ti^0$ , in unserem System wegen der Gegenwart der Alkalimetalle unwahrscheinlich ist. Offensichtlich handelt es sich bei dem Titan(0)-Komplex um eine außerordentlich reaktive Species, die neben der Stickstoff-Fixierung auch Wasserstoff aus dem Lösungsmittel abstrahiert. Damit könnte das Auftreten von Titanhydrid-Komplexen im ESR-Spektrum (Abbild. 3a und b) erklärt werden. Das Dublett sollte einem Titan-monohydrid-Komplex, das Triplett einem Titan-dihydrid-Komplex der Oxydationsstufe I oder  $-I$  entsprechen.

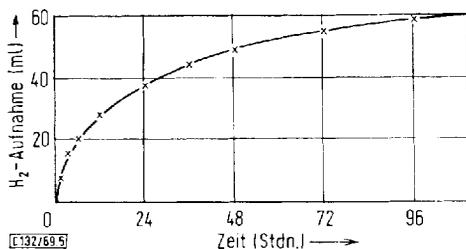
Der hier vorgezeigte Mechanismus der Stickstoff-Fixierung steht im Gegensatz zu den Anschauungen von *Brintzinger*<sup>10)</sup>. Der von diesem Autor entdeckte und als Zwischenprodukt angenommene Dicyclopentadienyl-titan(III)-dihydrid-Komplex<sup>6,7)</sup>, welcher Stickstoff reduzieren soll<sup>10)</sup>, tritt in unseren Experimenten erst am Schluß auf, wenn die Stickstoffaufnahme und -reduktion beendet ist (Abbild. 2 und 4). Demnach handelt es sich hierbei um eine Verbindung in einer niedrigeren Oxydationsstufe des Titans, die an der Stickstoff-Fixierung nicht beteiligt ist, sondern durch Sekundärreaktionen nach der eigentlichen Stickstoffreduktion entsteht. Auch bei Angebot eines Überschusses an Stickstoff und Reduktionsmittel bleibt das Signal des Titan-dihydrid-Komplexes stabil, und es tritt keine Stickstoffreduktion mehr auf. Die Wasserstoffquelle für die Bildung des Dicyclopentadienyl-titan(III)-dihydrid-Komplexes soll im System  $(C_5H_5)_2TiCl_2/C_2H_5MgBr$  die Grignard-Verbindung<sup>6)</sup> und im System  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ /Natriumnaphthalid das Naphthalin sein<sup>5,13)</sup>. Bei der Reduktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Metallen kann der Wasserstoff nur aus dem Lösungsmittel stammen. Es ist nun interessant, ob auch eine Stickstoffreduktion bei Ausschluß des Lösungsmittels erhalten wird. Tatsächlich werden bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit flüssigem Natrium bei  $120^\circ$  ohne Lösungsmittel 3.7 Mol-%  $NH_3$  pro g-Atom Titan nachgewiesen, obwohl hier die Bildung von Hydriden nicht auftreten sollte. Dies spricht ebenfalls gegen den „Hydridmechanismus“. Insbesondere auch die Tatsache, daß bei der Reaktion von  $TiCl_4$  mit Natrium in Tetrahydrofuran, bei der keine Cyclopentadienyl-Liganden zugegen sind, Stickstoff reduziert wird, deutet auf den hier vorgeschlagenen Mechanismus einer Titan(0)-nitrid-Bildung hin.

Die neuerdings von *van Tamelen* und Mitarb.<sup>16)</sup> beschriebene elektrolytische Reduktion von  $Ti(OR)_4$  zu einem stickstoff-fixierenden Komplex ist noch nicht quantitativ oder mit ESR-Messungen verfolgt worden.

#### Zur Frage der katalytischen Stickstoffreduktion

Es wäre nun für eine technische Ammoniakdarstellung sehr wesentlich, daß ein katalytisches System zur Stickstoff-Fixierung und -Reduktion erhalten wird, das sich im Idealfall des billigsten Reduktionsmittels bedient, des Wasserstoffs. In dem hier beschriebenen Stickstoff-Fixierungssystem muß der gebundene und reduzierte Stickstoff durch Hydrolyse als Ammoniak abgespalten werden. Unter geeigneten Bedingungen, die im experimentellen Teil beschrieben sind, läßt sich das zu erneuter Reaktion befähigte  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  zurückgewinnen. *van Tamelen* und Mitarb.<sup>17)</sup> bzw. *Vol'pin* und Mitarb.<sup>18)</sup> haben in den Systemen Titan-tetraisopropylat/Isopropylalkohol/Natriumnaphthalid bzw.  $TiCl_4/Al/AIBr_3$  solche bezüglich Titan katalytischen Systeme beschrieben. Diese Seite einer katalytischen Stickstoffreduktion ist demnach prinzipiell lösbar. Schwieriger erscheint jedoch die katalytische Verwendung des Reduktionsmittels, da dieses irreversibel oxydiert wird.

Der Idealfall wäre ein System, das parallel zu dem stickstoffaktivierenden und -bindenden System molekularen Wasserstoff aktiviert. In Verfolgung dieses Zieles wurde nun die Reaktion der für die Stickstoffreduktion benutzten metallorganischen Verbindungen mit molekularem Wasserstoff untersucht. Überraschend stellte sich hierbei heraus, daß bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran molekularer Wasserstoff unter Normalbedingungen aufgenommen wird. Eine typische Wasserstoffabsorptionskurve zeigt Abbild. 5.



Abbild. 5. Wasserstoffaufnahme als Funktion der Zeit bei der Reaktion von 1 mMol  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit 10 mg-Atom Natriumpulver bei 22° und 1 at in Dioxan

Zur Klärung der Frage, ob Natriumpulver oder reduziertes Titan Wasserstoff bindet, wurden zwei Untersuchungsmethoden angewendet:

- Überschuß an Reduktionsmittel,
- stöchiometrische Mengen an Reduktionsmittel.

In Tab. 3 ist die Wasserstoffaufnahme bei der Reduktion mit Natriumpulver angegeben.

<sup>16)</sup> *E. E. van Tamelen* und *B. Akermark*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4492 (1968).

<sup>17)</sup> *E. E. van Tamelen*, *G. Boche* und *R. Greeley*, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 1677 (1968).

<sup>18)</sup> *M. E. Vol'pin*, *M. A. Ilatovskaya*, *L. V. Kosyakova* und *V. B. Shur*, *Chem. Commun.* **1968**, 1074.

Tab. 3. Aufgenommene Wasserstoffmenge (ccm) bei der Reduktion von 1 mMol  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver (50proz. Dispersion in Paraffin) bei 22° und 1 at in Tetrahydrofuran

mg Natrium, bezogen auf 1 mMol $(C_5H_5)_2TiCl_2$	Molverhältnis Natrium/ $(C_5H_5)_2TiCl_2$	Reaktionszeit (Stdn.)	aufgenommene Wasserstoff- menge (ccm)	Atom-% H-Aufnahme pro g-Atom Natrium
49	2.1 : 1	20	14.3	53.6
92	4 : 1	8	37.8	75.6
179	7.8 : 1	18	32	32.9
230	10 : 1	32	70	56.0
263	11.5 : 1	24	84	58.8
775	34 : 1	18	332	78.7
6250	270 : 1	48	1320	38.8

Die Wasserstoffabsorption steigt, wenn auch nicht linear, mit zunehmender Menge an Natrium an.  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  katalysiert dabei bereits in geringer Konzentration diese Wasserstoffabsorption. Offensichtlich bildet Natriumpulver mit Wasserstoff unter Normalbedingungen Natriumhydrid. In Abwesenheit der Titanverbindung tritt keine Wasserstoffaufnahme ein. Interessant ist nun, daß auch schon eine Wasserstoffabsorption bei der stöchiometrischen Reaktion von unterhalb 4 mg-Atom Natriumpulver mit 1 mMol  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  in Tetrahydrofuran einsetzt. Bei Verwendung von 4 g-Atom Natrium werden 3 g-Atome H aufgenommen. Da bei dieser Reaktion ESR-spektroskopisch die gleichen Erscheinungen auftreten wie bei der Reaktion unter Stickstoff oder Argon (Bildung des Triplets, Abbild. 3b), kann die Wasserstoffaufnahme in diesem Bereich nicht durch Natriumhydridbildung erklärt werden, da das Reduktionsmittel Natrium zunächst zur Reduktion des Titans verbraucht wird. Setzt man an Stelle von Natriumpulver kompaktes Natrium, Lithium, Magnesium oder Cer als Reduktionsmittel ein, die in dieser Form nicht zur Hydridbildung geeignet sein sollten, werden pro g-Atom Titan ebenfalls 3 g-Atome H aufgenommen (Tab. 4).

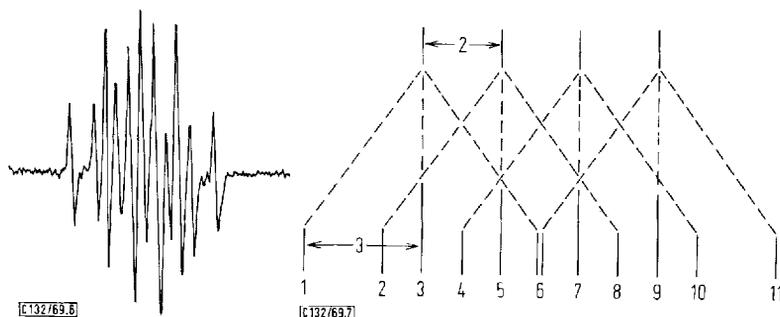
Tab. 4. Aufgenommene Wasserstoffmenge (ccm) bei der Reduktion von 1 mMol  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Metallen bei 22° und 1 at in Tetrahydrofuran

Metall	Natriumpulver (1 : 4)	Natrium	Lithium	Magnesium (Überschuß)	Cer
aufgenommene Wasserstoffmenge pro 1 mMol $(C_5H_5)_2TiCl_2$ in ccm	37.8	31.0	37.3	37.0	40.0

Die Ergebnisse zeigen, daß in diesem Bereich Titan Wasserstoff aktiviert und bindet. Offensichtlich ist dafür die gleiche diamagnetische, aktive Titan(0)-Komponente, die auch Stickstoff-Fixierung hervorruft, verantwortlich.

Bei der zeitlichen Verfolgung der ESR-Spektren werden die gleichen Beobachtungen gemacht wie bei der Reaktion unter Argon oder Stickstoff. Zunächst tritt das Singulett  $[(C_5H_5)_2Ti^{III}Cl]_2$  auf, dessen Intensität bis auf 0.5% abnimmt, danach treten komplexe Übergangssignale auf, aus denen sich am Ende der Reaktion das Triplett (Titan-

dihydrid-Komplex) entwickelt. Interessant ist, daß bei der Reaktion unter Wasserstoff vor Auftreten des Triplets ein Elflinien-Spektrum erhalten wird, welches *nicht* unter Argon oder Stickstoff auftritt (Abbild. 6).



Abbild. 6. ESR-Spektrum bei der Reaktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver (1 : 4) in Tetrahydrofuran unter Wasserstoff nach 15 Std. bei  $22^\circ$  und 1 at, Übergangssignal  
Abbild. 7. Aufspaltung und Intensitätsverhältnis des Spektrums der Abbild. 6

Zum Teil ist dieses symmetrische Undezett bereits durch das Triplett überlagert. Es tritt nur als Übergangssignal auf. Das Intensitätsverhältnis beträgt 1 : 1 : 2 : 1 : 2 : 2 : 2 : 1 : 2 : 1 : 1. Das Zentrum des Signals liegt bei  $g = 1.994$ . Wie Abbild. 7 zeigt, besteht das Signal aus einem Quartett, dessen vier Linien in Triplets aufgespalten sind. Die Hyperfeinaufspaltung des Triplets beträgt 9.9 Gauß, die des Quartetts 6.6 Gauß. Die Aufspaltung in vier Linien (Quartett) kommt entweder zustande durch die Wechselwirkung eines ungepaarten Elektrons des Titans mit einem Kern  $I = 3/2$  (Na) oder mit zwei *nicht* äquivalenten Kernen mit  $I = 1/2$  (H). Der zuletzt angeführte Fall könnte erklären, daß das Signal nur unter Wasserstoff beobachtet wird. Dagegen bereitet die Formulierung eines paramagnetischen Titan-komplexes, der von insgesamt vier Wasserstoffatomen umgeben ist, von denen drei unterschiedlich gebunden sind, Schwierigkeiten. Außerdem tritt unter Deuterium das gleiche Spektrum auf. Es ist deshalb wahrscheinlicher, das Undezett durch die Wechselwirkung eines Natriumkerns und zweier äquivalenter Wasserstoffkerne mit einem paramagnetischen Titankern zu interpretieren. *Henrici-Olivé* und *Olivé*<sup>13)</sup> haben ein analoges Signal im System  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ /Natriumnaphthalid aufgefunden.

Aus den ESR-Untersuchungen unter Wasserstoff bei der Reduktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver (1 : 4) in Tetrahydrofuran folgt:

a) Unter Wasserstoff tritt ein Signal auf, welches von einem Natrium-Titan-dihydrid-Komplex (Undezett) hervorgerufen wird.

b) Dieses Natrium-Titandihydrid ist ein Intermediärprodukt der Reaktion. Am Schluß der Reaktion liegt ein paramagnetischer Titandihydrid-Komplex (Triplett) vor, dessen Konzentration gering ist und dessen Wasserstoff in Analogie zu der Reaktion unter Argon und Stickstoff aus dem Lösungsmittel stammt.

c) Beide Komplexe werden erst dann gebildet, wenn die Wasserstoffaufnahme beendet ist. Das Auftreten von paramagnetischen Titandihydrid-Komplexen ist eine von der Aufnahme molekularen Wasserstoffs durch reduziertes Titan unabhängige Erscheinung.

d) ESR-Spektroskopisch läßt sich die Reaktion von *molekularem* Wasserstoff mit Titan nicht nachweisen. Die wasserstoffbindende Titankomponente ist also diamagnetisch, ebenso der gebildete Titanwasserstoffkomplex.

Bei der Reduktion von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit Natriumpulver in Tetrahydrofuran treten also drei voneinander unabhängige Reaktionen mit freiem bzw. gebundenem Wasserstoff auf:

1) Reaktion von Natriumpulver mit molekularem Wasserstoff zu Natriumhydrid unter katalytischer Beteiligung einer reduzierten Titanverbindung.

2) Reaktion von reduziertem Titan mit molekularem Wasserstoff unter Bildung einer diamagnetischen Titanwasserstoffverbindung. Dies entspricht der Aktivierung und Bindung des Wasserstoffs.

3) Reaktion von reduziertem Titan mit aus dem Lösungsmittel stammendem gebundenem Wasserstoff unter Bildung von paramagnetischen Natrium-Titandihydrid- und Titandihydrid-Komplexen.

Obwohl also unsere Systeme  $(C_5H_5)_2TiCl_2$ /reduzierendes Metall getrennt sowohl Stickstoff als auch Wasserstoff aktivieren und binden, läßt sich keine katalytische Ammoniakbildung aus den Elementen nachweisen. Die geringen Mengen Ammoniak, die beim Durchleiten von  $H_2/N_2$  in den Systemen  $(C_5H_5)_2TiCl_2/Na$ , Lithium in Tetrahydrofuran oder  $(C_5H_5)_2TiCl_2/Li$  in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) nachweisbar sind (1.5 Mol-%  $NH_3/g$ -Atom Titan), ließen sich durch Änderung der Reaktionsbedingungen nicht steigern.

Im Gegensatz zu den Erwartungen wurde gefunden, daß die nach Hydrolyse der Reaktionsprodukte gebildete Ammoniakmenge in Gegenwart von Wasserstoff um etwa die Hälfte niedriger ist als bei alleiniger Anwesenheit von Stickstoff (Tab. 5).

Tab. 5. Inhibierung der Stickstoff-Fixierung durch Wasserstoff.  
Natrium als 50proz. Dispersion, 22°, 1 at, in Tetrahydrofuran

System	Reaktionsbedingungen	Mol-% $NH_3/g$ -Atom Titan
$(C_5H_5)_2TiCl_2/Na$	18 Std. $N_2$	57
$(C_5H_5)_2TiCl_2/Na$	18 Std. $N_2/H_2$ (1 : 1)	25.5
$(C_5H_5)_2TiCl_2/Li$	2.5 Std. $N_2$	50
$(C_5H_5)_2TiCl_2/Li$	18 Std. $N_2/H_2$ (1 : 1)	27

Legt man den hier formulierten Mechanismus der Stickstoff-Fixierung zugrunde, so läßt sich dieses Ergebnis folgendermaßen verstehen: Wasserstoff konkurriert mit Stickstoff um die aktive, reduzierte Titankomponente. Dies führt zu einer Abnahme der fixierten Stickstoffmenge und damit zu einer geringeren Ammoniakausbeute.

Herrn Dr. A. Röder danken wir für die Messung und Interpretation der ESR-Spektren. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für Sachbeihilfen.

## Beschreibung der Versuche

Die verwendeten *Lösungsmittel* (Tetrahydrofuran, Dioxan und Diäthylenglykoldimethyläther) wurden durch Ketylreinigung unter Argon sauerstoff-, stickstoff- und wasserfrei erhalten. — Die im Handel erhältlichen *Metalle* wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Natrium wurde mit Vorteil als 50proz. Dispersion in Paraffin (Fluka AG) verwendet. — *Gase*: Reinst-Stickstoff wurde durch Überleiten über einen BTS-Katalysator von Sauerstoff befreit. Reinst-Argon, Reinst-Wasserstoff und Deuterium wurden ohne weitere Vorreinigung verwendet.

*Übergangsmetallkomplexe*:  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (Fluka AG) wurde aus Xylol umkristallisiert. Durch anschließende Soxhlet-Extraktion in siedendem Chloroform erhielt man zentimeterlange rote Nadeln.

$(C_5H_5)_2ZrCl_2^{19)}$ ,  $C_5H_5TiCl_3^{20)}$ ,  $[(C_5H_5)_2TiCl]_2^{21, 22)}$ ,  $[(C_5H_5)_2Ti]_2^{15)}$  und  $(C_5H_5)_2TiBH_4^{23)}$  waren nach der Literatur zugänglich.

*Beschreibung der Reduktion*: Eine Übersicht über die Reduktion von Titan(Zirkonium)-Komplexen mit den verschiedenen Metallen in Tetrahydrofuran unter Stickstoff bei 1 at und 22° gibt Tab. 1. Im folgenden wird ein typischer Reaktionsansatz beschrieben. Die gleiche Versuchsmethodik wurde auch bei Verwendung anderer Metalle, anderer Lösungsmittel und bei Reaktionen unter Argon und Wasserstoff angewendet: Ein 100-ccm-Kolben mit angeschmolzenem ESR-Röhrchen und verbunden mit einer mit *Reinst-Stickstoff* gefüllten Bürette, wird unter *Reinst-Stickstoff* mit 250 mg  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (1 mMol), 184 mg 50proz. Natrium-Dispersion in Paraffin (4 mg-Atom) und 20 ccm THF gefüllt. Die Mischung wird gerührt. Die Reaktion setzt unter Dunkelfärbung ein. Schließlich beginnt die Stickstoffaufnahme, die an der Bürette verfolgt wird. Nach Beendigung der Aufnahme wird das ESR-Röhrchen im Stickstoffstrom abgeschmolzen und die Probe vermessen. Danach zersetzt man den Inhalt des Kolbens sowie des ESR-Röhrchens unter Eiskühlung nacheinander mit 5 ccm *Äthanol*, 5 ccm *bidest. Wasser* und 5 ccm 20proz. *Schwefelsäure*, wobei die gebildeten Gase durch 5 ccm 20proz. Schwefelsäure geleitet werden. Nach Vereinigen beider Lösungen wird eingedampft und nach Zugabe von 10 ccm 40proz. *Kalilauge* durch Kjeldahl-Destillation *Ammoniak* in 100 ccm *n/100 HCl* übergetrieben. Nach Titration wird ein Ammoniak-Gehalt von 56 Mol-%  $NH_3/g$ -Atom Ti bestimmt.

Die Aufarbeitung kann auch auf folgendem Weg durchgeführt werden: 250 mg  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (1 mMol) und 48.5 mg *Magnesiumspäne* (2 mg-Atom) werden in 20 ccm THF gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird ein Gemisch von  $N_2/Chlorwasserstoff$  (10:1) durch die Lösung geleitet, bis die überstehende Lösung gelbrot ist. Danach wird abfiltriert, das Filtrat zur Trockne eingedampft, in Toluol aufgenommen und erneut filtriert. Die Filterrückstände, die unter anderem  $NH_4Cl$  enthalten, werden in den Kjeldahl-Kolben übergespült und der *Ammoniak*-Gehalt wie oben bestimmt: 46 Mol-%  $NH_3/g$ -Atom Ti. Die Toluollösung wird lichtspektroskopisch untersucht. Anhand der Absorption von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  bei 512 m $\mu$  wurde der Gehalt an zurückgewonnenem  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  zu 35% bestimmt.

*Umsetzung von  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  mit geschmolzenem Natrium*: 250 mg  $(C_5H_5)_2TiCl_2$  (1 mMol) und 1 g Natrium werden unter *Reinst-Stickstoff* in einen 50-ccm-Kolben gebracht und in einem

<sup>19)</sup> G. Wilkinson und J. M. Birmingham, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4281 (1954).

<sup>20)</sup> R. D. Gorsich, J. Amer. chem. Soc. **82**, 4211 (1960).

<sup>21)</sup> J. M. Birmingham, A. K. Fischer und G. Wilkinson, Naturwissenschaften **42**, 92 (1955).

<sup>22)</sup> G. Natta, G. Dall'asta, G. Mazzanti, U. Giannini und S. Cesca, Angew. Chem. **71**, 205 (1959).

<sup>23)</sup> H. Nöth und R. Hartwimmer, Chem. Ber. **93**, 2238 (1960).

Paraffinbad (140°) 6 Stdn. gerührt. Die dunklen Reaktionsprodukte werden vorsichtig unter Trockeneiskühlung mit Äthanol (p. a.) zersetzt und die gebildeten Gase im Argonstrom durch eine Waschflasche mit 10 ccm 20proz. Schwefelsäure geleitet. Der Inhalt der Waschflasche wird mit dem Hydrolysat vereinigt und Ammoniak nach Kjeldahl bestimmt: 3.7 Mol-% NH<sub>3</sub>/g-Atom Ti.

#### Quantitative Untersuchungen

*Verbrauch an Reduktionsmittel:* Bei der Bestimmung des Metallverbrauchs während der Reaktion werden die Metalle in kompakter Form eingesetzt. Nach Abbrechen oder Beendigung der Reaktion wird die Suspension dekantiert, das zurückbleibende Metall mit absol. THF gewaschen und anschließend zurückgewogen.

*Stickstoff- und Wasserstoffaufnahme:* Bestimmung in einer Kleinsthydrierapparatur der Fa. Bender und Hobein, München-Karlsruhe, mit Paraffin als Sperrflüssigkeit (Bürettenvolumen: 50 ccm).

a) *Stickstoffaufnahme:* 1250 mg (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (5 mMol) werden in der Schüttelente in 20 ccm THF unter Reinst-Stickstoff gelöst. In die Vorratshülse gibt man 920 mg 50proz. Natrium-Dispersion (20 mg-Atom). Danach werden Apparatur und Bürette mit Reinst-Stickstoff gefüllt. Innerhalb von 24 Stdn. stellt sich ein konstantes Volumen ein. Die Stickstoffaufnahme wird nach Zugabe des Natriums durch Ablesen an der Bürette verfolgt.

b) *Wasserstoffaufnahme:* Hier wird in derselben Art verfahren. Wegen der starken H<sub>2</sub>-Absorption nimmt man einen kleineren Ansatz: 250 mg (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> (1 mMol) und 184 mg 50proz. Natrium-Dispersion (4 mg-Atom) in 20 ccm THF.

*Nachweis des Ammoniaks:* Der quantitative Nachweis erfolgte durch Kjeldahl-Destillation. Der qualitative Nachweis wurde wie folgt durchgeführt: Die nach saurer Hydrolyse der Reaktionsmischung erhaltene Lösung wird eingedampft, alkalisch gemacht und im Argonstrom unter Rückfluß erhitzt. Das ausgetriebene Ammoniak wird in 5 ccm n/10 HCl aufgefangen. Nach Eindampfen hinterbleibt ein weißer Rückstand, der massenspektroskopisch als NH<sub>4</sub>Cl identifiziert wurde (Peaks bei m/e = 16, 17, 18, 35, 36, 37, 38). Nach Zugabe von Wasser läßt sich Ammoniak nach Nessler und in Gegenwart von Ätzkali durch intensiven Geruch nachweisen.

*Wasserstoffbestimmung:* Der bei der Reaktion von (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> mit Na in Tetrahydrofuran gebildete molekulare Wasserstoff wurde qualitativ und quantitativ gaschromatographisch bestimmt: Gerät F 6/4 HF (Bodenseewerk Perkin Elmer), Säule: 1 m, 1/4" Ø, Silicagel JoCe OS 0.93 (Perkin Elmer), 30/60 mesh; Trägergas 50 ccm N<sub>2</sub>/Min., 50°; Hitzdrahtdetektor. Als Vergleichsprobe wurde Leuchtgas benutzt. Ergebnis: 4 Mol-% H<sub>2</sub>/g-Atom Ti. Die Ammoniakbildung beträgt unter diesen Bedingungen 56 Mol-% pro g-Atom Ti.

Die ESR-Messungen wurden bei Raumtemp. mit einem Varian-V-4502-ESR-Spektrometer durchgeführt. Die g-Werte wurden auf Diphenylpicrylhydrazyl als Vergleichssubstanz bezogen.

Die zur Messung gelangten Proben wurden direkt aus der Reaktionsmischung in ESR-Röhrchen unter dem jeweiligen Reaktionsgas eingeschmolzen. Wasserstoff wurde vor dem Abschmelzen durch Argon ersetzt. Bei den zeitlichen Untersuchungen der ESR-Signale wurde ein 50-ccm-Kolben mit seitlich angeschmolzenem ESR-Röhrchen benutzt, welches nach Füllen mit der Reaktionslösung mit dem Kolben zusammen in den Hohlraum des Gerätes gebracht und vermessen wurde. Auf diese Weise waren die Bedingungen der Messung (Röhrchendicke usw.) bei der Meßreihe ste\*s gleich.