

Untersuchungen über den Aufbau von Titan-tetrachlorid-Aluminiumalkyl-Katalysatorsystemen

Von

A. Simon, L. Kovács, L. Kollár und Gy. Dezsényi

Aus dem Forschungsinstitut für organisch-chemische und Kunststoff-
industrie, Budapest

Mit 16 Abbildungen

(Eingegangen am 26. März 1959)

In der vorliegenden Arbeit wurde die während der Vermischung von Titan-tetrachlorid-Aluminiumalkyl verlaufende Reaktion in ihren Einzelheiten beschrieben. Es wurden Zusammensetzung der entstandenen Fällung, Menge und Zusammensetzung des entwickelten Gases sowie der Reduktionszustand des Titan-chlorids im Molverhältnis zwischen den Komponenten von 0,5—5 bestimmt. Dann wurden unter Zugrundelegung der Daten dieser drei Messungen die Gleichungen aufgestellt, womit sich die Reaktion gut beschreiben läßt. Dementsprechend können, abhängig vom Molverhältnis verschieden zusammengesetzte feste Komplexe und dabei bestimmte Mengen Aluminiumalkyl-halogenide entstehen. Der stabile Komplex polymerisiert die Hauptmenge des ungesättigten Teiles des bei der Vermischung sich entwickelnden Gases, was im gegebenen Fall auch nachgewiesen werden kann.

Auf dem Gebiet der Polymerisation von Olefinen wurden in letzter Zeit sehr bedeutende Entdeckungen gemacht^{1, 2}. Nach deren Veröffentlichung haben auch wir begonnen, uns mit diesem Problemkreis zu beschäftigen. Über die Resultate unserer Untersuchungen sind bereits einige Mitteilungen veröffentlicht worden^{3, 4}. Wir berichten im folgenden über unsere Untersuchungen von Katalysatoren.

¹ K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil und H. Martin, *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955).

² G. Natta, I. Pasquon und E. Giachetti, *Angew. Chem.* **69**, 213 (1957).

³ L. Kovács, A. Simon, Gy. Ghymes und L. Kollár: *Magyar Kémikusok Lapja* **13**, 181 (1958).

⁴ A. Simon, L. Kovács, Gy. Dezsényi und D. Lehoczky, *Magyar Kémiai Folyóirat* **65**, Nr. 6 (1959).

Wie bekannt, ist der aus Titantetrachlorid und Aluminiumtriäthyl gebildete Katalysator typisch für die Niederdruckpolymerisation (nach Ziegler). Mit diesem Katalysatorsystem (und ähnlichen Systemen) haben sich bereits zahlreiche Forscher beschäftigt⁵⁻¹⁰, über die Natur der Katalyse konnte man sich aber bisher bei weitem noch keine einheitliche Meinung bilden, denn in vieler Hinsicht ist sie tatsächlich noch ungeklärt.

Wir haben nun den Versuch unternommen, die Erforschung der Natur von Katalysatorsystemen von mehreren Seiten aus anzugehen.

A. Messungen und Meßergebnisse

a) *Quantitative Untersuchung des Katalysators*: Eine Fällung aus Triäthylaluminium und Titantetrachlorid wurde präpariert und dann untersucht. Eine ausführliche Beschreibung darüber ist in unserer vorhergehenden Mitteilung⁴ zu finden.

Das Molverhältnis der beiden Komponenten variierte zwischen 0,5—5,75. Ihre Benzinlösungen wurden gemischt, das Kondensat mittels Zentrifugierens

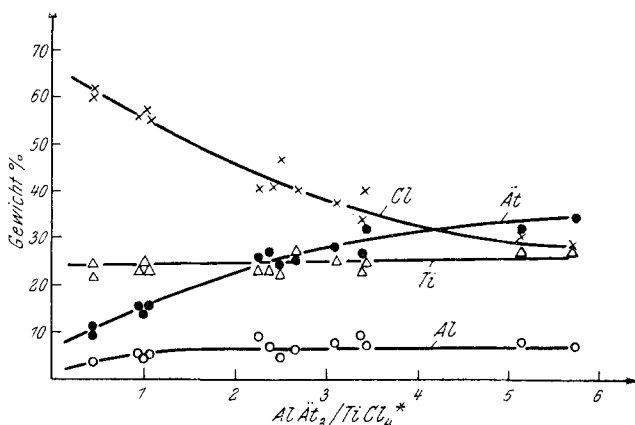


Abb. 1. Zusammensetzung der aus AlEt₃ mit TiCl₄ gebildeten Fällung als Funktion des Molverhältnisses (angegeben in Gewichtsprozenten). x Cl, ○ Al, △ Ti, ● Et

mit Benzin gewaschen und dann getrocknet. Nach Zerstörung der Kohlenstoff-Metallbindungen wurde das Kondensat aufgelöst. An der Oberfläche der Flüssigkeit bildet sich nach Vermischung der beiden Komponenten eine außerordentlich geringe Menge einer weißen wachsartigen Fällung, die in kaltem Tetralin unlöslich, in heißem jedoch löslich ist. Auf diese Erscheinung wollen wir später noch einmal zurückkommen. Titan und Aluminium wurden

⁵ F. Patat und H. J. Sinn, *Angew. Chem.* **70**, 496 (1958).

⁶ D. B. Ludlum und A. W. Anderson, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1380 (1958).

⁷ A. Orsachowsky, *Plastics* **23**, 346 (1958).

⁸ G. Natta, *Plastics* **23**, 345 (1958).

⁹ G. Bier, *Kunststoffe* **48**, 354 (1958).

¹⁰ H. N. Firedländer und K. Oita, *Ind. Engng. Chem.* **49**, 1885 (1957).

* bedeutet Molverhältnis.

mit Ammoniak gefällt und als Oxydgemisch bestimmt. Nach Aufschließung der Oxyde erhielten wir die Titanmenge im Joneschen Reduktor¹¹, das Al aus der Differenz. Chlor wurde im Filtrat der Ammoniakfällung nach Volhard bestimmt. In Abbildung 1 und 2 sind die Resultate der Analysen dargestellt.

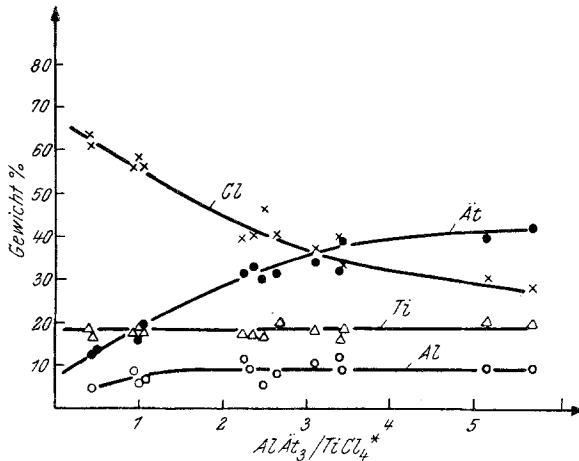


Abb. 2. Zusammensetzung der aus AlEt₃ mit TiCl₄ gebildeten Fällung als Funktion des Molverhältnisses (ausgedrückt in Molprozenten). Punktsymbole wie in Abb. 1

b) Messung des bei der Reaktion von TiCl₄ mit AlEt₃† entstehenden Gases: Durch Umsetzen der beiden Komponenten ohne Solvens wird die Messung einfacher, da weder die Auflösung der gasförmigen Produkte in Lösungsmitteln, noch der Dampfdruck des Lösungsmittels berücksichtigt werden müssen. Die Reaktion der reinen Komponenten wurde folgendermaßen ausgeführt (ausführlicher s. Fußn. 4): Die beiden Komponenten (Zehntelgramme) wurden getrennt in Glaskugeln eingeschmolzen; dabei wurde das Verfahren von Krause und Grosse modifiziert¹². Die beiden kleinen Kugeln wurden in das Reaktionsgefäß gelegt und mit Hilfe eines in Glas eingeschmolzenen Eisenkerns zerquetscht, der von einem Elektromagneten in Bewegung gesetzt wurde. Die Gasmenge ließ sich dann von der Gasbürette ablesen (Abb. 3). Die Ablesungen stimmten auf ± 5% miteinander überein. In Abb. 4 ist die entwickelte Gasmenge als Funktion des Molverhältnisses der Katalysatorsysteme dargestellt.

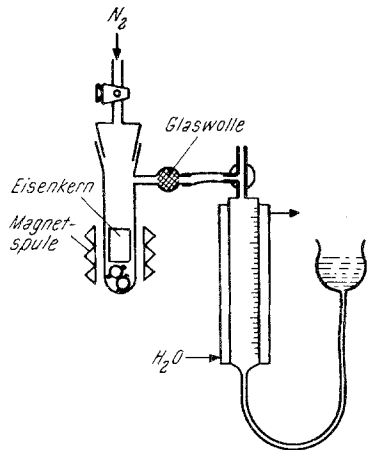


Abb. 3. Modifizierte Zerewitinoff-Apparatur

¹¹ J. Barksdale, Titanium, New York 1949.

¹² E. Krause und A. v. Grosse, Chemie Metallorg. Verb., Borntraeger, Berlin 1937, 806.

† Ät = Äthyl.

lysatorbestandteile dargestellt. Die Menge des entwickelten Gases wurde auf Titan-tetrachlorid so bezogen, daß das im Falle von x_1 Mol $TiCl_4$ sich entwickelnde x_1 Mol Gas als 100% angenommen wurde, also eine willkürlich gewählte Einheit, die dem Vergleich dient.

Bei einem Teil der Gasmengenmessungen wurde die entwickelte Gasmenge 10 bzw. 30 Min. nach der Vermischung (Zertrümmerung der Kugeln) ge-

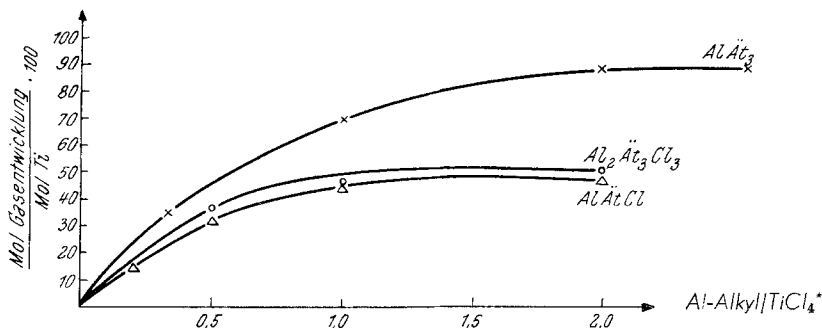


Abb. 4. Bei der Mischung von Al-Alkylen und $TiCl_4$ entwickelte Gasmenge, ausgedrückt in Molprozenten, bezogen auf Mol $TiCl_4$ (* bedeutet Molverhältnis)

messen. Hier wurde ein starkwandiges Reaktionsgefäß verwendet, in dem die Glaskugeln, die die Komponenten enthielten, und der Eisenkern untergebracht wurden. Nach Durchspülung mit Stickstoff wurde das Prüfglas so zugeschmolzen, daß sein Ende nach Anschluß an den Schlauch leicht ab-

brechbar war (Abb. 5a). Im verschlossenen Prüfglas wurden die Kugeln, wie oben erwähnt, zerquetscht, und 10 bzw. 30 Min. nach diesem Zeitpunkt nach Abbrechen des zugeschmolzenen Endes des Prüfglases unter der Gummiröhre gemessen.

In Abb. 6 ist die entwickelte Gasmenge bei verschiedenen Reaktionszeiten dargestellt. Die Resultate sind im Sinne des Obenerwähnten berechnet. Wir wollen bereits hier darauf hinweisen, daß im geprüften Gas kein ungesättigter Bestandteil vorzufinden war.

Bei einem andern Teil der Messungen wurden dann auch die Komponenten des entstandenen Gases untersucht, indem das Volumen der ungesättigten Gase gemessen, ferner das restliche gesättigte Gas nach Vermischung mit Sauerstoff verbrannt und aus der so erhaltenen Kontraktion, wie aus der Bestimmung des entstandenen Kohlendioxyds die Anzahl der Kohlenstoffatome im Gas festgestellt wurde. Diese Untersuchungen haben wir nach den üblichen Methoden ausgeführt. Unser Apparat ähnelte, mit Ausnahme des Reaktionsgefäßes, einem Orsat-Apparat (Abb. 7). In die obere Öffnung des Reaktionsgefäßes wurde eine geschliffene Hülse eingesetzt, in der sich eine geschliffene Röhre auf und ab bewegen kann. Nach Zertrümmerung der die Komponenten

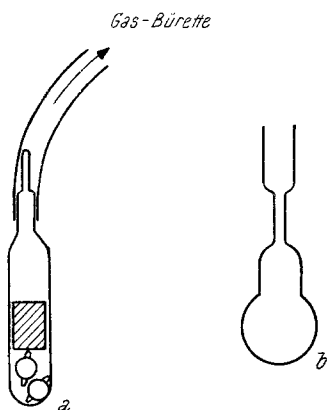


Abb. 5. a Zuschmolzenes Prüfglas mit Einmessungskugeln; b Gefäß zur Füllung der Einmessungskugeln

bestimmung des entstandenen Kohlendioxyds die Anzahl der Kohlenstoffatome im Gas festgestellt wurde. Diese Untersuchungen haben wir nach den üblichen Methoden ausgeführt. Unser Apparat ähnelte, mit Ausnahme des Reaktionsgefäßes, einem Orsat-Apparat (Abb. 7). In die obere Öffnung des Reaktionsgefäßes wurde eine geschliffene Hülse eingesetzt, in der sich eine geschliffene Röhre auf und ab bewegen kann. Nach Zertrümmerung der die Komponenten

enthaltenen Kügelchen und Ableseung der entstandenen Gasmenge wurde die geschliffene Glasröhre bis zum Boden des Gefäßes hinuntergedrückt. Die im Gefäß befindlichen Gase werden dann durch eine N_2 -Menge, welche ungefähr dreimal so groß war wie die entwickelte Gasmenge, aus dem Gefäß verdrängt. Nach Abdrehen des Hahnes des Reaktionsgefäßes ließen

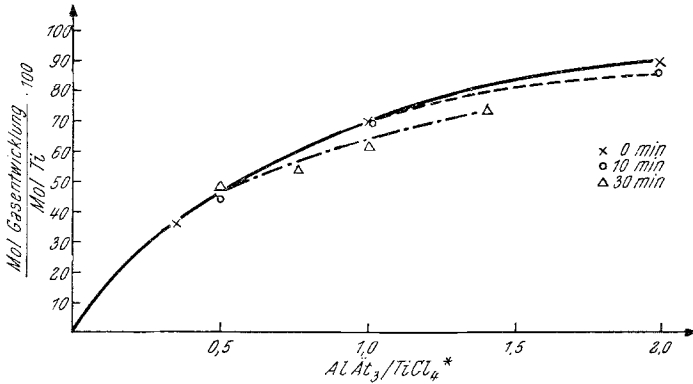


Abb. 6. Bei der Mischung von $AlAl_3$ mit $TiCl_4$ entwickelte Gasmenge, ausgedrückt in Molprozenten, die sich auf die Komponente $TiCl_4$ beziehen (* bedeutet Molverhältnis)

wir das Gas durch eine 20proz. schwefelsaure $HgSO_4$ -Lösung streichen und die Menge des verbrauchten Olefins wurde wiederum in der Gasbürette bestimmt. In das restliche Gas oder einen Teil davon wurde dann die entsprechende Menge Sauerstoff gesaugt und das Gasgemisch mittels eines glü-

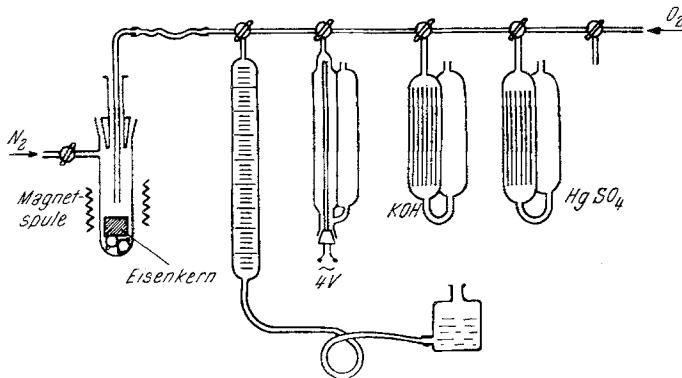


Abb. 7. Apparatur für die Analyse des Gases, das bei der Mischung von $AlAl_3$ mit $TiCl_4$ entstand

henden Platindrahtes verbrannt. Nach Bestimmung der Kontraktion ließen wir das entstandene Kohlendioxyd in 30proz. Kalilauge absorbieren, die Menge desselben wurde ebenfalls durch Gasmessung bestimmt.

In jedem einzelnen Fall machte der ungesättigte Teil des gebildeten Gases weniger als 7% aus, die Resultate streuten jedoch ziemlich stark. Die Tendenz, daß bei höherem Molverhältnis von $AlAl_3/TiCl_4$ die ungesättigte Gasmenge im allgemeinen größer ist, ist jedoch vorhanden.

Die bei der Verbrennung des gesättigten Gases mit Sauerstoff und durch Messungen der Kontraktion bzw. des entstandenen Kohlendioxyds erhaltenen Resultate sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

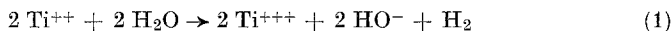
Tabelle 1

$\frac{\text{AlÄt}_3^*}{\text{TiCl}_4}$	Ungesättigtes Gas, %	CO ₂	CO ₂
		Kontraktion	Gesättigtes Gas
0,99	1,9	0,77	2,07
1,03	3,4	0,78	2,35
2,06	4,1	0,68	1,97
2,28	1,1	0,82	2,0
3,5	—	0,76	2,14
3,72	6,2	—	—
3,9	5,0	0,76	2,05
3,95	4,0	—	—

* bedeutet Molverhältnis.

c) *Reduktionsversuche*: Verschiedene Forscher^{6, 11} haben sich bereits mit den während der Einwirkung der beiden Katalysatorkomponenten aufeinander vor sich gehenden Oxydations-Reduktionsprozessen beschäftigt, von *Firedländer* und *Oita* wurden sogar Reduktionsmessungen ausgeführt¹⁰. In einer früheren Arbeit⁸ haben wir uns mit der Reduktion von TiCl₄ ausführlich beschäftigt. Während unserer Versuche reduzierten wir TiCl₄ mit Aluminiumalkyl in verschiedenen Mengen und haben dann die Menge des reduzierten Titans gemessen. Die Verhältnisse haben wir so gewählt, daß für ein Mol TiCl₄ ein, zwei bzw. drei Mol Alkyl berechnet wurden. In diesem Falle läßt sich das reduzierte Titan, falls durch die Reduktion bloß dreiwertiges Titan produziert wird, nach Oxydation mit Eisenionen in saurem Medium sehr leicht bestimmen¹³. Falls jedoch auch zweiwertiges Titan vorhanden ist, dann verursacht dessen Bestimmung bereits Schwierigkeiten, insofern wir kein Reagens finden konnten, das in indifferentem Medium unter den gegebenen Verhältnissen zur Bestimmung von zweiwertigem Titan geeignet gewesen wäre. In apolaren Medien können auch elektrische Meßmethoden keine Anwendung finden. Deshalb wurde als Näherungsmethode das im Gemisch vorhandene Ti(II) mit einer konz. wäßrigen FeCl₃-Lösung zur Reaktion gebracht und das reduzierte Eisen mittels Permanganat bestimmt (von einer dieser Methode ähnlichen Bestimmung erhielten wir inzwischen Kenntnis^{14, 15}).

Als prinzipieller Fehler dieser Methode ist zu betrachten, daß Ti(II) nicht nur mit FeCl₃, sondern auch mit Wasser reagiert¹⁰:



Wir konnten jedoch die Erfahrung machen, daß FeCl₃ bedeutend schneller reagiert als Wasser, und so war es möglich, annähernd richtige und gut reproduzierbare Werte zu erhalten. Obgleich durch obige Fehlerquelle die Genauigkeit beeinträchtigt wird, lieferte uns diese Methode doch ein den Reaktionsverlauf charakterisierendes und zu Vergleichen sehr geeignetes Bild.

¹³ D. F. Herman und W. K. Nelson, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 3877 (1953).

¹⁴ H. Goto und S. Takeyama, Sci. Repts. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, **8**, 1 (1956).

¹⁵ H. Martin und J. Stedefeder, Ann. Chem. **618**, 17 (1958).

Bei den Messungen wollen wir nun von der Voraussetzung ausgehen, daß neben den angewandten Molverhältnissen keine freien (reaktionsfähigen) Metallalkyle vorhanden sind, die die Bestimmung stören würden¹⁰.

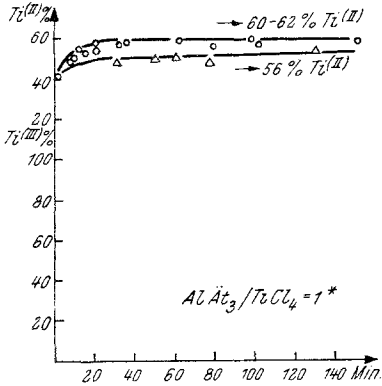


Abb. 8

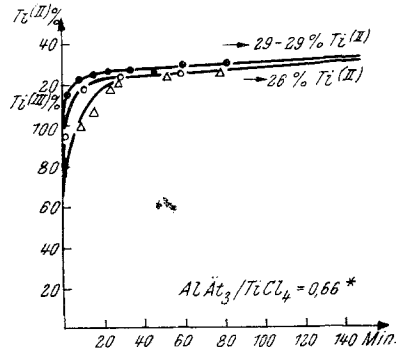


Abb. 9

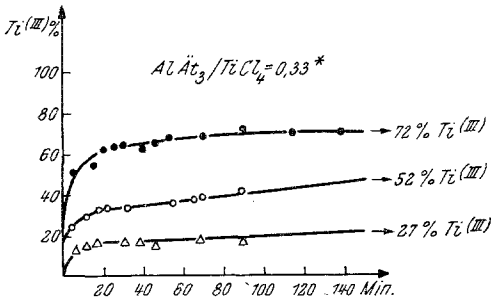


Abb. 10

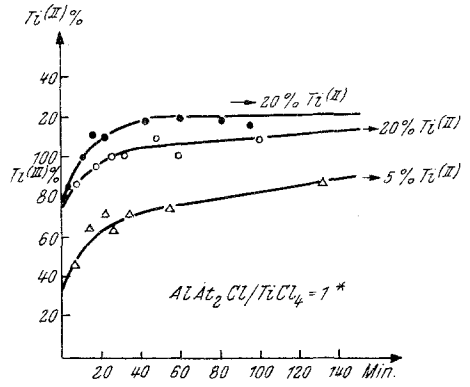


Abb. 11

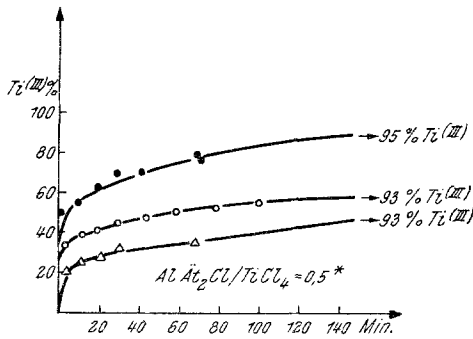


Abb. 12

Abb. 8—12. Reduktion von $TiCl_4$ mit $Al\dot{A}t_3$ und $Al\dot{A}t_2Cl$ in verschiedener Konzentration bei verschiedenen Molverhältnissen. ●: $c_{Ti} = 0,384$ Mol/l, ○: $c_{Ti} = 0,192$ Mol/l, △: $c_{Ti} = 0,096$ Mol/l (* bedeutet Molverhältnis)

Alle Bestimmungen wurden in wasserstoff- und sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre ausgeführt. In ein unten zur Kugel aufgeblasenes, am Schaft ausgezogenes Gläschen (Abb. 5 b) wurde $TiCl_4$ gemessen, nachher Al-Alkyl

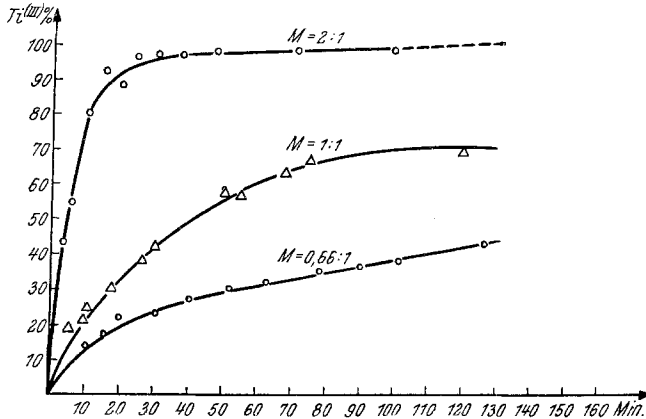


Abb. 13. Reduktion von $TiCl_4$ mit $Al_2\dot{A}t_3Cl_3$ in verschiedenen Molverhältnissen; $M = \frac{1}{2} Al_2\dot{A}t_3Cl_3 / TiCl_4$

eingeführt und beim verjüngten Teil sofort zugeschmolzen. Nach einer bestimmten Zeit wurde unter konzentrierter $FeCl_3$ -Lösung die Kugel zertrümmert und das reduzierte Eisen permanganometrisch bestimmt.

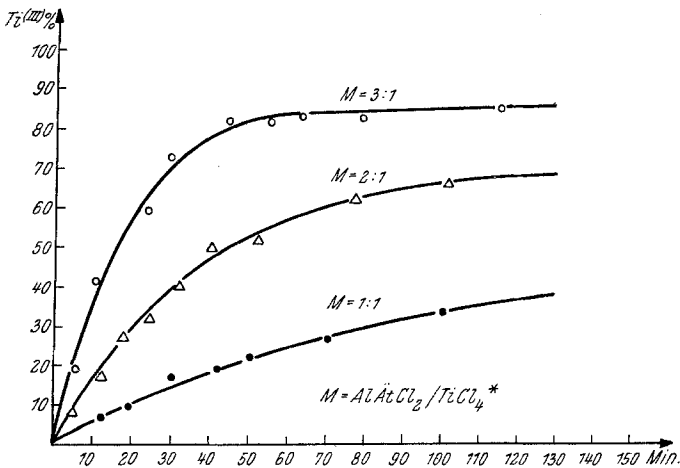
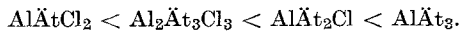


Abb. 14. Reduktion von $TiCl_4$ mit Äthylaluminiumdichlorid in verschiedenen Molverhältnissen M (* bedeutet Molverhältnis)

Die Aktivierungsreihenfolge der untersuchten Aluminiumalkyle gestaltete sich der in einem Molekül vorhandenen Menge von Äthylgruppen entsprechend:



In Abb. 8 ist die reduzierende Wirkung von $Al\dot{A}t_3$ beim Molverhältnis 1:1 in dreierlei Verdünnungen dargestellt. Das Verhältnis der Konzentrationen zueinander ist 1:0,5:0,25, diese drei Verdünnungen wurden übrigens auch bei den weiteren Versuchen verwendet.

Die Reaktion verläuft sehr rasch, ist aber doch eine ausgesprochene Zeitreaktion. Die Resultate einiger innerhalb Sekunden verlaufender Reaktionen weisen zwar streuende, doch bedeutend geringere Werte auf. Wird Triäthylaluminium im Molverhältnis 1:1 und 0,66:1 verwendet, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit und der Reduktionsgrad durch die Verdünnung kaum verändert (Abb. 8, 9). Bei jenen Molverhältnissen aber, wo auf 1 Mol Titan-tetrachlorid eine aktive Gruppe entfällt, wird der Reduktionsgrad allmählich niedriger und auch der Reaktionsverlauf langsamer. Zwischen den drei Verdünnungen zeigt sich auch im Verlauf ihrer Kurven ein ausgesprochener Unterschied (Abb. 10).

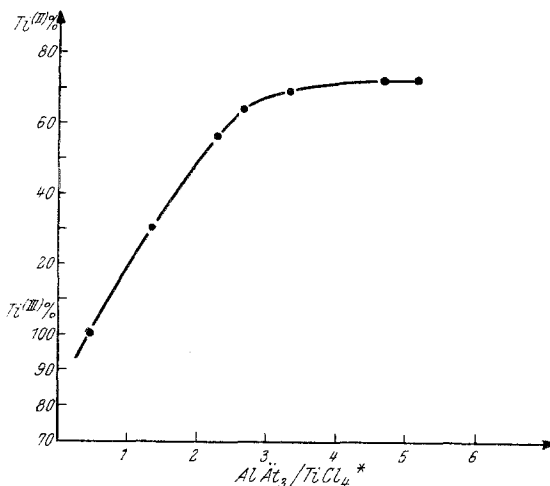


Abb. 15. Reduktionsgrad des Ti-Gehaltes der aus $Al\dot{A}t_3$ und $TiCl_4$ gebildeten Fällung als Funktion des Molverhältnisses (* bedeutet Molverhältnis)

Im Falle des Diäthylaluminiumchlorids wurden, den beiden aktiven Gruppen entsprechend, zwei Molverhältnisse untersucht (Abb. 11). In beiden Fällen lieferten die bei den genannten Verdünnungen durchgeführten Versuchsserien voneinander gut unterscheidbare Werte und ihr Verlauf entsprach der aus der Menge der aktiven Gruppen und der Verdünnung sich ergebenden Reihenfolge (Abb. 11—12).

Beim Äthylaluminiumdichlorid und $Al_2\dot{A}t_3Cl_3$ wurden die Messungen nur bei einer Verdünnung ausgeführt. Da beim Äthylaluminiumdichlorid eine aktive Gruppe vorhanden ist, wurden die Messungen im Molverhältnis 1:1 vorgenommen. Hier war es jedoch auch möglich, das Verhältnis von 2 bzw. 3 Mol Alkyl zu 1 Mol $TiCl_4$ zu messen, da zweiwertiges Titan während der durch uns untersuchten Reaktionszeit nicht entsteht (bei der Analyse läßt sich nämlich kein zweiwertiges Titan in Gegenwart von überschüssigem Alkyl bestimmen, weil auch Alkyl selbst reduziert). Dagegen ist, wie bereits erwähnt, dreiwertiges Titan selbst in diesem Fall bestimmbar, da sich an Al gebundenes Alkyl von Wasser abspalten läßt, ohne das dreiwertige Titan zu verändern.

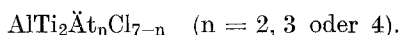
So läßt sich die Reaktion bis zu jenem Punkt, bei dem die gesamte Titanmenge durch Reduktion dreiwertig wird, gut verfolgen. Dasselbe ist beim $\text{Al}_2\text{Ät}_3\text{Cl}_3$ der Fall. In beiden Fällen entspricht dies obigem Kurvenverlauf (Abb. 13, 14).

Da es in letzter Zeit gelungen war, den aus TiCl_4 und Aluminiumtriäthyl gebildeten Katalysator zu präparieren und seine Zusammensetzung zu bestimmen, schien es interessant, den Reduktionszustand des Ti dieser Fälle zu untersuchen. Zur Untersuchung wurde vorherige Methode, selbstverständlich deren erwähnte Fehler mitinbegriffen, verwendet. Hier ist jedoch die Möglichkeit einer durch freie Alkyle verursachten Reduktion ausgeschlossen, und so konnten auch Katalysatoren, die mit größeren Al/Ti-Molverhältnissen gebildet wurden, gemessen werden. Die Resultate sind in Abb. 15 dargestellt (Werte, die die verschiedenen Molverhältnisse angeben, lassen sich hier in demselben Diagramm darstellen. Aus den Abb. 8—10 geht deutlich hervor, daß beim Al-triäthyl der Endzustand sehr rasch eintritt, obgleich die Reduktion als Zeitreaktion verläuft. Die Werte gehören einheitlich einer Reaktionszeit von 10 Min. an). Der Vergleich dieser Messungen mit den vorhergehenden Reduktionsmessungen wird später behandelt.

B. Besprechung der Resultate

Abb. 1 stellt die Veränderung der Ausgangskomponenten als Funktion des Molverhältnisses dar. Es ist auffallend, daß der Titan- und Aluminiumgehalt in den von uns untersuchten Molverhältnisintervallen praktisch konstant ist. Der Chlorgehalt variiert zwischen 70 und 30%, während die Balance, die als organische Komponente zu betrachten ist, zwischen 10 und 35% liegt. Wird dies als Äthylgruppe berücksichtigt, so ergibt sich nach Umrechnung aller Komponenten auf Mol bei jedem Molverhältnis der Ausgangskomponenten dieselbe Summe mit sehr geringen Schwankungen. Trotz alledem wird durch Obiges allein die Gegenwart von Äthylgruppen noch nicht nachgewiesen, weil man auch durch eine Berechnung mit Propyl- oder Butylgruppen sehr annehmbare Werte, obgleich mit schlechterer Übereinstimmung, erhält. Doch berechtigt uns diese Übereinstimmung, die Komponenten als Molprozente darzustellen (Abb. 2).

Auf diese Weise stellt sich heraus, daß im Bereich 1,5 bis 5 des Molverhältnisses Al/Ti der Katalysatorkomponenten 2 Atome Ti auf ein Atom Al entfallen und selbst unterhalb 1,5 die Aluminiummenge nur langsam abnimmt. Im Bereich 1,5—5 der Molverhältnisse Ti/Al läßt sich folgende Formel bestimmen:



Ohne vorläufig zu dieser Formel die entsprechende Struktur suchen zu wollen, führen wir hier sämtliche möglichen, zu dieser empirischen Formel führenden Reaktionen an:

	Al/Ti	Mol Gas/ Mol Ti	
$3 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_5\ddot{\text{A}}\text{t}_2 + \text{Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + \text{Al}\ddot{\text{A}}\text{tCl}_2 + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots$	1,5	2	(2)
$4 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_5\ddot{\text{A}}\text{t}_2 + 3 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots \dots \dots$	2,0	2	(3)
$3 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_4\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{tCl}_2 + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots \dots \dots$	1,5	2	(4)
$4 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_4\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + \text{Al}\ddot{\text{A}}\text{tCl}_2 + 2 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots$	2,0	2	(5)
$5 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_4\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 4 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots \dots \dots$	2,5	2	(6)
$4 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_3\ddot{\text{A}}\text{t}_4 + 2 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{tCl}_2 + \text{Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots$	2,0	2	(7)
$5 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_3\ddot{\text{A}}\text{t}_4 + \text{Al}\ddot{\text{A}}\text{tCl}_2 + 3 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots$	2,5	2	(8)
$6 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 2 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_2\text{Cl}_3\ddot{\text{A}}\text{t}_4 + 5 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 4 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots \dots \dots$	3,0	2	(9)

Unterhalb der obigen Molverhältnisse, wo bereits auch das Aluminium eine bedeutende Veränderung aufweist, wird die Lage komplizierter. So sind z. B. im Falle von $\text{Al/Ti} = 0,5$ die möglichen, zu den entsprechenden empirischen Formeln vom $\text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}\ddot{\text{A}}\text{t}_2$ führende Reaktionen die folgenden:

	Al/Ti	Mol Gas/ Mol Ti	
$3 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 4 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}\ddot{\text{A}}\text{t}_2 + 2 \text{ AlCl}_2\ddot{\text{A}}\text{t} + 5 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots \dots$	0,75	1,25	(10)
$4 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 4 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}\ddot{\text{A}}\text{t}_2 + 2 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + \text{Al}\ddot{\text{A}}\text{tCl}_2 +$ $\quad \quad \quad + 5 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots$	1,0	1,25	(11)
$5 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3 + 4 \text{ TiCl}_4 \rightarrow \text{AlTi}_4\text{Cl}_{12}\ddot{\text{A}}\text{t}_2 + 4 \text{ Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_2\text{Cl} + 5 \ddot{\text{A}}\text{t} \dots$	1,25	1,25	(12)

Die Reaktionsgleichungen passen sich den Meßresultaten genügend gut an, besonders bei niedrigem Molverhältnis.

Nach den obenerwähnten Reaktionsgleichungen gaben wir das Molverhältnis der darin auftretenden Komponenten an, mit dessen Hilfe sich die Zusammensetzung als Funktion des Molverhältnisses leicht verfolgen läßt und wodurch ersichtlich wird, daß es den Werten in Abb. 2 entspricht (bei der Zusammensetzung hat man lediglich die an den rechten Seiten der Gleichungen als erste auftretenden Ti-Al-Komplexe in Betracht zu ziehen, da nur diese fest sind, während die anderen flüssig bzw. gasförmig sind).

Beim Molarverhältnis $\text{Al/Ti} > 3$ hatte sich keine Gleichung ergeben, die die geringe, bei der Menge der Äthylgruppen wahrnehmbare Veränderung beschrieben hätte. Darauf wollen wir im Folgenden noch zurückkommen. Selbstverständlich greifen die Molverhältnis-Intervalle ineinander über, woraus zu schließen ist, daß es sich hier um die Simultanen gegebener Reaktionen handelt. Dies steht auch mit dem graduellen Übergang der Zusammensetzung in guter Übereinstimmung.

Hier ist zu erwähnen, daß wir auf Grund der obigen Resultate einen ähnlichen Zusammenhang erhielten wie *Natta*¹⁶, falls die von ihm mitgeteilten Kurven des Molverhältnisses Cl/Ti bzw. Al/Ti der Reaktionsprodukte als Funktion des Molverhältnisses der reagierenden Komponenten dargestellt werden (Abb. 16). Die Messungen von *Natta* und Mitarbeitern wurden nach einer 2 Min. bei 60° C ausgeführten Reaktion ausgeführt, unsere hingegen nach einer zehnminütigen bei 20° C erfolgten Reaktion.

¹⁶ G. Natta, P. Pino und G. Mazzanti, Gazz. Chim. Ital. 87, 549 (1957).

Das bei der Reaktion von $\text{TiCl}_4\text{-Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ entstehende Gas nimmt an Menge mit dem Molverhältnis Al/Ti zu. Auch hier macht sich der Aktivitätsunterschied der verschiedenen Aluminiumalkyltypen bemerkbar (Abb. 4). Al -trialkyl, $\text{Al}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{Cl}_3$ und Al -dialkylchlorid weisen in derselben Reihenfolge eine abnehmende Gasentwicklung auf. Als interessante Anomalie ist zu betrachten, daß das Dialkylchlorid annähernd so viel Gas entwickelt wie $\text{Al}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{Cl}_3$, obwohl bei letzterem die Zahl der auf 1 Mol entfallenden Äthylgruppen geringer ist.

Bei den oben formulierten Reaktionsgleichungen kommt diese Gasentwicklung zum Ausdruck, jedoch beträgt die Gasmenge gerade das Zweifache dessen, was sich aus den Experimenten ergibt (die letzte Spalte bei den Gleichungen!).

Um eine Erklärung zu erhalten, wollen wir uns einiger bereits erwähnter Tatsachen erinnern:

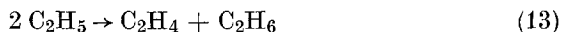
1. In Ampullen, die 10 bzw. 30 Min. lang verschlossen waren, war die Gasentwicklung um einige Prozente geringer als in ungeschlossenen (Abb. 6).

2. Im Gas, das sich in abgeschlossenen Ampullen entwickelt hatte, fanden sich keine ungesättigten Komponenten vor.

3. Das präparierte Kondensat enthielt, besonders bei großen $\text{Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3/\text{TiCl}_4$ -Molverhältnissen, ein wenig paraffinartige Verbindungen.

Auf Grund dieser Tatsachen läßt sich der Schluß ziehen, daß sich der Prozeß tatsächlich den

Reaktionsgleichungen gemäß abspielt und das entstehende Gas sich aus den freiwerdenden Äthylgruppen folgendermaßen bildet¹⁰:



Es entsteht also gesättigtes und ungesättigtes Gas in äquivalenter Menge. Jedoch wird ein großer Teil des ungesättigten Gases im Augenblick der Entstehung an der Oberfläche des sehr aktiven Katalysators polymerisiert, indem dabei Polymerketten verschiedenster Länge zustandekommen.

Selbstverständlich bleiben dagegen die gesättigten Komponenten zur Gänze in der Gasphase, was auch quantitativ den Erfahrungen ent-

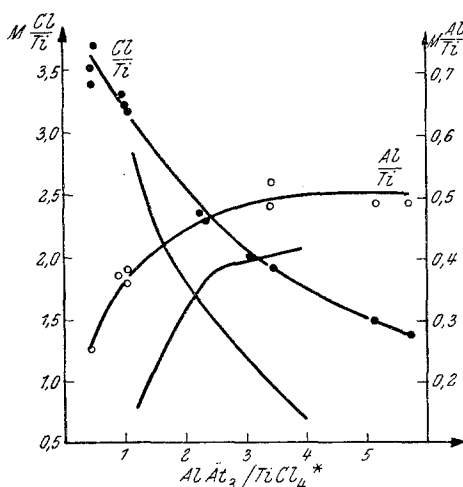


Abb. 16. Zusammensetzung der aus TiCl_4 und $\text{Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3$ gebildeten Fällung, dargestellt nach Natta. Die dick ausgezogene Kurve gibt das von Natta mitgeteilte Resultat an (2 Min. lange Reaktion bei 60°C). Die dünne Linie stellt unsere eigenen, nach einer 10 Min. langen Reaktion bei 20°C erhaltenen Werte dar. Als Funktion des Molverhältnisses der Reaktionskomponenten treten die Grammatom-Verhältnisse Cl/Ti ● bzw. Al/Ti ○ auf (* bedeutet Molverhältnis)

spricht. Auch eine gewisse Menge ungesättigter Komponenten (Äthylen), die im Augenblick der Entstehung aus der Katalysatoroberfläche „entweichen“ sind, sind in der Gasphase vorzufinden. Da die Menge derselben größtenteils vom Zufall bestimmt wird, ist es verständlich, daß die Äthylenmenge im Gas nicht gut reproduzierbar ist, sondern sich innerhalb gewisser Grenzen bewegt.

Diese Vorstellungen sind auch eine Erklärung dafür, warum Gas nach Herstellung in geschlossenen Raum in geringerer Menge vorhanden ist, und warum es kein Äthylen enthält: im verhältnismäßig kleinen Raum wird die ganze Äthylenmenge vom aktiven Katalysator im Laufe der Zeit polymerisiert. Es wäre schwierig, die flüssigen Polymerprodukte unter experimentellen Verhältnissen nachzuweisen. Aber das feste wachsartige Polymer (falls ein aktiver Katalysator wirkt, d. h. bei großem Überschuß an Aluminiumalkyl) ist gut nachzuweisen, worauf oben bereits hingewiesen wurde.

Hier wollen wir noch auf eine scheinbare Anomalie hinweisen. Festes Polymer entsteht bei großen Molverhältnis $\text{Al}\ddot{\text{A}}\text{t}_3/\text{TiCl}_4$, gleichzeitig enthält aber das entwickelte Gas mehr Olefin (Äthylen). Es handelt sich aber lediglich um einen scheinbaren Widerspruch; falls Alkylüberschuß vorhanden ist, ist nämlich die Reaktion, d. h. die Gasbildung, heftiger, und so kann mehr Äthylen „entweichen“ als bei langsamer Reaktion. Zur gleichen Zeit wird das an der Oberfläche des gebildeten aktiven Katalysators gebundene Äthylen zu einem festen Produkt mit großem Molgewicht polymerisiert, was selbstverständlich auf Kosten des flüssigen Paraffins vor sich geht. Darauf weist auch der Umstand hin, daß bei Verminderung des Al/Ti-Molverhältnisses, d. h. bei langsamerer Reaktion, auch die im geschlossenen Raum auftretende Gasvolumenverminderung geringer ist, bzw. bei einem gewissen Wert bereits unmeßbar wird (Abb. 6). Wie bereits erwähnt, ergibt sich im Falle von $\text{Al}_2\ddot{\text{A}}\text{t}_3\text{Cl}_3/\text{TiCl}_4 > 3$ keine Gleichung, die die Werte aus Abb. 4 befriedigen würde. Man hat dabei zu berücksichtigen, daß sich lediglich die Menge der Äthylgruppen verändert und diese Veränderung sehr gering ist. Nehmen wir an, daß sich oberhalb des erwähnten Molverhältnisses die Katalysatorzusammensetzung nicht mehr verändert und das geringe Anwachsen des organischen Bestandteiles sich aus dem in geringer Menge gebildeten festen Polymer ergibt. Diese organische Zunahme steht also mit der Hauptreaktion in keinem Zusammenhang und ist lediglich das Produkt einer sekundären Reaktion.

Als Beweis für das aus Gleichung (2)—(9) sich ergebende, mit Äthylen in gleichem Volum entstehende Äthan wurden bei der Messung von gesättigten Gasen zwei Quotienten berücksichtigt:

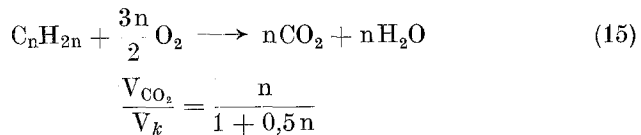
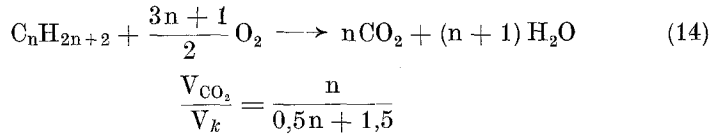
Der Quotient des entstandenen CO_2 (V_{CO_2}) und der Kontraktion (V_k), ferner der Quotient des entstandenen CO_2 und des gesättigten Gasvolumens (V_t) (s. Tab. 2).

V_{CO_2}/V_k hat sich mit sehr guter Annäherung als 0,8 ergeben. Aus folgenden allgemeinen Gleichungen und der vergleichenden Tabelle 2 ergibt sich, daß dieser Wert von den in Frage kommenden Kohlenwasserstoffen lediglich dem Äthan entspricht. Unsere Meßwerte stehen aber auch dem Butylen nahe, jedoch kann es sich hier nicht um Butylen han-

Tabelle 2

	V_{CO_2}/V_k	V_{CO_2}/V_t
CH ₄	0,5	1
C ₂ H ₆	0,8	2
C ₃ H ₈	1,0	3
C ₂ H ₄	1,0	2
C ₃ H ₆	0,83	3
C ₄ H ₈	0,75	4

deln, da es, selbst wenn wir den ungesättigten Zustand außer acht lassen, wegen der Werte V_{CO_2} nicht in Frage kommen kann. Bei unseren Messungen hat sich nämlich V_t mit guter Annäherung dem Äthan entsprechend als 2 ergeben, bei Butylen beträgt dieser Wert 4.



Schließlich hat man die Frage aufzuwerfen, wie in unseren Gleichungen die Valenzzustände von Titan mit unseren Reduktionsmessungen übereinstimmen. Die empirische Formel selbst sagt diesbezüglich nichts aus und man darf auch keineswegs erwarten, daß sich der gebildete Komplex mit der die klassischen Hauptvalenzen bezeichnenden Struktur formulieren ließe. Jedoch weist die auch in den Gleichungen zum Ausdruck kommende Gasbildung auf Reduktion hin und zwar bedeutet jede freiwerdende Äthylgruppe, daß die Titanvalenz um Eins niedriger wird.

Unter Berücksichtigung dessen, daß der erste Teil der Reduktionsversuche innerhalb der Al/Ti-Molverhältnisse 0,33—1 ausgeführt wurden, hat man sie mit den entsprechenden Gleichungen zu vergleichen (10, 11). Wie zu sehen ist, entspricht auch hier die sich aus den Gleichungen ergebende Gasmenge jener aus den Experimenten (Abb. 4) (d. h. im Sinne des Obigen der Hälfte davon). Der aus der Gleichung sich ergebende durch-

schnittliche Valenzwert für Titan hat jedoch um 1,25 vermindert zu werden, was zu bedeuten hat, daß 25% des Titans zweiwertig, die übrigen aber dreiwertig sind. Bei einem Vergleich mit den Reduktionen der konzentriertesten Lösungen (die die gegebenen experimentellen Verhältnisse am besten annähern) ist zu sehen, daß ungef. 60% bzw. 29% Titan zweiwertig werden (s. Abb. 8, 9). Auch der Mittelwert der beiden Werte ist mehr, als sich aus angeführten Gleichungen ergibt.

Die mit isolierten Katalysatoren ausgeführten Messungen von Ti-Reduktionen (Abb. 15) weisen bei den vorhin geprüften Molverhältnissen (1:1) eine sehr gute Übereinstimmung mit den aus den Gleichungen erhaltenen Werten auf (Gl. 10, 11). Innerhalb des Al/Ti-Molverhältnisses 3—5 wurde jedoch statt des den Gleichungen (2)—(9) entsprechenden Ti(II)-Gehaltes von 100% nur 70—80% Ti(II) gemessen. Hingegen ist als auffallende Übereinstimmung zu betrachten, daß innerhalb dieser Molverhältnisse weder im Reduktionsgrad noch in der Zusammensetzung eine wesentliche Veränderung zu beobachten ist. (Abb. 2).

Setzt man voraus, daß die Reaktion nach den Gleichungstypen (2)—(9) verläuft, so ist letztere Messungsmethode die richtigere, da man wegen der im Sinne der Reaktionsgleichungen entstehenden Aluminiumalkyle die vorherige Annahme, daß bei einem Molverhältnis 1:1 freie (reduktionsfähige) Al-Alkyle nicht vorhanden seien, zu verwerfen hat. Bei den für diese Messungen verwendeten Präparaten wurden aber freie Alkyle auf jeden Fall entfernt. Bei den Messungen des ersten Typs besteht die Möglichkeit, daß die infolge der Gegenwart von freien Alkylen und des Reagierens des Wassers auftretenden Fehler (die eine entgegengesetzte Wirkung ausüben), günstigerweise einander mehr oder weniger kompensieren. Um dies zu entscheiden, sind noch weitere Messungen notwendig. Eine vollkommene Übereinstimmung zwischen Messungen und Gleichungen ist jedoch nicht zu erwarten, da es sich um Reaktionen handelt, die nicht selektiv, sondern simultan verlaufen.