

DIE REAKTION ZWISCHEN ALUMINIUMTRIMETHYL UND  
TITANTETRACHLORID

K. Ziegler, H. Martin und J. Stedefeder

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim - Ruhr

(Received 6 November 1959)

DIE Herausgeber dieser Zeitschrift und die Autoren waren beide so liebenswürdig, uns das Manuskript der Mitteilung von Rodriguez, Gabant und Hargitay,<sup>1</sup> zur Kenntnis und Stellungnahme zuzusenden. Wir möchten daraufhin hier das folgende mitteilen:

Das sogenannte "violette Titantrichlorid", wie es aus  $TiCl_4$  und Wasserstoff bei hoher Temperatur entsteht, ist gegenüber Aluminiumtrialkylen recht reaktionsträge. Die Reaktionen betreffen daher in der Regel nur mehr oder weniger dicke Schichten an den Oberflächen der Kristalle. Ein vollständiger Umsatz mit Bezug auf  $TiCl_3$  ist nicht zu erzielen. Rückschlüsse auf eingetretene Veränderungen sind nur auf dem Wege der indirekten Analysen möglich, und dieses Verfahrens haben sich Rodriguez, Gabant und Hargitay bei ihren Versuchen bedient. "Braunes  $TiCl_3$ " aus  $TiCl_4$  und Wasserstoff in der dunklen elektrischen Entladung oder aus  $TiCl_4 + ClAlR_2$

---

<sup>1</sup> L. Rodriguez, J. Gabant und B. Hargitay, Tetrahedron Letters No. 17, 7 (1959).

hergestellt setzt sich dagegen viel vollständiger mit Aluminiumtrialkylen um. Versuche mit der Reaktion  $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , die unmittelbar vergleichbar mit denen der genannten Autoren wären, haben wir nicht gemacht, wohl aber haben wir bereits vor drei Jahren die Reaktion zwischen Aluminiumtrimethyl und Titan-tetrachlorid untersucht. Die Ergebnisse, die einige Beziehungen zur voranstehenden Arbeit haben, sind vor mehr als zwei Jahren in der Dissertation von Stedefeder<sup>2</sup> beschrieben worden.

Die Reaktion gelingt vollständig, d.h. das Titan-tetrachlorid verschwindet ganz. Sie ist bei ganz milden Bedingungen (maximal  $30^\circ\text{C}$ ) möglich, bei denen die Gefahr nachträglicher Veränderungen vermindert sein sollte. Von vielen Versuchen, von denen die Mehrzahl in Lösungen angestellt wurden, wollen wir hier nur zwei - ohne Lösungsmittel - beschreiben. Bei beiden wurde Titan-tetrachlorid sehr vorsichtig unter intensivem Rühren und unter guter Kühlung in Aluminiumtrimethyl eingetropft und zwar - schon weil anders die Mischung gar nicht rührfähig bleiben würde - das eine Mal in 4, das andere Mal in 12 Mole ("1:4"- bzw. "1:12"- "Versuch" bzw. - "Produkt"). Die Temperatur überstieg nicht  $+ 30^\circ\text{C}$ , die Reaktionszeiten waren 2 bzw. 1,5 Stunden + 2 Stunden Nachrühren. Konform mit dem Zutropfen entwich Methan und zwar 1,84 bzw. 1,9 Mol pro Mol  $\text{TiCl}_4$ . Die Entwicklung hörte praktisch mit der Zugabe des  $\text{TiCl}_4$  auf. Hinsichtlich der Methan-Mengen stimmen unsere Versuche mit denen von Rodriguez, Gabant und Hargitay<sup>1</sup> etwa überein, wenn man für das eine Chlor im  $\text{TiCl}_4$  mehr in unseren Versuchen ein zusätzliches Mol Methan rechnet. Anschliessend beseitigten wir alles Flüchtige

---

<sup>2</sup> J. Stedefeder, Dissertation Aachen (1957).

im Hochvakuum bei maximal  $+30^\circ\text{C}$  bis zum konstanten Gewicht des Rückstands.

Trotz der sehr milden Bedingungen der Herstellung stimmte die Zusammensetzung der Rückstände auf keine bestimmte Formel. Für das

"1:4-Produkt" fanden wir:

	Al	Ti (gesamt)	Cl	C	H	Summe
Proz.	11,5	29,1	39,0	13,9	2,73	96,23
Atome	1	1,42	2,60	2,72	6,4	

Das "1:12"-Produkt hatte eine ähnliche Zusammensetzung, enthielt jedoch etwas mehr organische Anteile und einige Prozente weniger Chlor.

Eine bestimmte Korrelation bestand weder zwischen dem in den festen Rückstand eingegangenen Aluminium und dem Chlor (als  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ) im Destillat ("1:4-Produkt": 1:2,6, "1:12-Produkt": 1:3,25) noch etwa zwischen dem bei der Reaktion anfangs entwickelten Methan und dem Chlor im Destillat: 1:1,14 ("1:4-Produkt") bzw. 1:1,28 ("1:12-Produkt"). Pro  $\text{TiCl}_4$  erscheinen 2,06 bzw. 2,54 Mole  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$  im Destillat. Die Stoffbilanz stimmte bei allen Versuchen.

Rodriguez, Gabant und Hargitay<sup>1</sup> haben sich nicht mit der Reduktionswirkung ihrer Produkte gegenüber  $\text{FeCl}_3$  befasst. Wir haben unsere "schwarzen Katalysatoren" nach der kürzlich beschriebenen Titrationsmethode<sup>3</sup> untersucht und festgestellt, dass sie wesentlich mehr  $\text{FeCl}_3$  reduzieren, als der in ihnen enthaltenen Menge Ti als  $\text{Ti}^{\text{III}}$  entspricht. Bezeichnet man den stärker reduzierenden Anteil als  $\text{Ti}^{\text{II}}$ , so enthielt unser "1:4-Produkt" 12,25%  $\text{Ti}^{\text{II}}$  neben 16,75%  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , mithin  $\text{Ti}^{\text{II}}:\text{Ti}^{\text{III}} = 1:1,36$ , das "1:12-Produkt" dagegen 14,2%  $\text{Ti}^{\text{II}}$  neben 14,6%  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , mithin  $\text{Ti}^{\text{II}}:\text{Ti}^{\text{III}}$  sehr nahe = 1:1.

<sup>3</sup> H. Martin und J. Stedefeder, Liebigs Ann. 618, 17 (1958).

Dies entspricht den Resultaten einer sehr grossen Anzahl von Versuchen mit den verschiedensten Aluminiumtrialkylen bzw. Dialkyl-aluminium-hydriden, bei denen als eine Art Grenze oder besser Haltepunkt der Reduktion des  $\text{TiCl}_4$  über einen ziemlich grossen Bereich der Variation der Versuchsbedingungen hinweg immer wieder ein Verhältnis  $\text{Ti}^{\text{II}}:\text{Ti}^{\text{III}} \approx 1$  von uns festgestellt worden ist. Dies scheint uns ähnlich bemerkenswert wie andererseits die Tatsache, dass die Reaktion zwischen  $\text{TiCl}_4$  und Stoffen der Art  $\text{R}_2\text{AlCl}$  über einen ähnlich weiten Bereich der Bedingungen hinweg nie unter die Wertigkeitsstufe  $\text{Ti}^{\text{III}}$  herunterführt. Da man hochaktive Polyäthylenkatalysatoren nach beiden Prinzipien (mit  $\text{AlR}_3$  und mit  $\text{R}_2\text{AlHalogen}$ ) herstellen kann, und da auch Katalysatoren mit der Kombination  $\text{Ti}^{\text{III}} + \text{Ti}^{\text{IV}}$  gesichert sind, so ist die Vorstellung, wie sie in einigen vor kurzem erschienenen Patentschriften<sup>4</sup> entwickelt worden ist, die - wenigstens teilweise - Reduktion unter die Wertigkeitsstufe 3 des Titans sei für die Wirkung der Katalysatoren notwendig, sicher in dieser Form falsch.

Andererseits kann aber auch gar keine Rede davon sein, Katalysatoren aus Aluminiumtriäthyl und Titan-tetrachlorid enthielten so wenig  $\text{Ti}^{\text{II}}$ , wie dies kürzlich Malatesta<sup>5</sup> angegeben hat. Dessen Ergebnisse können mit der von uns beobachteten Erscheinung zusammenhängen, dass sich "schwarze Katalysatoren", die gegenüber  $\text{FeCl}_3$  eine über  $\text{Ti}^{\text{III}}$  stark hinausgehende

---

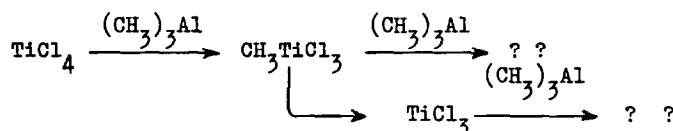
<sup>4</sup> U. S. Pat. 2.905645 v. 22.9.1959, U. S. Prior. 16.8.1954.  
E. J. DuPont de Nemours & Co. (A. W. Anderson, J. Macmillan Bruce, N. G. Merckling und W. L. Truett); - Brit. Pat. 778639 v. 3.8.1955.  
U. S. Prior. 16. u. 30.8.1954; 10., 21. u. 30.9.1954; 22.11.1954.  
Du Pont de Nemours & Co.

<sup>5</sup> A. Malatesta, Canad. J. Chem. **37**, 1176 (1959).

Reduktionswirkung besitzen, sich hinsichtlich der Wasserstoffentwicklung bei der Zersetzung mit Wasser, insbesondere unter milden Bedingungen, verschieden verhalten können, so dass aus der Wasserstoffentwicklung allein kein sicherer Rückschluss auf das Vorliegen der besonderen Reduktionswirkung in den Katalysatoren möglich ist. Diese Reduktionswirkung anders zu erklären als durch die Annahme des Vorhandenseins von  $\text{Ti}^{\text{II}}$ , sehen wir vorläufig keinen zwingenden Grund.

Im übrigen sei auf die Publikation von Martin und Stedefeder<sup>3</sup> verwiesen, in der gezeigt wird, wie der  $\text{Ti}^{\text{II}}$ -Gehalt der "schwarzen Katalysatoren" mit dem Verhältnis  $\text{Al}:\text{Ti}$  zunimmt. Nur bei einem Versuch mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 : \text{TiCl}_4 = 0,5:1$  fehlte  $\text{Ti}^{\text{II}}$  gänzlich, aber schon bei  $\text{Al}:\text{Ti} = 1:1$  war deutlich  $\text{Ti}^{\text{II}}$  (3,3%) nachweisbar und diese Menge stieg schliesslich auf rund 50% für  $\text{Al}:\text{Ti} > 2$ .

Wir wollen uns hier nicht im einzelnen über die sich möglicherweise abspielenden Reaktionen äussern. Man wird sich jedoch mit der Frage beschäftigen müssen, ob die Komplexität der "schwarzen Katalysatoren" nicht vielleicht damit zusammenhängt, dass es mehrere Wege des Reaktionsverlaufs gibt, z.B. lässt sich an eine Reaktionsverzweigung



denken, die durch die Auffindung des Methyltitanchlorids und seiner spontanen Zersetzung unter Bildung von  $\text{TiCl}_3$  durch Beermann<sup>6</sup> nahegelegt

<sup>6</sup> DAS 1023766 v. 16.12.1955. Farbwerke Hoechst A.G. (C. Beermann, H. Bestian und R. Graf).

wird. Die Endprodukte der beiden Reaktionswege brauchen nicht gleichartig zu sein. Dies sei zunächst nicht mehr als ein Schema. Es mag weitere, ähnliche geben. Zur Kennzeichnung der Natur der "schwarzen Katalysatoren" scheint uns das Ergebnis ihrer Zersetzung mit schwerem Wasser nicht unwichtig. Rodriguez, Gabant und Hargitay<sup>1</sup> machen einige Andeutungen hierüber. Wir haben diese Reaktion bereits vor drei Jahren studiert und in der schon erwähnten Dissertation Stedefeder 1957 beschrieben.

Das Volum Gas, das wir bei diesen Versuchen erhielten, entsprach 95% dessen, was man auf Grund des C- und H-Gehalts der "schwarzen Katalysatoren" erwarten sollte. Wir stellten massenspektrometrisch folgende Zusammensetzung fest:

	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3\text{D}$	$\text{CH}_2\text{D}_2$	$\text{CHD}_3$	$\text{CD}_4$	$\text{C}_2\text{C}_3\text{C}_4$ Kohlenwasserstoffe*	$\text{D}_2$	$\text{HD}$
"1:4-Produkt":	3,2	74,1	3,2	1,9	9,5	5	2**	0,4
"1:12-Produkt":	5,0	70,1	3,4	2,5	10,6	5	3**	0,5

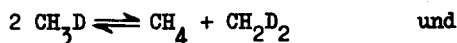
\* zum Teil deuteriert.

\*\* die Deuterolyse wurde unter Bedingungen ausgeführt, bei denen die spontane Oxydation des  $\text{Ti}^{\text{III}}$  unter  $\text{H}_2$ - bzw.  $\text{D}_2$ -Entwicklung noch nicht vollständig verläuft.

Diese Zahlen bedeuten folgendes:

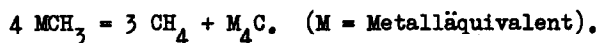
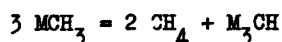
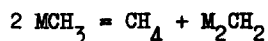
70-74% des Kohlenstoffs sind an Metall gebundene  $\text{CH}_3$ -Gruppen, 5-6% liegen als  $>\text{CH}_2 + \geq\text{CH}$ -Gruppen und ungefähr 10% in Form von "Carbidgruppen"  $>\text{C}<$  vor. Der hohe Gehalt an diesen letzten ist sehr bemerkenswert. Irgendwie wesentlich fehlerhaft kann dies Ergebnis nicht sein, denn gerade beim  $\text{CD}_4$  arbeitet das Massenspektrometer recht genau. Beachtet man, dass auch 3-5% nichtdeuteriertes Methan entstanden, d.h. wesentlich mehr als dem  $\text{HOD}$ -Gehalt unseres schweren Wassers entsprachen, so möchte man

fast vermuten, dass der ursprünglichen Deuterolyse noch ein etwa durch unsere Katalysatoren oder deren Zersetzungsprodukte katalysierter Wasserstoff-Deuterium-Austausch überlagert ist. Nach der Zusammensetzung der Gase mussten dann die Vorgänge

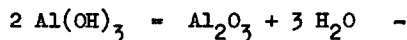
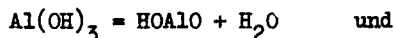


am häufigsten sein, dabei der erste häufiger als der zweite. Tatsächlich stimmt dies qualitativ. Auch entsprechen sich  $\text{CH}_4$  und  $\text{CH}_2\text{D}_2$  erwartungsgemäss der Menge nach ungefähr. Anzeichen für eine solche Katalyse des Austauschs haben wir in besonderen Versuchen tatsächlich festgestellt. Hiernach müsste der Kohlenstoff in den ursprünglichen schwarzen Katalysatoren ganz überwiegend in Form von  $-\text{CH}_3$ -Gruppen einerseits,  $\text{>C<}$ -Gruppen andererseits vorgelegen haben.  $\text{>CH}_2$ - und  $\text{>CH}$ -Gruppen wären, wenn überhaupt, jedenfalls in geringerer Menge als zusammen 5% vorhanden. Das bei der Reaktion  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + \text{TiCl}_4$  frei werdende Methan kann sich bilden

- (1) dadurch, dass Methylradikale ihrer Umgebung Wasserstoff entreissen,
- (2) aus Metall-methylen durch Abspaltung von Methan gemäss



Solche Reaktionen - sie entsprechen Vorgängen wie etwa



sind für Methyllithium und Dimethyl-magnesium schon beschrieben,<sup>7</sup> sie sind

auch charakteristisch für  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  bei  $200^\circ$  und darüber, wie in Kürze an anderer Stelle publiziert werden wird. Wenn solche Reaktionen bei Methyl an Titan viel leichter einträten als am Aluminium, so wäre damit beides, die Abspaltung von Methan (oder eines Teils desselben) und das Vorhandensein von Carbid-Gruppen erklärt. Es wäre auch verständlich, warum die Zwischenglieder - Methylen- und Methin-Gruppen - so auffallend schwach vertreten sind. Aufzuklären bliebe der Verlauf des Übergangs von  $\text{Ti}^{\text{III}}$  in  $\text{Ti}^{\text{II}}$  bzw. - wenn man an  $\text{Ti}^{\text{II}}$  "nicht glaubt" - die Natur und Bildungsweise desjenigen Stoffanteils in den "schwarzen Katalysatoren", dem die über das  $\text{Ti}^{\text{III}}$  hinausgehende Reduktionswirkung zukommt.

---

<sup>7</sup> K. Ziegler, K. Nagel und M. Patheiger, Z. Anorg. Chem. 282, 345 (1955).