

Milano, 20 Aprile 1953.

PROGRAMMI DI LAVORO GRUPPO ZIEGLER.

1. Ing. Crespi - Dr. Zoeter :

- a) dimerizzazione propilene;
- b) dimerizzazione  $\alpha$ -butilene col medesimo apparecchio;
- c) studio dell'influenza del nichel colloidale sulle precedenti dimerizzazioni;
- d) dimerizzazione di propilene o di  $\alpha$ -butilene con iso-butilene.

2. Dr. Magri - Dr. Wilke :

- a) terminare la preparazione del sesqui-cloruro di alluminio;
- b) dimerizzazione dell'etilene a  $\alpha$ -butilene.

3. Dr. Chini - Dr. Koester :

- a) preparazione del catalizzatore col procedimento al fluoruro di sodio.

Lavori successivi in programma :

- a) aromatizzazione del dimero di  $\alpha$ -butilene;
- b) olefine  $C_{12}$ ,  $C_{14}$  da polimerizzazione di etilene;
- c) alti polimeri dell'etilene.

Verso il 15 Maggio sarà disponibile a Mülheim una certa quantità di dimero di  $\alpha$ -butilene. Il dr. Chini si metterà d'accordo col sig. Schoen per inviare al più presto al prof. Natta 5 + 10 litri di questo dimero per iniziare le prove di aromatizzazione.

Or/sl.

1. April 1953  
v.K./Ka.

Professor Dr. Karl Ziegler, Mülheim a.d. Ruhr,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

---

Verfahren zur Polymerisation von Äthylen.

---

In dem deutschen Patent DBP 878 560 sind Verfahren zur katalytischen Polymerisation von Olefinen, insbesondere auch von Äthylen beschrieben worden. Als Katalysatoren werden dabei Aluminiumalkyle, Aluminiumalkylhydride, Aluminiumhydrid sowie Komplexverbindungen dieser Stoffe mit Alkalihydriden oder Alkalialkylen (bzw. -arylen) genannt, d.h. Stoffe, die folgenden Formeln entsprechen:

5  $AlR_3$ ,  $AlHR_2$ ,  $AlH_2R$ ,  $AlH_3$ ,  $MeAlR_4$ ,  $MeAlR_3H$ ,  $MeAlH_4$ ,  
(R = Alkyl oder Aryl, Me = Alkalimetall). Je nach den

10 Versuchsbedingungen können dabei aus Äthylen ganz verschiedenartige Polymerisationsprodukte entstehen.

Die Vorgänge, die sich bei diesen Katalysen im einzelnen abspielen, sind durch zwei Veröffentlichungen von K. Ziegler bekannt geworden (Brennstoff-Chemie, Bd. 33, Nr. 11/12, S. 193-200 (1952), Zeitschrift für angewandte Chemie, 64. Jahrgang (1952), Nr. 12, S. 323-329). Für den Fall des Äthylens ergibt sich danach im einzelnen folgendes Bild:

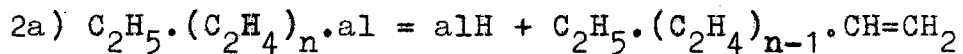
15

1.) Äthylen und Aluminiumalkyl lagern sich zu höheren Aluminiumalkylen zusammen. (Im Nachfolgenden wird zur Vereinfachung  $1/3 Al = al$  gesetzt.) Z.B.

20  $C_2H_5.al + n C_2H_4 = C_2H_5.(C_2H_4)_n.al$   
Ist n eine grosse Zahl, so läuft die Bildung einer solchen Aluminiumverbindung auf eine Polymerisation

des eingesetzten Äthylens hinaus, da der Anteil des in das Reaktionsprodukt fest eingebauten Erregers (hier das  $C_2H_5.al$ ) gegenüber der Menge des polymerisierten Äthylens nicht ins Gewicht fällt. Ist  $n$  klein, so tritt der Charakter des Reaktionsproduktes als höheres Aluminiumalkyl mehr hervor, und man hat es dann mit einer nach stöchiometrischen Gesetzen verlaufenden Bildung von z.B. Aluminiumbutyl, -hexyl, -octyl usw. aus Aluminiumäthyl zu tun. Solche Prozesse, die keine ausgesprochenen Polymerisationen sind, bilden den Gegenstand des deutschen Patents Nr. .... (Patentanmeldung Z 1955 IVc/12 o/21.6.51).

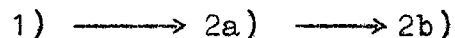
2.) Die gemäß 1) entstandenen höheren Aluminiumalkyle spalten sich in Olefin und Aluminiumhydrid:



Aluminiumhydrid addiert von neuem Äthylen zu Aluminiumäthyl:



und in fortgesetzter Wiederholung des Spiels der Reaktionen



wird Äthylen durch Aluminiumäthyl in einem wirklich "echt"-katalytischen Prozess zu höheren Olefinen, d.h. je nach den Bedingungen zu Buten, Hexen, Octen usw. bzw. zu Mischungen dieser Olefine polymerisiert.

Zur Unterscheidung seien die Prozesse gemäß 1) "Addition", diejenigen gemäß 2) "reine Katalyse" genannt.

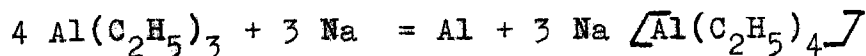
Nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen waren die "Additionen" bei niedrigen, die reinen "Katalysen" bei hohen Temperaturen begünstigt. Dabei würde "niedrig" etwa durch das Gebiet zwischen  $60$  und  $120^\circ$ , "hoch" durch den Bereich  $120 - 250^\circ$  definiert sein. Die Grenzen waren jedoch fließend. Die Erklärung für die Verschiedenheit des Verlaufs bei niedrigen und hohen Temperaturen war sehr einfach: Die Spaltungsprozesse gemäß 2a) waren offenbar bei hoher Temperatur begünstigt und blieben bei niedrigen Temperaturen weitgehend aus.

Es wurde nun die überraschende Beobachtung gemacht, dass der Temperaturbereich der "reinen Katalysen" sehr stark nach unten erweitert werden kann, wenn man dem Hauptkatalysator, dem Aluminiumalkyl, gewisse "Cokatalysatoren" zugibt, deren Menge vielfach nur äusserst klein zu sein braucht. Dann ist es sehr leicht möglich, schon weit unter 100° (und erst recht natürlich auch über 100°) aus Aluminiumtriäthyl und Äthylen praktisch ausschliesslich  $\alpha$ -Butylen bzw. dessen höhere Homologen herzustellen, wobei das Aluminiumtriäthyl am Ende des Versuchs in praktisch der ursprünglich angewandten Menge wieder erhalten wird und sofort wieder verwendet werden kann. Bei 100-120° und Äthylen von ca. 10-100 Atm. Druck ist die Geschwindigkeit dieser katalytischen Polymerisation unter diesen Umständen sehr hoch, und es werden sehr reine geradkettige  $\alpha$ -olefinische Äthylenhomologen erhalten. Darin liegt ein erheblicher Vorteil des neuen Verfahrens gegenüber der ursprünglichen Arbeitsweise ohne Cokatalysator bei wesentlich höheren Temperaturen, da die  $\alpha$ -Olefine von ca. 150° an aufwärts in Dimere mit verzweigter Kette übergehen und deshalb die Erzeugung reiner geradkettiger Äthylenhomologer nicht ganz leicht war.

Auch bei Temperaturen über 150°, d.h. in dem Temperaturgebiet, in dem gemäss dem Patent Nr. 878 560 auch mit reinen Aluminiumalkylen eine überwiegend rein katalytische Polymerisation zu beobachten ist, bringt die Zugabe von Cokatalysatoren eine Verbesserung des Verfahrens, da man die Berührungszeiten zwischen Äthylen und dem Katalysator gegenüber dem ursprünglichen Verfahren wesentlich abkürzen kann. Das bedingt eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute und einen glatteren Reaktionsverlauf.

Als Cokatalysatoren sind sehr verschiedenartige Stoffe brauchbar: Wirksam sind Alkalialuminiumalkyle, z.B. Natriumaluminiumtetraalkyle, wie Natrium-aluminium-tetraäthyl:  $\text{Na}[\overline{\text{Al}}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]$  und Alkalialuminiumalkylhydride, z.B. Natriumaluminium-trialkylhydride wie  $\text{Na}[\overline{\text{Al}}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}]$ .

Man kann die fertig zubereiteten Komplexverbindungen den Aluminiumtrialkylen zusetzen. Oder, einfacher, man behandelt die Aluminiumtrialkyle mit solchen Stoffen, die sie in derartige Komplexverbindungen überführen. Es genügt z.B.,  
5 das Aluminiumalkyl mit etwas Natrium zu erwärmen, bis das Natrium gelöst ist. Der Cokatalysator bildet sich dann gemäss Gleichung



Oder man gibt ein wenig Natriumhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid zum Aluminiumtrialkyl.  
10

Die Komplexverbindungen der Aluminiumtrialkyle oder -alkylhydride oder des Aluminiumhydrids mit Alkalialkylen oder -hydriden sind in dem Patent Nr. 878 560 auch selbst als Polymerisationskatalysatoren für Olefine, insbesondere  
15 auch für Äthylen genannt. Die Wirkung dieser Stoffe als Cokatalysatoren zusammen mit Aluminiumtrialkylen als Hauptkatalysatoren lässt sich aber klar von ihrer Wirkung als Katalysatoren abgrenzen. Als Polymerisationskatalysatoren sind diese Stoffe in reiner Form nämlich weniger wirksam  
20 als die nicht komplexen Aluminiumalkyle, -alkylhydride und dergl., z.B. polymerisiert Lithium- und Natriumaluminiumtetraäthyl Äthylen von 100 Atm. Druck bei + 100°C nicht im mindesten. Die Wirkung beginnt im Falle des  $\text{LiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  bei über 150°, mit der Natriumverbindung erst bei noch höherer Temperatur. Aluminiumtrialkyle dagegen addieren bei 100°  
25 (gemäss 1) Äthylen unter den gleichen Bedingungen sehr rasch. Mischt man ein Aluminiumtrialkyl mit den Komplexverbindungen, so ändert sich an der Geschwindigkeit, mit der das Äthylen aus dem Gasraum verschwindet, praktisch nichts, es entstehen  
30 aber nicht mehr nach 1) höhere homologe Aluminiumalkyle, sondern nur noch reine Äthylenpolymere.

Ausser den genannten Alkaliverbindungen sind Metalle mit grosser Oberfläche als Cokatalysatoren in dem oben ausführlich beschriebenen Sinn wirksam. Man kann daher Äthylen  
35 durch Aluminiumtrialkyle als Hauptkatalysatoren schon bei Temperaturen bis herunter zu 60° zu höheren Äthylen-Homologen, d.h. Buten, Hexen usw. polymerisieren, wenn man den

Reaktionsmischungen fein verteilte Metalle mit stark entwickelter Oberfläche zugibt. Die höchsten Wirksamkeiten lassen sich erzielen, wenn man Metalle in kolloidaler Form verwendet. Solche kolloidalen Metalle sind besonders einfach in den Aluminiumtrialkylhauptkatalysatoren dadurch zu erzeugen, dass man Aluminiumtrialkyl mit solchen Metallsalzen versetzt, die durch das Aluminiumtrialkyl zu den Metallen selbst oder zu Metallverbindungen reduziert werden, bei denen die Metalle eine gegenüber der normalen erniedrigte Wertigkeit entfalten. Dieser Fall ist z.B. beim Kobalt gegeben, dessen Salze mit metallorganischen Verbindungen vom Typ der Magnesium- oder Aluminium-alkyle in Verbindungen des einwertigen Kobalts in entsprechend fein verteilter Form übergeführt werden. Auch derartige Verbindungen sind als Cokatalysatoren brauchbar.

Die Wirkung der feinverteilten Metalle als Cokatalysatoren ist eine sehr allgemeine und nicht auf ganz bestimmte Metalle beschränkt, d.h. wenn man etwa Vergleichsversuche anstellt, bei denen man Aluminiumtriäthyl mit Äthylen unter erhöhtem Druck bei 100° reagieren lässt, einmal ohne jede Metallzugabe und zum anderen unter Zusatz der verschiedensten Metalle in fein verteilter Form, so stellt man dann regelmässig fest, dass bei Gegenwart von Metallen in den Reaktionsprodukten Mengen an Olefinen auftreten, die gegenüber denjenigen Olefinmengen wesentlich vergrössert sind, die man mit Aluminiumtrialkylen und Äthylen allein in Abwesenheit von Metallen erhält. Bei möglichstem Ausschluss von Metallen sind die Reaktionsprodukte zwischen Aluminiumtrialkylen und Äthylen entsprechend den weiter vorn gemachten Literaturangaben praktisch nur höhere Aluminiumtrialkyle, die höchstens ganz geringe Prozentsätze von Olefinen enthalten. Bei Gegenwart von fein verteilten Metallen nimmt der Anteil der Olefine regelmässig zu, und wenn man durch entsprechend feine Verteilung die Metallwirkung genügend steigert, so sind die Olefine ausschließliche Reaktionsprodukte.

Die Wirkung von fein verteilten Metallen als Cokatalysatoren wurde als eine ganz allgemeine bezeichnet. Das soll aber nicht heissen, dass etwa sämtliche Metalle hinsichtlich ihrer Wirkung als Cokatalysatoren völlig gleich wären. Vielmehr sind alle Abstufungen der Wirksamkeit festzustellen. Ein ganz besonders aktives Metall ist Nickel, und die höchste Wirksamkeit tritt dann auf, wenn man einem Aluminiumtrialkyl etwas eines Nickelsalzes zugibt. Es genügen schon Bruchteile eines Prozents. Das Nickelsalz wird in Berührung mit dem Aluminiumtrialkyl sofort reduziert, ein Teil des Nickels fällt aus, ein anderer Teil bleibt mit brauner Farbe kolloidal in Lösung. Trennt man etwa durch Zentrifugieren das in fester Form ausgeschiedene Nickel ab, so ist das verbleibende braun gefärbte nickelhaltige Aluminiumtrialkyl ein Katalysator, der Äthylen fast quantitativ in Buten überführt, und zwar bei allen Temperaturen, bei denen Buten selbst gegen Aluminiumtrialkyle beständig ist, d.h. bis etwa  $120^{\circ}$ . Auch oberhalb  $120^{\circ}$  kann man mit diesem Katalysator noch überwiegend Buten erzeugen, wenn man für eine möglichst kurze Reaktionszeit und eine rasche Entfernung des Butens aus dem Katalysator Sorge trägt. Bei längeren Reaktionszeiten und insbesondere beim portionsweisen Arbeiten in geschlossenen Gefässen muss man unter Umständen aber bereits mit einer sekundären Veränderung des Butens, also etwa dessen Übergang in ein Dimeres, rechnen.

Macht man einen sonst genau gleichen Versuch unter anfänglicher Zugabe eines Chromsalzes zum Aluminiumtrialkyl, so wird bei Temperaturen um  $100^{\circ}$  herum das Äthylen gleichfalls vollständig polymerisiert, allein es bildet sich unter diesen Umständen eine Mischung von Buten, Hexen, Octen und höheren Olefinen, aber es werden keine wesentlichen Mengen des höheren Aluminiumtrialkyls aufgebaut.

Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch mit kolloidalem Nickel als Cokatalysator erzielen, wenn man dessen Menge im Aluminiumtrialkylhauptkatalysator reduziert. Setzt man beispielsweise nur eine so geringe Spur eines Nickelsalzes zum Aluminiumtrialkyl zu, dass die Farbe des Aluminiumtrialkyls gerade eben einen schwachen Gelbstich bekommt, so ist das

erhaltene Reaktionsprodukt dem mit grösseren Mengen kolloidalen Chroms erzeugten sehr ähnlich. Eine gleichartige Beeinflussung der kokatalytischen Wirksamkeit des Nickels lässt sich auch erzielen, wenn man das Nickel nicht in kolloidaler Form, sondern etwa als Raney-Nickel zugibt.

Man hat somit viele Möglichkeiten in der Hand, die durchschnittliche Molekulargrösse der gebildeten Äthylenspolymeren zu beeinflussen. Die höchstwirksamen Kokatalysatoren geben jeweils Buten oder überwiegend Buten, die geringst wirksamen höhere Olefine, und es ist nach dem erfindungsgemässen Verfahren somit möglich, die Polymerisation des Äthylens weitgehend nach Wunsch zu lenken.

Der gebräuchlichste Aluminiumalkyl-Hauptkatalysator ist das Aluminiumtriäthyl. Es ist aber keineswegs notwendig, diese Aluminiumverbindung als Hauptkatalysator zu verwenden. Man kann mit gleichem Erfolg jedes beliebige andere Aluminiumtrialkyl nehmen, das sich dann in der Reaktionsmischung schon zu Beginn des Versuchs in Aluminiumtriäthyl verwandelt. Verwendet man beispielsweise einen durch kolloidales Nickel aktivierten Katalysator von Aluminiumtripropyl, so tritt in Berührung mit Äthylen bei 60 - 120° zunächst eine Mischung von Propylen und Buten als Reaktionsprodukt auf, und es wird auch etwas Penten gebildet. Beseitigt man dann diese Reaktionsprodukte und bringt den Katalysator erneut mit Äthylen zusammen, so liefert er nur noch polymere Äthylene, und zwar bei entsprechender Aktivierung überwiegend Butylen.

#### Beispiele

1.) 300 ccm Aluminiumtriäthyl wurden in einem mit Glas-Raschig-Ringen gefüllten zylindrischen Reaktionsgefäss von 4 cm  $\varnothing$  auf 160° erhitzt, und es wurde dann ein Strom von Äthylen mit der Geschwindigkeit 50 ltr/Std. im Kreislauf durchgeleitet. Die Kreislaufapparatur enthielt geeignete Vorrichtungen zur Herauskondensation des gebildeten Butens und des in Dampfform mit übergegangenen Aluminiumtriäthyls. Das durch die Polymerisation aus dem Kreislauf verschwindende Äthylen wurde ~~ist~~ laufend aus einem Äthylenvorratsbehälter ersetzt. Es war eine Zufuhr von ca. 6-8 ltr.



Äthylen/Stunde notwendig, um den Versuch im stabilen Betrieb zu halten. Entsprechend dieser laufenden Zufuhr an Äthylen liessen sich bei tiefer Temperatur 7 g flüssige höhere Olefine pro Stunde herauskondensieren, die zu 80 % aus  $\alpha$ -Buten und zu etwa 20 % aus Hexen bestanden. Alsdann wurde in das Reaktionsgefäss 70 mg Lithiumhydrid zugegeben. Die notwendige Äthylenzufuhr konnte jetzt sofort auf 12 ltr./Std. gesteigert werden, und die Apparatur lieferte pro Stunde 14 - 15 g flüssige höhere Olefine mit einem  $\alpha$ -Buten-Gehalt von über 80 %.

2.) In einem Autoklaven aus Edelstahl von 200 ccm Inhalt mit möglichst glatter Oberfläche wurden unter Luftabschluss 40 g Aluminiumtriäthyl mit 27 g krist. Natriumaluminiumtetraäthyl und 40 ccm Hexan versetzt. Alsdann presste man in den Autoklaven 26 g Äthylen auf und erhitzte auf  $100^{\circ}$ , wobei der Druck vorübergehend auf 100 Atms stieg. Der Druck ging dann im Laufe von 3 Stunden auf 15 Atm. herunter. Man liess den Autoklaven erkalten und entspannte über eine auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlte Vorlage in einen Gasometer. Im Gasometer sammelte sich 0,3 ltr. Äthylen, in der Vorlage 15 g eines flüssigen Kondensats an, das praktisch ausschliesslich aus Buten-(1) bestand. Durch Erwärmen des Autoklaven im Vakuum liessen sich noch 8 g eines flüssigen Olefingemisches erhalten, das etwa zu  $2/3$  aus  $\alpha$ -Hexen und  $1/3$  aus  $\alpha$ -Octen bestand.

3.) Man verfuhr wie im Beispiel 2 beschrieben, ersetzte aber das Natriumaluminiumtetraäthyl durch 10 ccm einer feineren Suspension von 500 mg Lithiumhydrid in Hexan. Der Versuch lieferte aus 34 g Äthylen 24 g  $\alpha$ -Buten, 1 g Äthylen blieb unverändert, der Rest bestand wie im Beispiel 2 aus höheren Olefinen.

4.) Man verringerte gegenüber den Angaben des Beispiels 3 die Menge des Lithiumhydrids auf 50 mg und erhielt aus 35 g Äthylen 9 g Buten und 12 g einer Mischung von Hexen und Octen. Der Rückstand im Autoklaven wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt, wobei sich grosse Mengen Äthan entwickelten und ein flüssiger Kohlenwasserstoff in Mengen von 13 g übrig blieb. Dieser konnte bei einer anschliessenden Feindestilla-

tion in einer gut wirksamen Drehbandkolonne in Decen, Dodecen und einen Rest höherer Olefine aufgeteilt werden.

5.) Man trocknete zunächst Raney-Nickel entsprechend 1,2 g Nickel durch mehrmalige Suspension in Methanol und anschließendes Abgiessen und mehrmalige Wiederholung dieser Operation mit Äther und dann Pentan. Alsdann trocknete man im Vakuu bei  $90^{\circ}$ , liess Stickstoff in die Apparatur einströmen und versetzte mit 20 ccm Aluminiumtriäthyl. Diese Suspension von Raney-Nickel in Aluminiumtriäthyl wurde sodann in einen 200 ccm Autoklaven aus Edelstahl übergeführt und zusammen mit 40 g Äthylen auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Der Druck sank im Verlauf von einigen Stunden von anfänglich 150 Atm. auf 36 Atm. Die anschliessende Aufarbeitung lieferte 2,5 g unverändertes Äthylen, 6 g Buten und 8 g Hexen-Octen-Gemisch. Aus dem zurückbleibenden Aluminiumtriäthyl konnte wie im Beispiel 4 20 g einer Mischung höherer Olefine gewonnen werden.

6.) 5 ccm Aluminiumtriäthyl wurden mit 300 mg trockenen und sublimierten Nickelacetylaceton versetzt. Die Mischung wurde warm, färbte sich tiefbraun und entwickelte wenig Gas. Man liess die Lösung einige Zeit absitzen, goss dann unter Stickstoff 3 ccm ab und vermischte sie mit 17 ccm Aluminiumtriäthyl. Dieser Katalysator erzeugte in der mehrfach beschriebenen Weise aus 32 g Äthylen 28 g Buten. Statt des Nickelacetylaceton kann man auch wasserfreies Nickelchlorid oder jedes beliebige andere Nickelsalz verwenden.

7.) Man verfährt gemäss Beispiel 6, ersetzt aber das Nickelacetylaceton gegen die äquivalente Menge Chromacetylaceton oder wasserfreien Chromchlorids. Der Versuch liefert unter diesen Umständen aus 34 g Äthylen 5 g Buten, 14 g Hexen-Octen-Gemisch und 15 g höhere Olefine.

In allen beschriebenen Beispielen kann man nach Abtrennung der Reaktionsprodukte den zurückbleibenden aktivierten aluminiumhaltigen Katalysator ohne weiteres wieder mit neuem Äthylen behandeln, und es lässt sich jeder derartige Versuch mit demselben Katalysator beliebig oft wiederholen.

8.) Man füllte in ein druckfestes Rohr aus Stahl von etwa 1 mtr. Länge und 1 ltr. Inhalt zunächst kugelförmige oder ringförmige Füllkörper aus Stahl oder einem keramischen Material und dann 300 ccm Aluminiumtriäthyl ein. Oben auf das Druckrohr setzte man dann noch eine druckfeste ungefähr 50 cm hohe Kolonne mit Raschig-Ringen. Das Aluminiumtriäthyl wird vor dem Versuch durch Zugabe von 2 g Nickelchlorid aktiviert. Alsdann erhitzt man auf eine Temperatur von 120° und lässt unten Äthylen unter 20 Atm. Druck eintreten. Am Kopf der Kolonne zapft man laufend einen Gasstrom ab, den man eine auf -80° gekühlte Vorlage passieren lässt, in der sich dann Buten kondensiert, während unverändertes Äthylen durchgeht und im Kreislauf zurückgeführt werden kann. Die Apparatur liefert bei einer 50 %-igen Umwandlung des Äthylens stündlich ungefähr 100 g Buten neben etwa 5 % Hexen. Enthält das Äthylen keinen Sauerstoff und keine Feuchtigkeit, so bleibt der Katalysator sehr lange wirksam und man kann in dieser Weise sehr grosse Mengen Äthylen in Buten umwandeln.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur katalytischen Polymerisation von Äthylen zu Buten, Hexen und bzw. oder hohen Polymeren bei Gegenwart von Aluminiumalkylen als Katalysatoren bei Temperaturen zwischen 50 und 250<sup>o</sup>, vorzugsweise 80 und 120<sup>o</sup>, dadurch gekennzeichnet, dass die Aluminiumalkyle durch besondere Cokatalysatoren, wie Alkali-aluminiumalkylhydride oder Metalle mit grosser Oberfläche aktiviert werden.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metalle, vorzugsweise Nickel, Kobalt oder Chrom in sehr fein verteilter Form insbesondere in kolloidaler Form verwendet.

10

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die kolloidalen Metalle in den Aluminium-trialkylkatalysatoren selbst durch Zufügen von Metallsalzen herstellt.

15

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Cokatalysatoren Verbindungen von Metallen mit abnorm niedrigen Wertigkeitsstufen anwendet, z.B. Verbindungen des einwertigen Kobalts.

20

17 Marzo 1953.

*Ziegler*

All'ing. Giovanni Crespi e  
al dr. Roberto Magri.

Ho ricevuto oggi la Vostra del 14 Marzo con i particolari dell'incidente toccato all'ing. Chini, al dr. Wilke e alla signorina Welfenberg .

Voi Vi terrete in contatto con l'Ospedale di Duesseldorf, e in caso di qualsiasi necessità, Vi rivolgerete telegraficamente al nostro Rappresentante in Germania :

sig. Aldo Schoen  
Brentanostrasse 9,  
Frankfurt am Main,

il quale è a Vostra disposizione per qualsiasi occorrenza.

Vi prego di portare all'ing. Chini i nostri vivissimi auguri di completo e pronto ristabilimento. Quando saranno note, e Vi prego di trasmettermele subito, le opinioni dei medici curanti circa una previsione sul ristabilimento dell'ing. Chini, prenderemo le decisioni in merito alla continuazione del Vostro lavoro, in relazione anche a quello che resta da fare.

Frattanto, proseguite Voi due; nella mia visita, che confermo per il 27 Marzo, prenderemo ulteriori decisioni.

Con vive cordialità :

Or/sl.

, den 3. Maerz 1953.

Herrn  
Prof. Karl Ziegler  
Max-Planck Institut  
fuer Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm Platz 1  
M U E L H E I M (Ruhr).

Sehr geehrter Herr Professor !

Herr Prof. Natta und ich haetten die Absicht, Ihnen waehrend der naechsten Woche einen Besuch abzustatten, auch um die Fortschritte zu beurteilen, die unsere Techniker im Studium Ihres Verfahrens von verschiedenen Standpunkten aus gemacht haben.

Wir werden wahrscheinlich Freitag, den 13. Maerz um 07. 14 Uhr in Duisburg ankommen. Ich wuerde Ihnen fuer eine telegrafische Zustimmung sehr dankbar sein.

Da wir beabsichtigen, am selben Abend nach Mailand zurueckzukehren, waere ich Ihnen sehr dankbar, wenn Sie uns freundlicherweise die Schlafwagenkarten fuer die Strecke Duisburg-Basel fuer den 13. Maerz abends besorgen moechten.

Ich empfehle mich Ihnen bestens und bleibe

Ihr ergebener

Or/is.

# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 30.000.000.000

MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO 3 Marzo 1953.

VIA F. TURATI, 16

Preg. mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.

Egregio Professore,

ricevo l'unita lettera da parte del  
prof. Ziegler, e poichè avremo occasione di par-  
lare prossimamente con lo stesso prof. Ziegler,  
gradirei conoscere la Sua opinione circa l'impor-  
tanza che possono rivestire i derivati del ciclo-  
pentadiene per la Società Montecatini.

Coi migliori saluti :

*Visoni*

All.  
Or/sl.

C. C. POSTALE: 3/3711 - CAM. DI COMM.: 524 - CASELLA POSTALE: 3598 - TELEFONO: 6333  
TELEFONI INTERURBANI CHIEDERE: GABBRO-MILANO - TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MOD. DIPS 5 (A 5) 5000 - 7-50

# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 30.000.000,000

MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO 23 Ottobre 1952.

VIA F. TURATI, 18

Preg. mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.

*Per favore  
con  
Baccarelli*

Mi riferisco alla Sua del 17 Ottobre al sig. ing. Giustiniani, a proposito dei polietileni ad alto peso molecolare, ottenibili col processo Ziegler.

A quanto ricordo, il prof. Ziegler disse a tale proposito che i polimeri ottenuti per mezzo dell'alluminio alchile, erano fortemente ramificati, ed erano per questa ragione una cosa completamente diversa del politene.

Coi migliori saluti :

*L. Z. B. Orsoni*

Or/sl.

*Orsoni*

*Con riferimento alla Sua  
lettera del 23 Ottobre, che  
riferisce che il campione di  
polietilene Ziegler present*

C. C. POSTALE: 3/8711 - CAM. DI COMM.: 524 - CASELLA POSTALE: 3596 - TELEFONO: 6333  
TELEFONI INTERURBANI CHIEDERE: GABBRO-MILANO - TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MOD. DIPS 6 (A 5) 6000 - 7-50



una velocità di rotazione di  $120^\circ$   
 $1208 \text{ m} / \text{s}$ , ~~una foto~~  
più alta ed un diametro  
di  $120^\circ$  di  $0,7817$ .

La velocità in fatto  
di forma di  $0,977$ .

~~Vedi pubblicazione~~

Tale fatto di prima, come  
risultò dalle pubblicazioni  
all'epoca, è un caso della  
serie del numero di  
rampingoni ed in quanto  
più bene generati per  
la velocità di rotazione.

Fattori di forma  $\epsilon$ , ~~confronto~~  
suscitano per pro dotto con rampingoni

~~Costituzione~~  
~~di un tipo~~

Ziegler: sostituisce di  
O un polibutene è un  
più rampingoni, un caso  
di risultato

- Paraffino Ziegler (p.f.  $\sim 105^\circ$ )  
168

$$S_{120^\circ} = 0,7817$$

$$u_{120^\circ} = 1208 \text{ m/sec}$$

$$f = \frac{u_{\text{per}}}{u_{\text{calc}}} = \frac{1208}{1235} = \underline{\underline{0,977}}$$

- Paraffino al Ru (p.f.  $\sim 115^\circ$ )

$$S_{120^\circ} = 0,7602$$

$$u_{120^\circ} = 1152 \text{ m/sec}$$

$$f = \frac{u_{\text{per}}}{u_{\text{calc}}} = \frac{1152}{1135} = \underline{\underline{1,015}}$$

17 ottobre 1952

GN/mr

Egr. Ing. Piero Giustiniani  
Amministratore Delegato  
Sec. Montecatini  
Milano - via F. Turati 18

Processo Ziegler

Caro Ingegnere,

Nella mia precedente lettera Le avevo accennato alla possibilità di impiego dei polietileni (esa - epta - etileni) ottenibili con il processo Ziegler per la produzione di prodotti tensoattivi e detergenti sintetici.

Vi sono altri campi in cui il processo Ziegler può presentare un enorme interesse. Ziegler ha ottenuto del polietilene a peso molecolare 5.000 operando a pressione di 200 At. Mi sono domandato perchè non è stato possibile a Ziegler di elevare il peso molecolare sino al valore di 15.000 che interessa per i polietileni usati come materie plastiche. Probabilmente la ragione è la seguente: col processo Ziegler si opera a 120° ed a questa temperatura si ha la solidificazione del prodotto di reazione quando il peso molecolare dei polimeri dell'etilene raggiunge 5.000.

Operando in presenza di solventi del polietilene dovrebbe essere possibile mantenere liquido il prodotto di reazione ed elevare il peso molecolare.

Penso che questo potrebbe essere uno dei nuovi campi di studio del processo Ziegler. Se si potessero ottenere dei polietileni a peso molecolare 15.000 a 200 At. si avrebbe un risultato di enorme interesse pratico.

Cordiali saluti

(Prof. G. Natta)

Mailand, den 22. Juli 1952

Herrn

Prof. Dr. K. Ziegler

Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung  
Mülheim (Ruhr) = Kaiser Wilhelm-Platz 1

Ich bitte Sie mich zu entschuldigen, wenn ich erst heute Ihren Schreiben, um Ihnen fuer Ihre Liebenswürdigkeiten während meines Aufenthaltes in Mülheim zu danken.

Nach meiner Rückkunft in Mailand, habe ich viel Arbeit gefunden und ich musste wieder auf Reise gehen, und so dass ich erst heute die Zeit gefunden habe ihnen zu schreiben.

Was wir in Ihrem Institut gesehen habe war sehr interessant. Die Montecatini prüft aus wirtschaftlichen Gesichtpunkt die Anwendungsmöglichkeiten Ihres Verfahren in Italien.

Falls sie günstig erscheinen werden, hoffe ich dass sie bald eine Entscheidung nehmen wird.

Ich hoffe Sie bald in Italien zu sehen. Ich werde in Champoluc von 3. bis 24. August bleiben, und nachher in Wochenende. Meine Familie wird dort bis 15. - 20. September bleiben.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

le 14 Juin 1952

M.le Professeur Dr.Dr.e.h.K.Ziegler  
Kaiser Wilhelm Platz 2  
Mülheim (Ruhr)

Monsieur le Professeur,

nous vous envoyons deux copies de la traduction française de votre conférence, vraiment très intéressante.

La date pour votre conférence a été fixée pour lundi le 23 Juin, et la Société Montecatini pourra aux invitations. La conférence aura lieu dans cet Institut, à cinq heures après midi. Je pense que le Professeur Natta est parfaitement d'accord. Il sera à Milan probablement lundi prochain.

Dans l'attente, veuillez agréer, Monsieur le Professeur, nos meilleurs vœux pour un bon voyage, et nos salutations les plus distinguées.

(Dr. Francesca Pisani)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Istituto di  
Chimica Industriale

M i l a n o , Italien  
Piazza Leonardo da Vinci

Betr.: Vortrag

Ich übersende Ihnen einen Durchschlag meines Schreibens an Herrn Prof. Natta unmittelbar in das Institut mit der Bitte in Abwesenheit von Herrn Natta die zur Vorbereitung meines Vortrags etwa notwendigen Schritte, wie Einladungen etc., zu unternehmen. Wollen Sie mir bitte baldigst mitteilen, ob Ihnen die genannten Termine (23. oder 24. Juni) angenehm sind. Wollen Sie bitte weiter, falls notwendig, Herrn Prof. Natta in Schweden verständigen.

Mit vorzüglicher Hochachtung !

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Ing. Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale

M i l a n o , Italien  
Piazza Leonardo da Vinci 32

Sehr geehrter Herr Kollege !

Vielen Dank für Ihren Brief vom 7.6.52! Ich möchte vorschlagen, daß ich den Vortrag in Mailand am 23. oder 24. Juni halte. Ich würde dann am 21. oder 22. Juni reisen. Früher geht es schlecht, weil ich am 18. und 19. hier noch Termine habe. Ich bitte um baldige Bestätigung für diese Verabredung, damit ich mich entsprechend einrichten kann. Ich sende ein Duplikat dieses Briefes auch unmittelbar an Ihr Institut, damit von dort aus in Ihrer Abwesenheit schon die nötigen Schritte unternommen werden können. Ich freue mich sehr auf ein Wiedersehen in Mailand und verbleibe mit besten Grüßen

Ihr

*Z.*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

② MULHEIM (RUHR), den 9.6.1952  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

② MULHEIM (RUHR), den 9.6.1952  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Ing. Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale

M i l a n o , Italien  
Piazza Leonardo da Vinci 32

Sehr geehrter Herr Kollege !

Vielen Dank für Ihren Brief vom 7.6.52! Ich möchte vorschlagen, daß ich den Vortrag in Mailand am 23. oder 24. Juni halte. Ich würde dann am 21. oder 22. Juni reisen. Früher geht es schlecht, weil ich am 18. und 19. hier noch Termine habe. Ich bitte um baldige Bestätigung für diese Verabredung, damit ich mich entsprechend einrichten kann. Ich sende ein Duplikat dieses Briefes auch unmittelbar an Ihr Institut, damit von dort aus in Ihrer Abwesenheit schon die nötigen Schritte unternommen werden können. Ich freue mich sehr auf ein Wiedersehen in Mailand und verbleibe mit besten Grüßen

Ihr



(Prof. Dr. K. Ziegler)

Prof. Dr. Dr. e. h. K. Ziegler

Herrn  
Prof. G. Natta

M i l a n o  
Piazza Leonardo da Vinci

Sehr geehrter Herr Kollege !

Haben Sie vielen herzlichen Dank für Ihr freundliches Schreiben vom 28. Mai 1952 und für Ihre Einladung nach Mailand. Wie ich Ihnen schon in Frankfurt sagte, werde ich sehr gern nach Mailand kommen, und ich werde Ihnen in den nächsten Tagen noch gesondert schreiben, welcher Termin mir am besten passt. Einstweilen überreiche ich Ihnen beiliegend den deutschen Text meines Vortrags mit der Bitte, ihn doch recht bald ins Französische übersetzen zu lassen. Ich wäre Ihnen sehr dankbar, wenn ich diese Übersetzung bis spätestens 15. Juni noch hierher nach Mülheim haben könnte, da ich mich zunächst noch etwas in der französischen Aussprache üben müßte, wozu ich den Text brauche. Ich hoffe, dass ich dann wieder so gut französisch werde vortragen können, daß die Herren in Mailand mich verstehen.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener



Anlage!

22) MÜLHEIM (RUHR), den 9.6.1952  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Mülheim (Ruhr), den 5.6.1952  
Kaiser-Wilhelm-Platz 2  
Fernruf 40542

Milano, den 7. Juni 1952

Herrn Prof. Dr. K. Ziegler  
Mühlheim (Ruhr)  
Kaiser Wilhelm-Platz 2

Sehr geehrter Herr Kollege!

Ich danke Ihnen vielmals fuer Ihren Brief vom 5. d. M.  
und bin sehr froh zu erfahren, dass Sie unsere Einladung angenom-  
men haben.

Ich fahre Morgen nach Schweden ab, aber beabsichtige  
am 16.-17. d. M. zurückzukommen.

Ich werde in der Zeit 25.-29. in Rom sein, und daher  
ich moechte Sie bitten moeglicherweise zwischen 18. - 24 Juni  
oder nach dem 29. Juni in Mailand zu kommen.

Ich habe Ihren sehr interessante Arbeit gelesen. Der  
Text wird bald moeglich ins franzoesische Sprache von meinen  
Assistenten uebersetzt und Ihnen geschickt.

Ich moechte Sie bitten Ihren Ankuuft-Datum und das  
Datum Ihres Vortrages uns bald mitzuteilen.

Meine Frau wird sehr froh sein auch Ihre Frau in Mailand  
zu sehen.

Mit freundlichen Grüssen  
Ihr sehr ergebener



MODULARIO  
C. - Tel. - 46

Tassa principale .....	Bollo a data	SPAZIO per cartellini di urgenza	Trasmesso il .....	Circuito di trasmissione
Tasse accessorie { .....		TELEGRAMMA	ore .....	
TOTALE... L. ....			Trasmittente .....	

Qualifica	DESTINAZIONE	PROVENIENZA	NUMERO	PAROLE	DATA	ORE	Via e altre indicazioni di servizio

NOTA - Indirizzo completo (via, piazza ..... e numero ..... dell'abitazione). Se il destinatario ha il telefono la consegna del telegramma può essere accelerata, apponendo prima dell'indirizzo la formula: = TF... (numero telefonico) =.

INDIRIZZO (in caratteri maiuscoli)	Prof Ziegler Kohlenforschung Institut Muelheim Ruhr
TESTO ed eventualmen- te firma scritti con chiarezza	<i>Sonabend</i> Erwarte Sie und Ihre Frau <del>Sonntag</del> Bitte bestätigen Zeitpunkt Ihrer Ankunft. Natta

Nome e domicilio del mittente (ad uso d'ufficio) Prof. Natta Giulio -Milano -via M. Pagano 54	L'Amministrazione non assume alcuna responsabilità civile in conseguenza del servizio telegrafico
--	---

1102650 Roma 1950 Int. Poliar Natta 9 C. C. 50 000.010

le 28 Mai 1952

H. Ziegler  
Kohlen Forsch. Institut  
Müllheim Ruhr

Mon cher Collègue,

Je vous remercie vivement pour la magnifique promenade au Feldburg et me ferai aussi un plaisir de témoigner sa reconnaissance à vous et à votre gentille femme pour votre amabilité.

Aussitôt que je suis arrivé à Milan, j'ai parlé de vous à l'Ing. Giustiniani, administrateur délégué de la Soc. Montecatini.

La Soc. Montecatini m'a prié de vous inviter à Milan, avec votre gentille femme. Les frais de voyage en 1ère Classe et le séjour dans les meilleurs hôtels seront complètement remboursés par la Soc. Montecatini.

Dans l'occasion de votre voyage en Italie, nous vous saurons grés si vous pourrez tenir une conférence au Politecnico de Milan (ou bien à la Société Chimique). Dans le cas que vous désiriez la tenir en Français, nous pourrions pourvoir nous memes à la traduction. Si, au contraire, vous aimez mieux parler en Allemand, votre conférence sera présentée à un nombre réduit d'auditeurs, au Politecnico ou dans une Salle de la Soc. Montecatini.

Les techniciens de la Soc. Montecatini seront bien heureux de faire votre connaissance et de discuter avec vous différents problèmes.

Vous pourrez choisir à votre agrément la période pour votre voyage, après le 15 Juin.

Je serai bien heureux si vous voudrez accepter l'invitation de la Soc. Montecatini, et j'espère de vous voir bientôt à Milan, avec votre gentille femme.

Veillez agréer, mon cher Collègue, l'expression de mes sentiments les meilleurs.

(Prof. G. Natta)

ZIEGLER, Karl

A German chemist, Karl Ziegler, has won fame in the field of the chemical industry and, more precisely, in the field of plastics and of petrochemistry (chemical industry using, as raw materials, products and by-products of the petroleum industry). He started with fundamental research on organometallic compounds (chemical compounds containing organic substances consisting of carbon and hydrogen compounds, directly bound to metals). This research work was crowned by the discovery of catalysts for the low-pressure polymerization of ethylene (a very cheap raw material obtained from petroleum processing). This process is of outstanding importance: prior to the Ziegler's discovery, ethylene polymers were obtained by processes requiring very high pressures (1000-2000 atm) (with consequent danger) and very expensive equipments. Moreover, the polymers obtained by Ziegler consist of giant molecules and have very regular chemical structure; both properties confer to these products excellent mechanical characteristics (very important for the use as plastics and films). This is an example of how basic scientific research can lead to significant industrial developments.

The importance of the results

achieved by Ziegler was emphasized by the Nobel Prize for Chemistry awarded to him (a share with Giulio Natta) in 1963.

Life. Ziegler was born on Nov. 26, 1898, in Hessa, near Kassel, Germany. He got a doctor's degree in 1920 at the University of Marburg/Lahn, where he taught for a short time; then was associate professor at the University of Heidelberg for ten years.

In 1935, he received the "Liebig Medal" for his research work in the field of radicals with trivalent carbons, and for his synthesis of many-membered ring systems. In 1936 he taught as a visiting professor at the University of Chicago. In the same year, he became a full professor and the Director of the Chemical Institute at the University of Halle/Saale. In 1943 he became the Director of Max-Planck Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr, a famous research Institute financed by the German pit-coal industry. Being thus relieved of didactic duties, he could devote his studies completely to research.

He was the President of the German Chemical Society from 1946 to 1951.

Ziegler calls chemistry his hobby as well as his job; but his culture is wide and deep even outside his professional interests: he likes to travel, to climb mountains; he col-

lects modern paintings and fossil imprints on shale.

He is tall, very erect in posture, friendly-natured and considerate to those with whom he deals.

He is married to Maria Kurtz and father of two children.

Contribution to Science. The main research works done by Ziegler concern organometallic compounds. Already his graduation thesis dealt with alkali organic compounds. He developed this field of research with the use of lithium alkyls as catalysts; then he studied other organometallic compounds, in particular aluminum alkyls.

The use of organometallic compounds as catalysts allowed him to obtain not only new unsaturated chemical compounds, which are of interest as intermediates in the organic chemical industry, but also macromolecular products (made up by giant molecules) having such properties that they can be used as plastics, synthetic fibers and elastomers (elastic rubbers).

Ziegler also investigated the synthesis of organometallic compounds of aluminum by simpler and cheaper methods that subsequently allowed the industrial production and the use of aluminum alkyls (highly dangerous, self-inflammable products). The combination of

these compounds with certain "transition metal salts" brought in 1953 to the discovery of catalysts, which enabled the low-pressure polymerisation of ethylene. The echo of these findings spread far and wide: several European and U.S. industries purchased licences on the new Ziegler processes, which appeared of great practical interest both for the petrochemical and plastics industries.

The knowledge of the Ziegler catalysts spurred considerable research on their possible use in the transformation of other products (monomers), like olefins, to giant molecules (polymers) of outstanding scientific and practical interest especially as plastics, films and fibers.

In the field of diolefins, the research done by Ziegler and co-workers led to the synthesis of cyclic dimers and trimers of butadiene; while other researchers employed the Ziegler catalysts to produce, from the same raw materials, the so-called stereoregular polymers, having considerable interest as synthesis rubbers, which can compete, under many aspects, with natural rubber.

Prof. K. Ziegler had won many awards before obtaining the Nobel Prize, e.g. the honorary degrees of the Hannover Polytechnic Institute, of the Universities of Giessen and Heidelberg. He also received the Liebig, Carl Duisberg,

Lavoisier, Karl Engler and Siemens awards. He is a member of the Academy of Sciences of Bavaria, of Göttingen, of Halle (Saale), and is honorary member of the Chemical Society of Japan and of the London Society of Chemical Industry. Moreover, he is a senator of the Max-Planck Institution.

Under his guidance, 130 chemists got their degree; nine of his pupils became University Professors.

Ziegler renewed the fame that the Max-Planck Institut of Mülheim had acquired in the field of chemical industry by the works of its previous director, Prof. Fischer, who had discovered the synthesis of gasoline from coal, important for Germany during World War II.

Appunti presi durante la visita al Prof. Ziegler  
a Muelheim (3-4 luglio 1952)

### Dimerizzazione del propilene

Il consumo di catalizzatore  $Al(C_2H_5)_3$  è di 0.5 % in peso, ma si ritiene che tale consumo possa abbassarsi. Attualmente ne impiega 1 %, ma rimane in gran parte inalterato e può essere recuperato. La produzione di dimero è di 1 litro/h per litro di apparecchio di reazione operando a 200 at. e circa  $230^\circ$  ( $200-230^\circ$ ).

Operando a pressione più bassa (ad es. 100 at.) il volume del reattore raddoppia. Operando con catalizzatore diluito è possibile aumentare la temperatura sino a  $250^\circ$ .

Occorre impiegare del propilene completamente secco, perché l'umidità distrugge il catalizzatore. Si forma un solo dimero il 2metil-1pentene ( $CH_3-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH_2$ ), che bolle a  $62^\circ$  ed ha una densità 0.55.

L'apparecchiatura usata al Kohlenforschungs Institut viene alimentata inizialmente con un alto tenore di catalizzatore (1 parte di catalizzatore, 2 parti di propilene) e poi con solo propilene con 1 % di catalizzatore fresco. L'alimentazione viene fatta dall'alto, il catalizzatore viene separato e riciclato. Lo scarico viene fatto dal basso per evitare un accumulo di prodotti altobollenti.

Il catalizzatore (separato attualmente per rettifica a pressione atmosferica dal dimero e trimero del propilene) si arricchisce in polimeri superiori e deve essere scartato in parte. Se si effettuasse una rettifica supplementare nel vuoto per separare i prodotti più altobollenti e quelli più bassobollenti, si potrebbe ridurre il consumo di catalizzatore evitando lo scarico continuo di una parte di esso. Il catalizzatore (alluminio tripropile) bolle a  $120^\circ$  ad una pressione di 10-15 mm, a  $70-80^\circ$  a 1.5 mm. La quantità di catalizzatore riciclato rappresenta  $1/4$  dell'alimentazione totale. Nell'apparecchio di reazione a causa della temperatura elevata si opera in condizioni supercritiche alle quali si può prevedere una solubilità del catalizzatore liquido nella fase gassosa. E' quindi probabile secondo Ziegler che non sia presente una fase liquida.



La formazione di polimeri superiori (trimero) dipende dalla resa di trasformazione. Se si trasforma il 70-80 % del propilene si ha soltanto il 5 % di trimero. Con trasformazione del 90-95 % il 10 %. Probabilmente con una conversione del 60 % non si ha nessuna formazione di trimero. Usando come catalizzatore alluminio trietile si ha la formazione di circa 1 % di penteni provenienti dall'etilene contenuta nel catalizzatore.

#### Dimerizzazione di olefine superiori

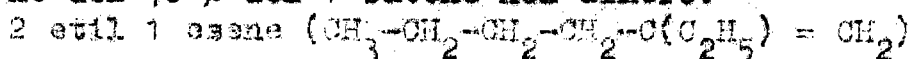
Le alfa-olefine a carattere normale superiori al propilene reagiscono un po' più lentamente del propilene. Le olefine che posseggono il doppio legame unito ad un atomo di carbonio quaternario (l'isobutilene ed omologhi) non reagiscono.

#### Dimerizzazione del 1-butene

Il 1-butene reagisce con velocità 80 % del propilene.

Il 2-butene non reagisce. Poiché però si stabilisce con il tempo un equilibrio tra 1-butene e 2-butene che viene catalizzato dagli stessi alluminio alchili, il 2-butene reagisce lentamente anche lui con formazione dello stesso dimero che si ottiene con 1-butene. La miscela in equilibrio contiene 20-30 % 1-butene, e 70-80 % 2-butene.

Impiegando 1-butene puro si ottiene in 30' la trasformazione del 70 % del 1-butene nel dimero:



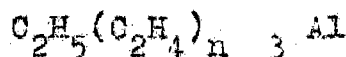
e resta un 30 % costituita da una miscela di 1-butene e 2-butene.

La reazione prosegue poi molto lentamente sino a reazione totale ma con velocità da  $1/5^{\text{a}}$  ad  $1/10$  di quella iniziale. In ulteriori 2.5 ore reagisce metà del 30 % che non aveva reagito nella prima  $1/2$  ore di reazione.

#### Polimerizzazione dell'etilene

La reazione procede in modo diverso a seconda della condizione (tempo e temperatura di reazione, pressione, temperatura) operazione continua o discontinua.

Operando in modo discontinuo a 100-200 At. ed a temperatura di 100-120° si formano dei composti con il catalizzatore del tipo



Le catene contengono sino a 100 moli di etilene. Per trattamento con acqua tali composti si decompongono con formazione di paraffine e idrossido di alluminio  $C_2H_5(C_2H_4)_n$  al  $1 H_2O = Al(OH) + C_2H_5(C_2H_4)_{n-1} C_2H_5$ . Con Al si intende  $1/3 Al$ .

Operando a temperature più alte ( $200^\circ$ ) tali composti si dissociano con formazione di olefine e rigenerazione del catalizzatore. Si hanno però olefine a catena più certa.

Operando in modo continuo si ottiene il 90 % di 1-olefine normale. Operando invece in modo discontinuo e con lunghi tempi di reazione si può ottenere una dimerizzazione delle olefine formate con formazione di olefine ramificate.

E' possibile, operando in modo continuo (usando un eterato del catalizzatore) ottenere miscele di olefine aventi peso molecolare medio che si desidera. Ad es. sembra possibile ottenere una miscela costituita dal 40 % di olefina  $C_{14}$ , circa 30 % di olefine più basse (per massima parte  $C_{12}$ ) e 30 % di  $C_{14}$  olefine più alte (per massima parte  $C_{16}$ ).

Si tratta di olefine prevalentemente normali. Si ha però sempre una certa quantità di prodotti ramificati anche operando a bassa temperatura (ad es. 1-2 ramificazioni su 500 moli di etilene reagita).

E' possibile trasformare l'etilene in 1-butene operando con un'apparecchiatura completamente diversa che negli altri casi esaminati, forse a pressione ordinaria in una colonna con riflusso del catalizzatore, ed a temperatura minore. Probabilmente bisogna accontentarsi di una trasformazione parziale (gas uscenti contenenti 40 % di butene).

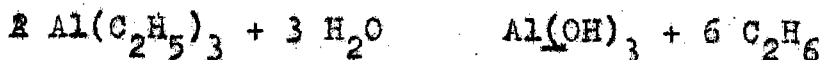
#### Caratteristiche delle olefine usate nella dimerizzazione

E' necessario che le olefine siano completamente esenti di ossigeno, acqua e di composti solforati. L'umidità del propilene usato dal Prof. Ziegler, che è inizialmente del 0.15 % viene abbassata al 0.02 %. La presenza di ossigeno provoca la decomposizione del catalizzatore.



con formazione di composti liquidi che non provocano inconvenienti per ostruzioni.

La presenza di acqua dovrebbe invece portare a formazione di idrossido di alluminio



(Il prof. Ziegler non ha però notato inconvenienti dovuti ad ostruzioni per depositi di idrossido di alluminio).

E' da tener presente che la gomma non può essere usata con gli alluminio alchili.

Se le olefine contengono delle paraffine esse si comportano come inerti. Il Prof. Ziegler ritiene che si possa operare con miscela di propilene e propano, tenendo conto che il gas di scarico conteneva 20 % di propilene e 80 % di propano.

#### Aromatizzazione del dibutene

Sono state fatte delle prove di aromatizzazione con catalizzatori a base di ossidi di alluminio e cromo.

Si ha una trasformazione del 50 % per ogni passaggio ed il restante 50 % viene riciclato. La resa totale raggiunge il 90 %. Si opera a pressione ordinaria con basse velocità spaziali: con 250 cm<sup>3</sup> di catalizzatore si alimentano 12-15 cm<sup>3</sup> di liquido per 12 ore/giorno.

La soc. Ruhr-Chemie ha provato un catalizzatore fabbricato partendo da bauxite, che ha lavorato per un anno e mezzo per la produzione di toluolo da eptano e che veniva rigenerato per 1 ora dopo 1.5 ore di funzionamento a 450°. Il calore svolto nella rigenerazione era usato per scaldare il forno nella fase endotermica. Con il catalizzatore della Ruhr-Chemie si produceva una t di aromatici al giorno con 6 m<sup>3</sup> di catalizzatore.

Da dibutilene operando a 450° si ottiene:

55 % paraxilolo  
26 % ortoxilolo  
19 % etilbenzolo

con una resa del 90 % sul teorico. Il 10 % si decompone per cracking con separazione anche di carbonio alimentare e perciò il catalizzatore deve essere rigenerato.

La separazione del paraxilolo viene effettuata per cristallizzazione a -80° di soluzioni in metanolo.

La miscela impoverita in p.xilolo viene distillata e si ottiene una frazione etilbenzolo-p.xilolo, che viene separata per ulteriore cristallizzazione a -80° in soluzione di metanolo.

Prima prova di polimerizzazione dell'etilene secondo il metodo Ziegler

Catalizzatore ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  contenente il 5 % di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$  gr. 5  
Temperatura di reazione: 116°-117° C  
Intervallo di pressione: 450 - 250 atm.  
Velocità di assorbimento: circa g 7 etilene/h.  
Volume interno autoclave: 0.43 l.  
Durata della reazione: ore 30  
Etilene contenente circa il 10 % di inerti, essiccata su KOH

Dopo assorbimento di 69 g di etilene si estraggono 4 g di prodotto grezzo che opportunamente trattato, dà una miscela di idrocarburi a P.F. 67°-82°C.

La massa del prodotto viene ulteriormente trattata con etilene in autoclave fino ad assorbimento di altri 116 g di etilene, si estraggono a questo punto g 156 di prodotto grezzo. La miscela di idrocarburi corrispondente ha un P.F. 82°-90°C.

Questa miscela assorbe Bromo. Essa è stata frazionata per estrazioni successive (secondo Bresnt.Chem. 12 181 (1941) )/ I risultati possono così riassumersi:

Frazione	Percentuale	Punto di fusione °C	Peso molecolare presumibile
a) Estraibile in etere	59 %	55-60	< 400
b) Estraibile in benzolo	40 %	105-109	< 2000
c) Residuo	1 %	117-120	> 2000

La frazione a) a sua volta è stata suddivisa per distillazione sotto vuoto, ed è risultata così composta:

Percentuale	Punto di ebollizione a 2 mm.	Punto di fusione °C
23 %	100 - 150	liquido
23 %	150 - 200	44 - 47
38 %	200 - 280	53 - 58
16 %	residuo	---

Il residuo rimasto in autoclave ha assorbito ancora 33 g di etilene, spingendo la temperatura fino a 122°C. Poi la reazione si è arrestata. Sono stati estratti dall'autoclave circa g 50 di prodotto grezzo. La miscela di idrocarburi risultante presenta un P.F. 73°-85°C. Frazionata per estrazioni successive risulta così composta:

Frazione	Percentuale	Punto di fusione °C	Peso molecolare presumibile
estraiibile in etere	42	62 - 65	< 400
estraiibile in benzolo	58	102 - 106	< 2000

a 7

CAMPIONE DI ZIEGLER GREGGIO

Ceneri	2,59 %
Composizione delle ceneri :	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,24 %
TiO <sub>2</sub>	17,74 %

Prove di eliminazione delle ceneri mediante lavaggi  
acidi

Sono state eseguite trattando il materiale in esame con soluzioni acquose di acidi a varie concentrazioni in presenza di un umettante (Igepon T) per facilitare l'umidimento del polimero.

Si è osservato che 1 cc di soluzione di Igepon T al 5% è sufficiente per umidire 2 g di sostanza secca in 100 cc di soluzione acquosa acida. Conseguite l'umettamento, la sospensione veniva riscaldata sotto agitazione per circa 2 ore su bagno maria, quindi filtrata e lavata con acqua calda sino a completa eliminazione dell'acido.

Risultati conseguiti

	<u>Ceneri residue riferite alla sostanza originaria</u>
Lavaggio con HCl al 2%	0,48 %
" " " " 4%	0,48 %
" " " " 8%	0,47 %
" " " " 20%	0,40 %
" " " " 38%	0,40 %
" " H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> " 5%	0,48 %
" " HNO <sub>3</sub> " 5%	0,48 %
" " " " 10%	0,48 %
" " NH <sub>4</sub> F.HF 2%	0,48 %
" " HF 4%	0,48 %

Il dosaggio dell'allumina e del biossido di titanio sui residui e sui filtrati delle prove con HCl al 4 % e con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5 % ha dato i se-

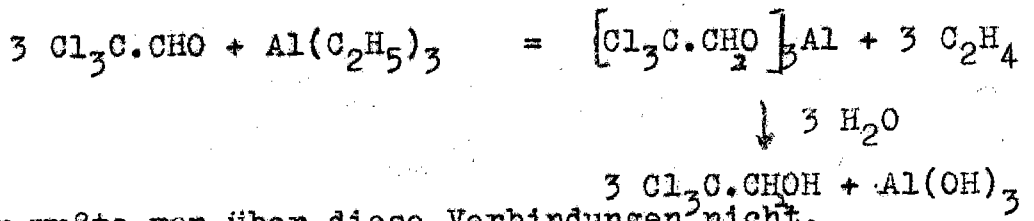
guenti risultati riferiti agli ossidi originariamente contenuti nella sostanza trattata :

preva con HCl al 4 %	$Al_2O_3$	nel residuo	13,62 %
		passate in soluzione	86,38 %
	$TiO_2$	nel residuo	59,78 %
		passate in soluzione	40,22 %
preva con $H_2SO_4$ al 5 %	$Al_2O_3$	nel residuo	17,88 %
		passate in soluzione	82,12 %
	$TiO_2$	nel residuo	63,05 %
		passate in soluzione	36,95 %

Aluminiumorganische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe.

Von Prof. Dr. Dr. e.h. Karl Ziegler  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/R.

Die aluminiumorganischen Verbindungen, worunter in meinem Vortrag vorzüglich echte Aluminiumtrialkyle verstanden sein sollen, haben lange Zeit nur geringe Beachtung gefunden. Viel mehr als ihre Eigenschaften war über sie bisher kaum bekannt. Sie sind farblose, destillierbare, leicht bewegliche Flüssigkeiten, empfindlich gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff. Die Anfangsglieder der Reihe sind selbstentzündlich. Sie addieren Äther, Thioäther und Amine zu beständigen Molekülverbindungen, die in keiner Weise mehr ohne totale Zerstörung in die Komponenten zu spalten, und die unzersetzt destillierbar sind. Chemisch ist an ihnen allein ein Befund bemerkenswert, den wir Meerwein verdanken. Danach reagiert Aluminiumtriäthyl mit Aldehyden, z.B. Chloral, abnorm. Es findet nicht unter Addition des Metallalkyls an die C=O-Bindung eine echte metallorganische Synthese statt, wie dies für Magnesiumverbindungen charakteristisch ist, sondern unter Äthylenabspaltung eine Reduktion:



Mehr wußte man über diese Verbindungen nicht.

Vor etwa 3 Jahren wurde ich zusammen mit meinem langjährige Mitarbeiter Dr. Gellert auf vollkommen neue Reaktionen der Aluminiumalkyle aufmerksam. Bei den Aluminiumalkylen lässt sich, wie wir fanden, das altbekannte Prinzip der metallorganischen Synthese in einer rein katalytisch verlaufenden Abart verwirklichen, so dass es möglich ist, mit außerordentlich kleinen Mengen Aluminiumalkyl sehr große Stoffmengen in einheitlicher und übersichtlicher Weise zu verändern.

Wir kamen zu dieser Erkenntnis dadurch, dass wir - vergeblich - nach einer bestimmten Reaktion zwischen Lithiumhydrid und Äthylen suchten, diese Reaktion aber nicht fanden. Wir verwandten dann das Lithiumhydrid in seiner ätherlöslichen Form, dem 1947 von Finholt, Bond und Schlesinger entdeckten komplexen Lithiumaluminiumhydrid - LiAlH<sub>4</sub> - und dabei tat sich uns bald eine überraschende Fülle neuer Erkenntnisse auf, die vom Lithiumaluminiumhydrid auf das Aluminiumhydrid



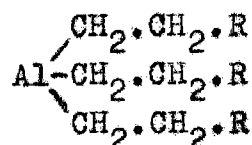


Behandlung mit Aluminiumchlorid erhalten worden:

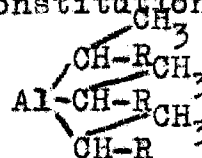


Man kann auf diese Weise sehr bequem die verschiedensten Aluminiumalkyle herstellen.

Alle so zu gewinnenden Aluminiumverbindungen enthalten ganz überwiegend primäre Alkyle, sie haben die Konstitution



und nicht



Das folgt zwingend aus der Tatsache, daß sich al-H an aliphatische Olefine mit der Doppelbindung inmitten der Kette nicht addiert. Da  $\text{R-CH:CH-R}$  und  $\text{R-CH:CH}_2$  analoge



Vorgänge sind, so wird auch der zweite nicht eintreten und die beobachtete leichte Addition von al-H muß gemäß  $\text{R-CH:CH}_2 + \text{H-al}$

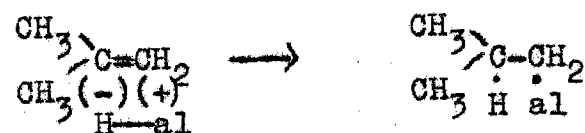
verlaufen. Genauere Untersuchungen haben später gezeigt - ich komme darauf zurück - daß die Geschwindigkeiten der 2 möglichen Additionsrichtungen beim Propylen sich wie ca. 100 : 1 verhalten, so daß, genau gesagt, auf 100 primäre ca 1 sek. Propylgruppe entfallen würde.

Diese Beobachtungen sind eigentlich nichts anderes als die bekannte Regel von Markownikoff. Nach dieser addiert sich der

gemäß  $\text{Br} \text{---} \text{H}$  polarisierte Bromwasserstoff stets zum Isopropylbromid an Propylen und zum tertiär-Butylbromid an Isobutylen.

Nun ist al-H sicher nach  $\text{H} \text{---} \text{al}$  polarisiert ähnlich wie auch

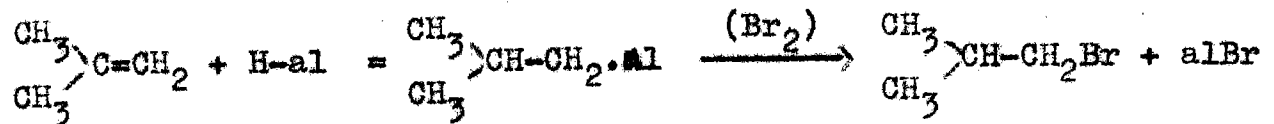
LiH nach  $\text{Li} \text{---} \text{H}$  gebaut ist. Folglich ist es natürlich, daß sich al-H nach



zum primären Isobutylaluminium addiert. Hieraus kann man eine interessante Nutzenanwendung ziehen. Beim Propylen und den  $\alpha$ -Olefinen kann man bekanntlich die Addition von HBr auch entgegen Markownikoff nach



leiten, wenn man bei Gegenwart von Peroxyden arbeitet. (Peroxyd-Effekt nach Kharasch) . Beim Isobutylen ist das nicht möglich. Die Tendenz zur Bildung des tertiär-Butylbromids ist zu groß. Auf dem Umweg:

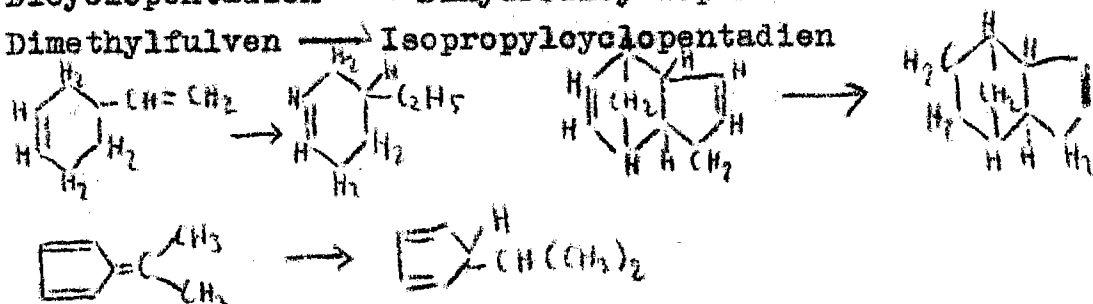


ist die umgekehrte Addition von HBr jetzt aber doch zu erreichen. Es handelt sich dabei, wie man leicht feststellen kann, sozusagen um eine Überlistung von Markownikoff durch Markownikoff selbst, da ja die zu Hilfe genommene al-H-Addition gerade eben auch nach Markownikoff verläuft.

Es versteht sich von selbst, daß alle Additionsprodukte von  $\text{AlH}_3$  oder  $\text{LiAlH}_4$  und Olefinen mit Wasser die entsprechenden Paraffine liefern, d. h. man kann alle diese Olefine mit  $\text{AlH}_3$  bzw.  $\text{LiAlH}_4$  glatt reduzieren. Das ist eine neue Erkenntnis, da alle Autoren, die bisher mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw.  $\text{AlH}_3$  gearbeitet haben, sich darüber einig waren, dass diese Al-Verbindungen zwar äußerst wirksame Reduktionsmittel, aber nur für alle mehrfachen Bindungen mit Ausnahme der C=C-Bindung seien. Wie man sieht, stimmt das nicht, und man kann mit diesen Mitteln in viel größerem Umfange reduzieren, als man bisher geglaubt hat.

Dabei kann man entsprechend den eben aufgestellten Regeln vorzüglich auch partielle Reduktionen ausführen. Beispiele sind:

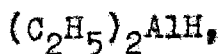
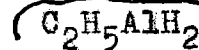
Vinylcyclohexen  $\longrightarrow$  Äthylcyclohexen  
 Dicyclopentadien  $\longrightarrow$  Dihydrodicyclopentadien  
 Dimethylfulven  $\longrightarrow$  Isopropylcyclopentadien



und, natürlich, die bevorzugte Reduktion von  $\alpha$ -Olefinen in Mischung mit anderen Olefinen.

Ich erwähnte vorher die Addition von Äthylen an Aluminiumhydrid. Diese Addition ist selbstverständlich auch stufenweise

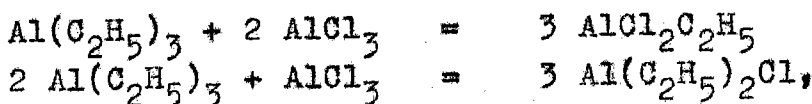
möglich. Sie führt dann zunächst zum Äthylaluminiumdihydrid und Diäthylaluminiumhydrid



die aber in reiner Form besser anders, nämlich aus  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  und  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  mit Lithium- oder Natriumhydrid hergestellt werden:



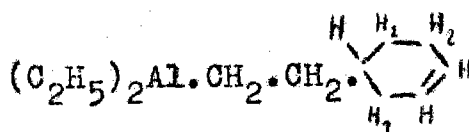
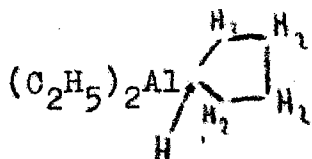
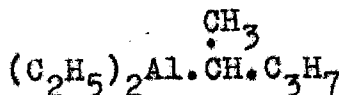
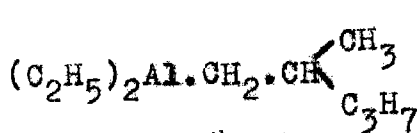
Diese beiden Chloride entstehen aus Aluminiumtriäthyl mit Aluminiumchlorid.



sie können aber auch in anderer Weise gewonnen werden, worauf ich noch zurückkomme.

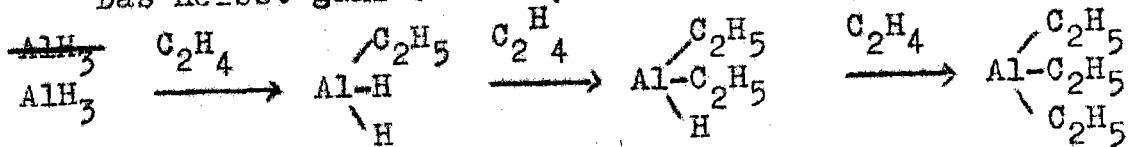
Wir haben uns etwas ausführlicher mit den Dialkylaluminiumhydriden, insbesondere dem Diäthylaluminiumhydrid beschäftigt. Es ist eine völlig einheitliche Verbindung, äußerlich eine dem Aluminiumtriäthyl sehr ähnliche farblose destillierbare Flüssigkeit, viel beständiger als Aluminiumhydrid. Es gibt kein beständiges Ätherat, ist aber als Flüssigkeit sicher assoziiert. Mit Wasser liefert es Wasserstoff und Äthan im Verhältnis 1:2.

Diäthylaluminiumhydrid gestattet wegen seiner gegenüber  $\text{AlH}_3$  wesentlich erhöhten thermischen Stabilität eine Prüfung des Verhaltens der al-H-Bindung auch gegen reaktionsträgere Kohlenwasserstoffe. Man kann nach besonderen dafür ausgearbeiteten Verfahren die Geschwindigkeit seiner Addition an Olefine messen, und dabei hat es sich ergeben, daß die endständigen Olefine Diäthylaluminiumhydrid ca. 100 x schneller addieren als die mittelständigen. Hierauf hatte ich vorhin schon hingewiesen. Die Reaktionsprodukte sind einheitliche gemischte Aluminiumtrialkyle. Einige der so gewonnenen Verbindungen sind:

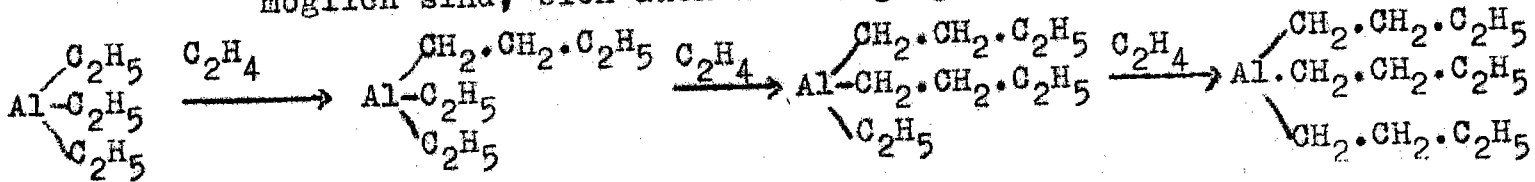


Damit habe ich Sie zunächst lediglich in neue Reaktionen zwischen Aluminiumhydrid, Lithiumaluminiumhydrid sowie alkylierten Aluminiumhydriden und Olefinen eingeführt. Ich versprach Ihnen aber, über metallorganische Synthese in einer rein katalytischen Abwandlung zu berichten. Von dem, was ich Ihnen erzählte, bis zur metallorganischen Synthese und der Katalyse ist es nur noch ein kurzer Schritt. Der Zusammenhang zwischen den 2 Gruppen von Erscheinungen ist dadurch gegeben, daß, wie wir fanden, in chemischer Hinsicht eine völlige Parallelität besteht zwischen der al-H-Bindung und der al-C-Bindung.

Das heißt ganz einfach, daß ebenso wie die Reaktionen



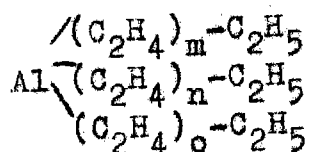
möglich sind, sich auch die Vorgänge



verwirklichen lassen. Ein Unterschied besteht nur in den Temperaturbereichen, die für die 2 Prozesse nötig sind.

Der erste geht bei 60-80°, der zweite erfordert ca. 100-120°. Bei aller prinzipieller Gleichheit zwischen al-H und al-C besteht aber doch ein Unterschied: Ist das AlH<sub>3</sub> zum Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit Äthylen abgesättigt, so muß für die Fixierung weiteren Äthylens die al-C-Bindung reagieren. Das geht schwerer. Folglich ist der erste Prozess spielend leicht auf der Stufe des Aluminiumtriäthyls zu halten.

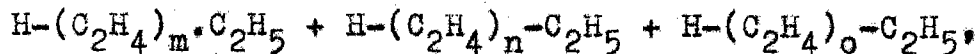
Bei der weiteren Reaktion des Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ändert sich der Bindungscharakter nicht mehr. Daher ist ein so glatter Aufbau zum Aluminiumtributyl, wie er eben formuliert wurde, tatsächlich nicht möglich. Vielmehr regelt sich der Bau der Reaktionsprodukte nach rein statistischen Gesetzen. Noch ehe alle Äthyle zu Butylen aufgebaut sind, beginnt bereits der Aufbau einzelner Butyle zu Hexylen, ehe alle Hexyle fertig sind, setzt auch schon die Bildung von Octylen ein, d. h. die Endprodukte sind Mischungen von Aluminiumtrialkylen der allgemeinen Formel



wobei  $m + n + o =$  der Zahl der im Verhältnis zum Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> angewandten Mole Äthylen ist und  $m, n$  und  $o$  statistisch um den Mittel

wert  $\frac{m + n + o}{3}$  herum schwanken.

Zersetzen mit Wasser liefert die Seitenketten in Form der gesättigten Kohlenwasserstoffe

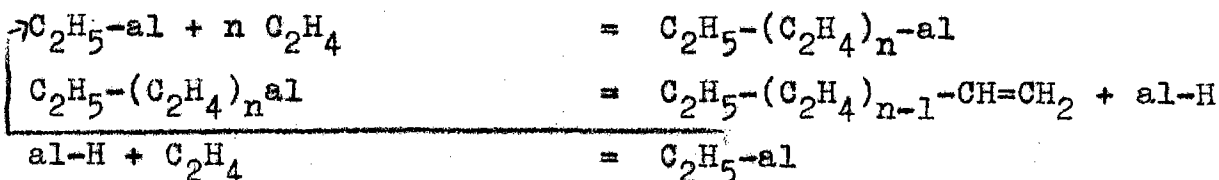


d. h. man hat hier ein sehr bequemes Mittel zur Synthese von Mischungen der geradzahligen Paraffine, die man zur Gewinnung der reinen Produkte nur noch auseinanderzudestillieren braucht, und ebenso kann man zu den ungeradzahligen Gliedern kommen, wenn man vom Aluminiumtrimethyl oder -tripropyl ausgeht.

Wird die Menge des Äthylens gegenüber dem Aluminiumalkyl sehr groß, so werden schon die Aluminiumalkyle und dann auch die mit Wasser abgespaltenen Paraffine fest, und es ist möglich, in dieser Weise die ganze Skala der aliphatischen Kohlenwasserstoffe vom Weichparaffin zum Hartparaffin bis hin zu ziemlich hochmolekularen schon nahe an den Bereich des typischen „Polyäthylens“ fallenden Produkten zu kommen. Wir schätzen, daß wir so bisher Molekulargewichte von einigen Tausend, vielleicht bis 5000 erreicht haben. Das echte kunststoffartige Polyäthylen würde 20.000 - 30.000 erfordern. Dahin sind wir wegen einer bestimmten Komplikation, auf deren Erläuterung ich verzichten möchte, bisher noch nicht vorgedrungen.

Die Umwandlung großer Mengen von Äthylen durch kleine Quantitäten von Aluminiumalkylen bei Temperaturen von 100 - 140° in Äthylenwachse und Hartparaffine trägt schon weitgehend die äußeren Kennzeichen einer Katalyse, wenn es sich auch im strengen Sinn des Wortes sicher nicht um eine echte Katalyse handelt.

Zu einer völlig echten und zwar homogenen Katalyse im ganz strengen Sinne des Wortes kommt man, wenn man bei diesen Versuchen mit der Temperatur auf ca. 200° heraufgeht. Unter diesen Umständen zerfallen die Aluminiumalkyle in Olefine und al-H, das al-H gibt sofort mit Äthylen wieder al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, das einen neuen Turnus einleitet:



d. h. das Aluminiumäthyl als Katalysator bewirkt den Übergang von Äthylen in höhere  $\alpha$ -Olefine. Man muss sich dabei unter

al-H nicht  $1/3 \text{ AlH}_3$  vorstellen, das wäre bis  $200^\circ$  nicht beständig - sondern die al-H-Bindung in Verbindungen des Typs  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ , wie sie primär sicher immer entstehen, wenn sich erst ein Alkyl als Olefin abspaltet. Diese Produkte sind, zumal in Lösung, viel haltbarer als  $\text{AlH}_3$  selbst.

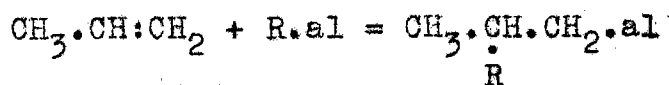
Die Durchschnitts-Molekulargröße der entstehenden Olefine ist von vielen Faktoren abhängig: Vom Mengenverhältnis Kontakt: Äthylen, vom Äthylen-Druck, von der Reaktionszeit. Die Versuchsbedingungen beeinflussen aber auch die Natur der Reaktionsprodukte. Diese brauchen nicht unbedingt ausschließlich lineare  $\alpha$ -Olefine zu sein, denn diese  $\alpha$ -Olefine können sich unter den Versuchsbedingungen auch weiterverändern. Um das näher zu erläutern, bespreche ich zunächst den Fall des einfachsten Äthylenhomologen, des Propylens.

So mannigfaltig die Umwandlungsmöglichkeiten des Äthylens sind, so einfach und monoton ist die Reaktion des Propylens. Versetzt man reines Propylen mit einem Prozent seines Gewichts irgendeines Aluminiumalkyls oder auch weniger und erhitzt im Autoklaven auf  $200^\circ$ , so nimmt der bis ca. 100 Atm. ansteigende Druck bald ab, und es gelingt leicht, das Propylen weitgehend zum Verschwinden zu bringen. Das praktisch ausschließliche Reaktionsprodukt ist:



Die Reaktion verläuft in folgenden Stufen:

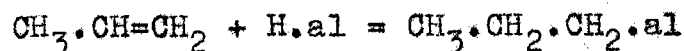
- 1.) Der Katalysator R.al addiert sich an Propylen:



- 2.) Das Additionsprodukt spaltet al-H ab:



- 3.) al-H und Propylen geben Aluminiumpropyl



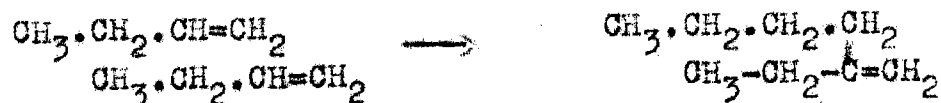
- 4.) Die gleichen Reaktionen beginnen mit Aluminiumpropyl von neuem:





ein außerordentlich einfaches und in allen Phasen leicht durchschaubares Beispiel einer homogenen Zwischenreaktionskatalyse.

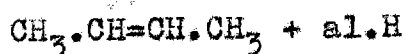
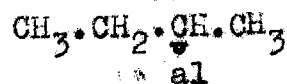
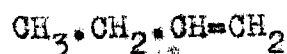
Bei den höheren  $\alpha$ -Olefinen, im einfachsten Fall also beim Buten-(1), geht die Reaktion grundsätzlich ähnlich:



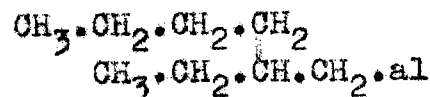
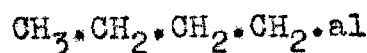
Doch ist die Menge des unmittelbar zu gewinnenden Dimeren regelmäßig etwas niedriger wegen der folgenden Komplikation:

In einer Nebenreaktion lagert sich in den Reaktionsmischungen al.H auch invers zur vorhin aufgestellten Regel an zu sek. Aluminiumbutyl.

Nebenreaktion:



Hauptreaktion:



Dieses spaltet wieder al-H ab, wobei sich aber auch Buten-(2) bilden kann. Buten-(2) dimerisiert sich unmittelbar nicht. Das Reaktionsprodukt besteht also aus dimerem  $\alpha$ -Buten und wenig  $\beta$ -Buten-(2).

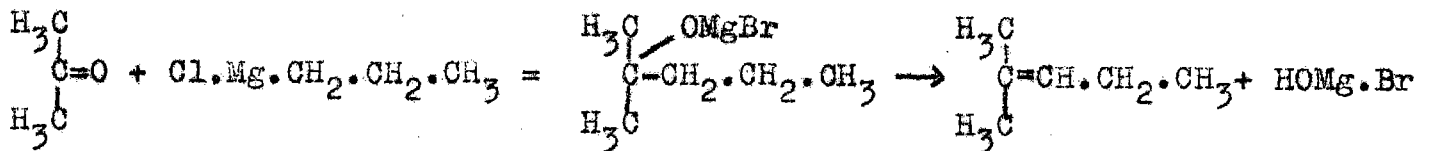
Man kann diesen Effekt aber auch ausnutzen, um das dimere  $\alpha$ -Buten auch aus  $\beta$ -Buten oder  $\beta$ -Buten enthaltenden Mischungen darzustellen. Denn ebenso wie die Umlagerung  $\alpha$ -Buten  $\longrightarrow$   $\beta$ -Buten möglich ist, kann man auch  $\beta$ -Buten bis zu einem gewissen Gleichgewicht in  $\alpha$ -Buten überführen, d. h. auch  $\beta$ -Buten gibt mit Aluminiumalkylen dimeres  $\alpha$ -Buten, ~~und~~ nur geht das viel langsamer als mit reinem  $\alpha$ -Buten, weil die Konzentration des  $\alpha$ -Butens im Gleichgewicht nicht groß ist.

Ähnlich verhalten sich die höheren Olefine:  $\alpha$ -Olefine geben rasch beträchtliche Mengen ihrer Dimeren neben Mischungen von Isomeren mit verschiedener Lage der Doppelbindung, Olefine mit der Doppelbindung inmitten der Kette langsam die gleichen dimeren  $\alpha$ -Olefine.

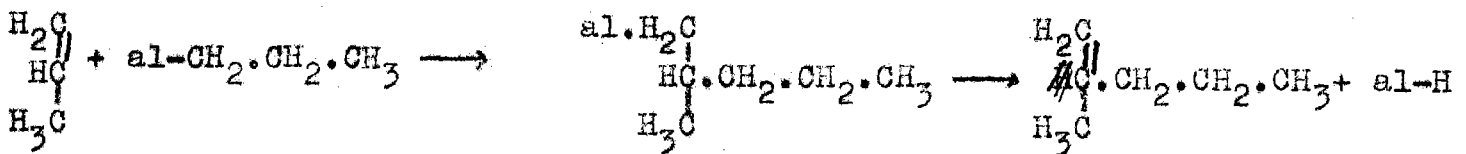
Die katalytische Veränderung der Olefine durch Aluminiumalkyle ist ihrem Mechanismus nach natürlich auch nichts



anderes als eine metallorganische Synthese, und ich möchte sie jetzt, um die ihr eigentümlichen Besonderheiten herauszustellen, mit der bekanntesten metallorganischen Synthese, der Grignard'schen, vergleichen. Das Kohlenstoffgerüst unseres dimeren Propens lässt sich auch nach Grignard unschwer synthetisieren:



Dagegen die Dimerisation:



Die Grundvorgänge sind völlig analog! Addition von Metallalkyl an eine doppelte Bindung. Aber, bei der Grignard'schen Synthese wandert das Metall vom Kohlenstoff an den Sauerstoff ab, es verliert seine eigentliche „organische“ Bindungsart, und deshalb ist eine Regeneration des metallorganischen Reagens unmöglich: Man braucht stöchiometrische Mengen.

Das hat zur Folge, dass die Reaktion für größere technische Zwecke keine Bedeutung haben kann. Ihre vielseitige Anwendung beschränkt sich auf das Laboratorium und die Darstellung von Produkten hohen Werts in relativ kleinen Mengen.

An der neuen aluminiumorganischen Synthese sind dagegen nur C=C-Doppelbindungen beteiligt. Das Aluminium kann nicht an Sauerstoff abwandern, sondern über das al-H regeneriert sich dauernd neues echtes Aluminiumalkyl. Deshalb tritt hier die altbekannte metallorganische Synthese in einer neuen, rein katalytischen Variante auf, und ihre Übertragung in den größeren Maßstab bietet keine Schwierigkeiten, da sie ja laufend nur sehr kleine Mengen des metallorganischen Katalysators benötigt.

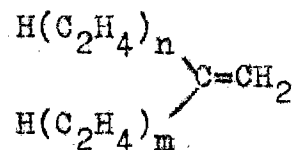
Wie eine solche Ausführung dieses neuen katalytischen Verfahrens im vergrößerten Labor- oder verkleinerten technischen Maßstab aussieht, zeigt Ihnen das folgende Bild.

Man pumpt vermittels zweier gegen einige 100 Atm. arbeitender kleiner Einspritzpumpen gleichzeitig irgendein Aluminiumalkyl und flüssiges Olefin etwa im Volumverhältnis 1 : 3 bis 1 : 2 in ein auf 200° geheiztes Druckrohr. Unten zieht man

aus einem Ventil laufend das Dimere, in dem der aluminiumhaltige Kontakt gelöst ist, ab. Es wird in einer Kolonne in ein wenig unverändertes Olefin-Dimeres, und den hoch siedenden Kontakt geschieden. Olefin und Kontakt wandern in den Kreislauf zurück. Die Anordnung erlaubt die Erzeugung von ca. 1 Liter flüssigen dimeren Propens pro Liter Reaktionsraum und Stunde. Bei der Dimerisation des Butens sind die Verhältnisse etwas ungünstiger, sie liegen aber im selben Rahmen. Die laufenden Kontaktverluste lassen sich sehr klein halten.

Natürlich kann man diese Anordnung für mannigfache weitere derartige Reaktionen benutzen, insbesondere auch für die Mischdimerisation verschiedener Olefine, die zu einer ganzen Reihe von Kohlenwasserstoffen definierten Baus führt. Die Art des mit dem Katalysator in die Systeme eingebrachten Alkyls ist dabei, genügende Menge der eingesetzten Olefine vorausgesetzt, für den Bau der Reaktionsprodukte gleichgültig.

Ich komme nun wieder zum Äthylen zurück. Es ist jetzt ohne weiteres klar, dass die endgültigen Reaktionsprodukte aus Äthylen und Aluminiumalkylen bei 200° und genügend langer Verweilzeit verzweigte Olefine der Art



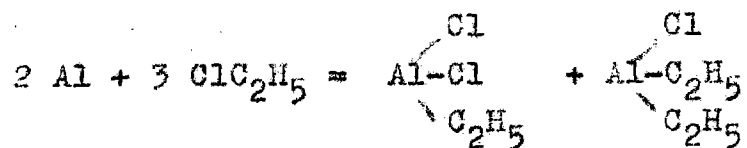
neben gewissen Mengen linearer Olefine mit der Doppelbindung inmitten der Kette sein müssen. Das stimmt auch in der Tat. Trotzdem kann man aber die Reaktionsbedingungen auch so wählen, dass vorzüglich lineare  $\alpha$ -Olefine gebildet werden. In dem Zusammenhang spielt die Verweilzeit im Ofen eine Rolle, und es ist verständlich, daß für diese Art der Äthylenpolymerisation kontinuierliche Verfahren besser arbeiten als die chargenweise Polymerisation im Autoklaven. Außerdem kann man die Wirksamkeit der Aluminiumalkyle durch Zumischung irgendwelcher Äther in vergleichsweise kleinen Mengen stark abschwächen. Äther bilden, wie ich eingangs sagte, mit Aluminiumalkylen Molekülverbindungen, die eine geringere Reaktionsfähigkeit als die Aluminiumtrialkyle besitzen, wodurch die  $\alpha$ -Olefinbildung begünstigt wird.

Recht leicht gelingt es, Äthylen in sein Dimeres, das Buten, neben nur wenig Hexen-(1) und Octen-(1) umzuwandeln. Es genügt dazu, Äthylen bei normalem oder schwach erhöhtem

Druck bei 180-200° durch Aluminiumtriäthyl durchzuleiten. So ist eine Buten-Synthese aus Äthylen leicht möglich. Ich komme darauf noch zurück.

Die neuen Reaktionen sind beschränkt auf die wirklich echten Aluminiumtrialkyle bzw. das Aluminiumhydrid und die Verbindungstypen, die zwischen diesen beiden stehen, und die durch Olefin-Anlagerung leicht in Aluminiumtrialkyle übergehen können.

Auch beim Aluminium existieren ähnlich wie beim Magnesium "gemischte" Aluminiumhalogenalkyle, sie sind sogar sehr leicht zugänglich, nämlich z.B. aus Aluminium und Chloräthyl:



Allein weder mit Äthylaluminiumdichlorid noch mit Diäthylaluminiumchlorid sind diese metallorganischen Synthesen zu verwirklichen. Die zweite Substanz vermag zwar nach älteren Beobachtungen von Hall und Nash Äthylen in höhere olefinische Polymere zu verwandeln. Die Reaktion verläuft aber <sup>ca</sup> 200~~mal~~mal langsamer als die mit Aluminiumtriäthyl und tritt vermutlich überhaupt nur deshalb ein, weil das Diäthylaluminiumchlorid meist ein wenig des Trialkyls enthält.

Es bleiben im Rahmen dieses Vortrags nun noch 2 Fragen zu beantworten:

1.) Sind die Aluminiumalkyle so leicht zugänglich, dass man ihre neuen und überraschenden Wirkungen auch ausnutzen kann?

2.) Kann die neue Reaktion praktische Anwendung für Zwecke der Technik finden?

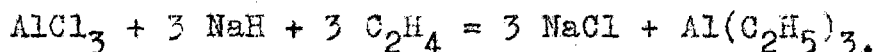
Zu Frage 1) Wir haben im letzten Jahr intensiv über die Herstellung der Aluminiumalkyle gearbeitet und können sagen, daß diese Verbindungen heute etwa ebenso leicht herzustellen sind wie Bleitetraäthyl, das ja im Vieltonnenmaßstab industriell erzeugt wird. Bleitetraäthyl wird aus  $\text{PbNa}_4$ , einer Bleinatriumverbindung mit Chloräthyl hergestellt:



Aluminium legiert sich nicht mit Natrium, wohl aber mit Magnesium. Die Reaktion

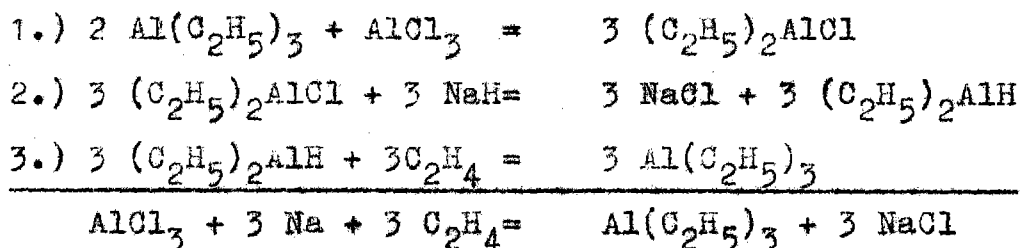
$\text{Al}_2\text{Mg}_3 + 6 \text{ClC}_2\text{H}_5 = 2 \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3 \text{MgCl}_2$   
 ist direkt oder auf kurzen Umwegen zu verwirklichen. Sie ist ein Verfahren zur Erzeugung des Aluminiumtriäthyls.

Ich will hier noch zwei weitere nennen, die wir in letzter Zeit entwickelt haben. Das erste Verfahren entspricht der Bruttogleichung:



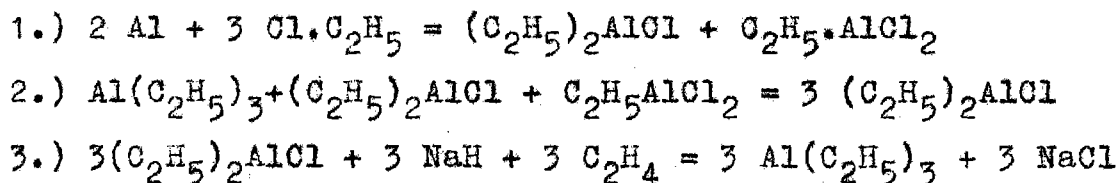
Hiernach wären zunächst  $\text{AlCl}_3$  und 3 NaH zu  $\text{AlH}_3$  umzusetzen und hieran 3 Mole Olefin zu addieren. Der erste Vorgang ist bisher unbekannt und deshalb ist das ganze zunächst hypothetisch

Der Vorgang lässt sich aber auf einem Umweg verwirklichen, der durch folgende Gleichungen angedeutet ist:



Man geht hiernach von einer vorgegebenen Menge Aluminiumtriäthyl aus und führt sie mit Aluminiumchlorid in Diäthylaluminiumchlorid über. Dieses gibt mit Natriumhydrid Diäthylaluminiumhydrid, das dann im 3. Prozess mit Äthylen 3 Mole Aluminiumtriäthyl liefert, d. h. man ist von 2 Mol  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ausgegangen und erhält 3 Mol zurück. Der ganze Reaktionscyclus arbeitet mit dem "Vermehrungsfaktor" 1,5 und bei mehrfacher Wiederholung des ganzen steigt die Menge des Aluminiumtriäthyls (theoretisch, praktisch liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger) nach Potenzen von 1,5.

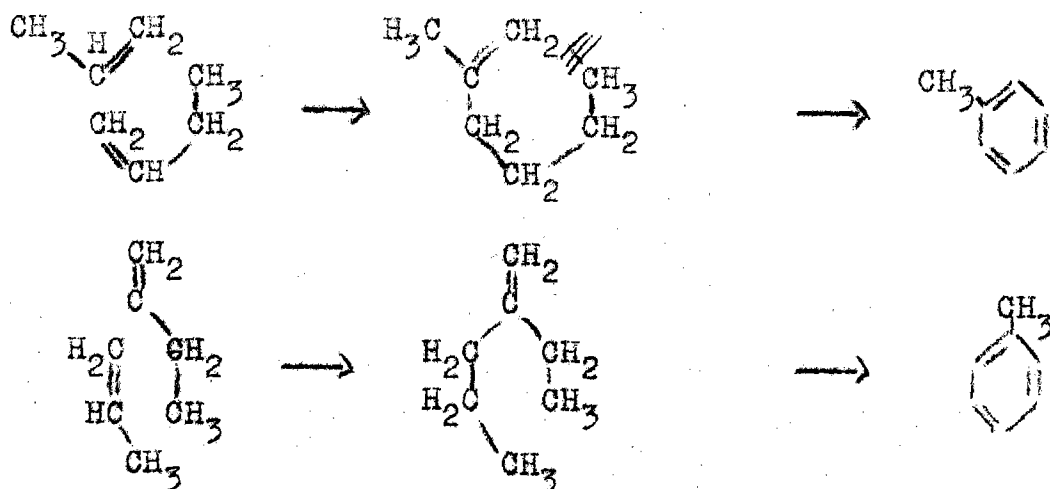
Unser 2. Verfahren benutzt als Hilfsstoff wieder Aluminiumtriäthyl und als Reaktionskomponenten sog. Äthylaluminiumsesquichlorid, Natriumhydrid und Äthylen. Die Reaktionsfolge ist im einzelnen:



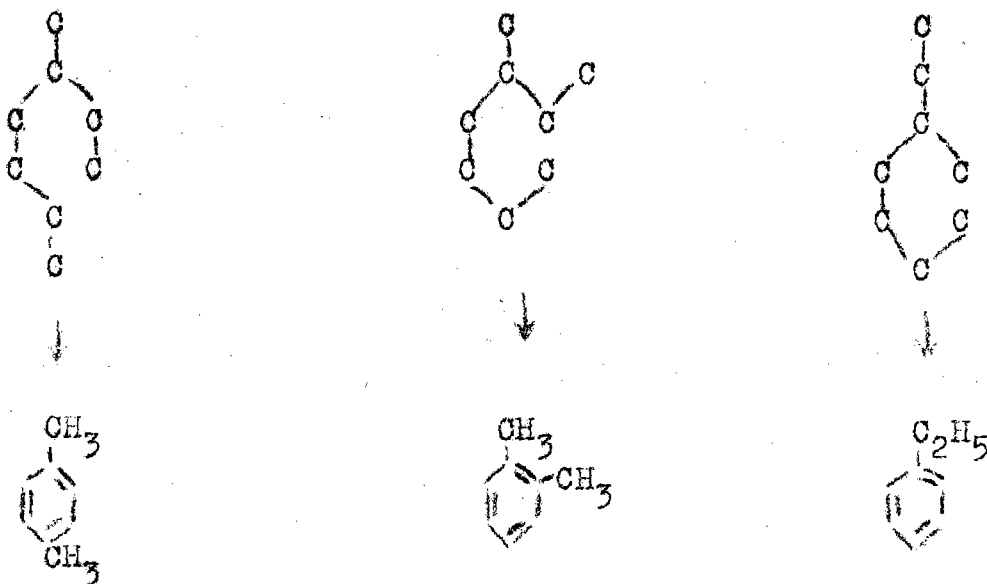
- 1.) Man löst metallisches Aluminium in Chloräthyl auf zu der flüssigen Mischung von Diäthylaluminiumchlorid und Äthylaluminiumdichlorid (Die Mischung heißt auch "Sesquichlorid")
- 2.) Man führt diese Mischung mit 1 Mol Aluminiumtriäthyl in 3 Mol Diäthylaluminiumchlorid über.

3.) Man ersetzt hierin Cl gegen H, addiert Äthylen und bekommt 3 Mol Aluminiumtriäthyl. „Verreckungsfaktor“ 3  
*bezogen auf das Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in der 2. Stufe*  
 Zu Frage 2: Es ist natürlich, dass wir uns sehr ausführlich mit Anwendungen der neuen Synthese beschäftigt haben. Wir sehen solche Anwendungen vor allem in der Verwertung olefinischer Crackgase, die ja in der Welt reichlich zur Verfügung stehen. Ich will in der Richtung nur zwei Andeutungen machen:

- 1.) Das neue Verfahren eröffnet grundsätzlich einen sehr einfachen Weg vom Äthylen zum Butadien, da man das leicht zu gewinnende dimere Äthylen ( $\alpha$ -Buten) ohne weiteres mit hohen Ausbeuten zum Butadien dehydrieren kann.
- 2.) Für aussichtsreich halten wir weiter die Synthese bestimmter definierter Aromaten auf der Grundlage des neuen Verfahrens. Das überrascht zunächst, wird aber verständlich, wenn wir uns daran erinnern, mit welcher Leichtigkeit aliphatische Kohlenwasserstoffe im C<sub>7</sub> und C<sub>8</sub>-Bereich durch Dimerisation bzw. Mischdimerisation von Olefinen gewonnen werden können. Diese Dimere~~ne~~ bzw. Mischdimeren lassen sich, was grundsätzlich lange bekannt ist, bei 400-500° an chromoxydhaltigen Kontakten in Aromaten umwandeln. Die zwei möglichen Mischdimeren von Propen und Buten geben so beide Toluol:

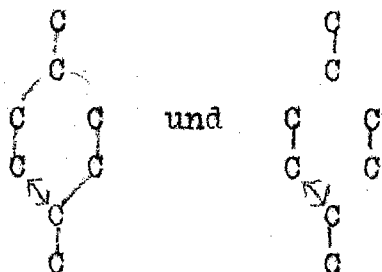


das dimere Buten dagegen nebeneinander p-Xylol, o-Xylol und Äthylbenzol. Man erkennt das sofort, wenn man  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C=CH}_2$   
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$   
 auf die folgenden 3 Weisen als Kohlenstoffskelett schreibt:



Wir erhielten 55 % p-Xylol  
 26 % o-Xylol  
 19 % Äthylbenzol

bei nur geringem Crackverlust in der Aromatisierung von ca. 10 %. p-Xylol ist heute begehrter Ausgangsstoff für Terephthalsäure und die "Terylenfaser", deren Stammsubstanz ein Superpolyester aus Terephthalsäure und Äthylenglykol ist. Da man, wie ich ausführte, nach unserem Verfahren Buten auch aus Äthylen gewinnen kann, so ist p-Xylol damit auch aus Äthylen, die Terylenfaser somit, wenn man will, völlig aus Äthylen zugänglich. Nachträglich erscheint das ganze sehr plausibel, wenn man die Symbole



betrachtet. Die roten Verknüpfungen spielen sich im Zuge der aluminium-organisch katalysierten Synthese, die grünen bei der Aromatisierung ab. Es sind 3 Stufen vom Butylen zur Terephthalsäure und 4 vom Äthylen.

Aus gewöhnlichem Teerxylol ist p-Xylol schwer abzuscheiden, da es darin nur in untergeordneter Menge enthalten ist, und da seine Isolierung bei Anwesenheit von m-Xylol erschwert ist. Wesentlich an dem neuen Verfahren ist die Tatsache, dass man ein m-Xylol-freies Ausgangsxylol von hohem p-Xylol-Gehalt bekommt.

Mit diesem Hinweis auf die Möglichkeit der Verwendung der neuen Reaktion zur Lösung eines aktuellen synthetischen Problems möchte ich meinen Vortrag über die aluminiumorganische Synthese beschließen. Dass das ganze Gebiet in relativ kurzer Zeit nach

den verschiedensten Richtungen hin durchgearbeitet und durchforscht werden konnte, verdanke ich allein der rastlosen und begeisterten Hilfe meiner Mitarbeiter. Einen besonders großen und entscheidenden Anteil hat von Anfang an Herr Dr. Gellert gehabt, später waren mit bestem Erfolg an Teilproblemen Frll. Dr. Kühnhorn sowie die Herren Dr. Nagel, Dipl. Chem. Martin, Dr. Kurt Meyer, Dr. Sauer und Dipl. Chem. Zosel tätig. Ich bin ihnen allen für ihre geschickte und aufopferungsvolle Mitarbeit herzlich dankbar.

8

Relazione n° 1110.

a

COSTO DEL PARAXILOLO PRODOTTO MEDIANTE  
PROCEDIMENTO ZIEGLER.

Milano, 6 Febbraio 1954.



Milano, 6 Febbraio 1954.

COSTO DEL PARAXILOLO PRODOTTO MEDIANTE  
PROCEDIMENTO ZIEGLER.

E' stata fatta una valutazione di massima del costo del paraxilolo prodotto da etilene secondo Ziegler.

Tale costo viene ad aggirarsi intorno alle 500 Lit/kg.

Vengono esposti gli elementi essenziali su cui sono stati basati i calcoli.

1. Schema del procedimento.

Il procedimento viene effettuato mediante tre stadi :

- dimerizzazione dell'etilene ad  $\alpha$ -butene;
- dimerizzazione dell' $\alpha$ -butene a 2 etil-1 esene;
- aromatizzazione del 2 etil-1 esene.

2. Condizioni operative dei singoli stadi.

In allegato sono riportati i dati sperimentali sui quali si è basata l'impostazione del diagramma quantificato.

- a) La dimerizzazione dell'etilene ha luogo a 100 ata e 100 °C su catalizzatore Ziegler, costituito da nichel finemente suddiviso sospeso in Al trietile;  
resa complessiva : 91 % (kg di C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> prodotto/kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> di alimentazione).
- b) La dimerizzazione dell' $\alpha$ -butene viene effettuata a circa 200 °C e 200 ata su catalizzatore Ziegler;  
resa complessiva : 80 %.
- c) L'aromatizzazione ha luogo a 450 °C e 1 ata su catalizzatore Chrom-Kontakt della Ruhrchemie (a base di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Si ottiene una miscela di aromatici costi-

tuita per il 55 % da

tuita per il 55 % da paraxilolo, per il 26 % da ortoxilolo, e per il 19 % da etilbenzolo. (°)

Durante l'operazione ha luogo una parziale idrogenazione del 2 etil-1 esene a 3 metil-eptano, il quale pure è in grado di aromatizzarsi, seppure con maggiore difficoltà.

Resa complessiva in aromatici : 72 %

Resa complessiva in para-xilolo: 39 %.

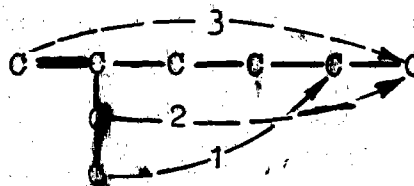
L'assenza di meta-xilolo facilita grandemente la separazione tra i composti aromatici, come si può rilevare dalla seguente tabella :

	<u>temp. di eboll.</u>	<u>temp. di fusione</u>
orto-xilolo	144 °C	- 25 °C
meta-xilolo	139,3 °C	- 50 °C
para-xilolo	138,5 °C	+ 13,7 °C
etilbenzolo	136,2 °C	- 94,4 °C

Dopo allontanamento dell'ortoxilolo per rettifica, il paraxilolo può venire ottenuto ad elevata purezza per semplice cristallizzazione data la distanza esistente tra i punti di fusione del paraxilolo e dell'etilbenzolo.

Si è supposta una resa di separazione dell'85 %.

(°) Data la struttura del composto di partenza (2 etil-1 esene) non si ha formazione di metaxilolo :



Ciclizzandosi secondo (1) esso dà il paraxilolo, secondo (2) l'ortoxilolo, secondo (3) l'etilbenzolo.

Amnesso un 3 % di perdite meccaniche lungo l'intero ciclo, la resa complessiva in peso del paraxilolo sull'etilene di partenza risulta di :

$$0,91 \cdot 0,80 \cdot 0,99 \cdot 0,85 \cdot 0,97 = 23,5\%$$

Cui corrisponde, usando etilene al 95 %, un consumo di

$$\frac{1}{0,235 \cdot 0,95} = 4,5 \text{ kg C}_2\text{H}_4 \text{ al } 95 \% / \text{kg paraxilolo al } 99 \%$$

Con queste ipotesi è stato elaborato il diagramma quantificato riportato nel disegno n.8331 allegato.

In tale diagramma si sono però trascurate, per comodità di calcolo, le perdite meccaniche.

### 3. Costi d'impianto.

Sono stati valutati con larga approssimazione i costi degli impianti per una produzione annua di 3 000 t di paraxilolo, corrispondenti a ca. 4 000 t/a di terilene.

Tali costi, intesi per impianti montati nei singoli reparti, risultano :

Impianto di dimerizzazione dell'etilene .....	450	M Lit.
Impianto di dimerizzazione dell' $\alpha$ -butene .....	350	M Lit.
Impianto di aromatizzazione .....	450	M Lit.
Impianto di separazione aromatici .....	180	M Lit.
Impianti frigoriferi.....	70	M Lit.
<hr/>		
Costo degli impianti montati, nell'ambito dei reparti .....	1 500	M Lit.
Opere generali .....	300	M Lit.
Imprevisti .....	200	M Lit.
<hr/>		
Totale impianto .....	2 000	M Lit.
<hr/> <hr/>		

4. CONSUMI PER 1 000 kg DI PARAXILOLO AL 99%.

Sono stati così ripartiti :

	Dimerizzaz. $C_2H_4$	Dimerizzaz. $\alpha-C_4H_8$	Aromatizzaz.	Separazione aromatici	Complessivi
Energia kWh	1 400	150	100	350	2 000
Acqua m <sup>3</sup>	450	300	400	350	1 500
Vapore 6 ata kg	3 000	2 000	4 500	8 500	18 000
Vapore 20 ata kg	-	2 000	-	-	2 000
Energia termica 10 <sup>3</sup> kcal	-	-	3 000	-	3 000
Catalizzatore kg	15	12	8	-	35
Mano d'opera h	16	13,5	16	13,5	59
<u>Recuperi :</u>					
Gas combustibile 10 <sup>3</sup> kcal	2 900	-	6 400	-	9 300
Benzina grezza kg	240	200	380	-	820
Liquigas kg	-	580	-	-	580
Ortoxilolo 96% kg	-	-	-	550	550
Miscela C <sub>8</sub> aromatici kg	-	-	-	600	600

5. GOSTO DI 1000 kg DI PARAXILOLO AL 99%.

Produzione considerata ..... 3 000 t/a  
 Costo d'impianto ..... 2 000 M Lit.

		Aliquote per 1000 kg P-C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		
	Unità di misura	Costo unit. Lit	Quantità	Lit.
<u>Materie prime.</u>				
Etilene al 95%	kg	60	4 500	270 000
Totale materie prime				<u>270 000</u>
Energia elettrica	kWh	7	2 000	14 000
Acqua industriale	m <sup>3</sup>	2	1 500	3 000
Vapore	kg	1,5	20 000	30 000
Energia termica	10 <sup>3</sup> kcal	1	3 000	3 000
Catalizzatore Ziegler	kg	700	27	18 900
Catalizzatore di aromatizzazione	kg	1000	8	8 000
Mano d'opera	h	380	59	22 400
Stipendi				2 000
Manutenzione (5% sul costo d'impianto nell'ambito del reparto)				25 000
Spese generali di fabbrica				23 300
Costo di trasformazione				<u>149.600</u>
Costo industriale senza recuperi				<u>419 600</u>
<u>Recuperi :</u>				
Gas combustibile	10 <sup>3</sup> kcal	1	9 300	9 300
Benzina grezza	kg	20	820	16 400
Liquidgas grezzo	kg	30	580	17 400
Miscela C <sub>8</sub> aromatici	kg	30	600	18 000
Ortoxilolo 96%	kg	30	550	16 500
Totale recuperi				<u>77 600</u>
Costo industriale coi recuperi				<del>342 000</del>
Ammortamento e interessi (20% sul costo d'impianto)				133 000
Diritti di licenza				15 000
Totale Lit/1000 kg paraxilolo				<u>490 000</u>

ALLEGATO.DATI SPERIMENTALI SULLE REAZIONI ZIEGLER.1. Dimerizzazione dell'etilene ad  $\alpha$ -butene.

Si posseggono i dati relativi alle prove condotte dai nostri tecnici a Mülheim fino al novembre 1953. Tali dati si riferiscono tuttavia a prove discontinue; l'operazione continua non era stata, a quella data, ancora messa a punto.

Si sono ammesse le rese di trasformazione ottenute in laboratorio nel corso delle ultime prove, e cioè :

- conversione per singolo passaggio ..... 70 %,
- resa in  $\alpha$ -C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> sul convertito ..... 93 %,

il rimanente 7 % va ad olefine ramificate C<sub>6</sub>

- velocità spaziale ..... 1.g C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/g di cat.x h

2. Dimerizzazione dell' $\alpha$ -butene a 2 etil-1 esene.

Questo stadio è quello meglio conosciuto, in quanto era stata messa a punto a Mülheim un'apparecchiatura funzionante in maniera continua, costituita da un reattore formato da un unico tubo termostattizzato, e da due colonne di rettifica.

Prove condotte fino ad una produzione di ca. 60 kg di dimero, partendo da  $\alpha$ -butene puro, hanno dato rese di trasformazione sul butene introdotto del 60+75 %.

Consumo di catalizzatore : 4 g/kg di dimero ottenuto.

Il butene non reagito si isomerizza per il 30+40 % in  $\beta$ -butene.

Si è ammessa una resa di trasformazione del 75 % ca. per singolo passaggio; si è supposto che il butene reagito vada per il 95 % a etilesene, ed il restante 5 % a trimero C<sub>12</sub>.

Produzione : 1+1,6 l dimero prodotto/l di reattore x h.

3. Aromatizzazione.

3. Atomizzazione.

Poche prove sono state condotte dai nostri tecnici su questa fase, con risultati non soddisfacenti.

Ci si è perciò riferiti ai dati presentati da Ziegler e collaboratori.

Da 100 g di etilesene si hanno :

- ca. 50 g di aromatici (55 % paraxilolo, 26 % ortoxilolo, 19 % etilbenzolo);
- 7+8 g di prodotti di cracking liquidi;
- 1+2 g di carbone;

- ca. 10 g di prodotti di cracking gassosi (86 % vol. H<sub>2</sub>, il resto idrocarburi in miscela corrispondente a C<sub>2,3</sub>)

il resto è costituito da una miscela di olefine e paraffine.

Tempo di contatto : 40 sec.

In base ai bilanci del carbonio e dell'idrogeno, si è ammessa la seguente trasformazione :

da 100 g etilesene :

- aromatici .....	50
- C .....	2,5
- H <sub>2</sub> .....	2,7
- C <sub>2,3</sub> .....	7
- Prod. liq. ....	8
- Etilesene .....	24
- Metileptano .....	5,4
- C <sub>9</sub> + .....	0,4.

Gc/Es/cr

C<sub>8</sub> Alifatici 20  
 Para-Xilolo 1160  
 Orto-Xilolo 550  
 Etil-Benzolo 410  
 C<sub>9</sub>+ 10  


---

 2150 kg

Etil-Esene 1060  
 Metileptano 244  
 Aromatici 12  


---

 1316 kg

RETTIFICA III

C<sub>8</sub> Alifatici 20  
 Para-Xilolo 1150  
 Orto-Xilolo 20  
 Etil-Benzolo 410  


---

 1600 kg

CRISTALLIZZAZIONE  
-80 °C

Para-Xilolo 10  
 Orto-Xilolo 530  
 C<sub>9</sub>+ 10  


---

 550 kg

Para-Xilolo 990  
 Orto-Xilolo 10  


---

 1000 kg

C<sub>8</sub> Alifatici 20  
 Etilbenzolo 410  
 Para-Xilolo 160  
 Orto-Xilolo 10  


---

 600 kg

ORTO-XILOLO  
 96%  
 550 kg

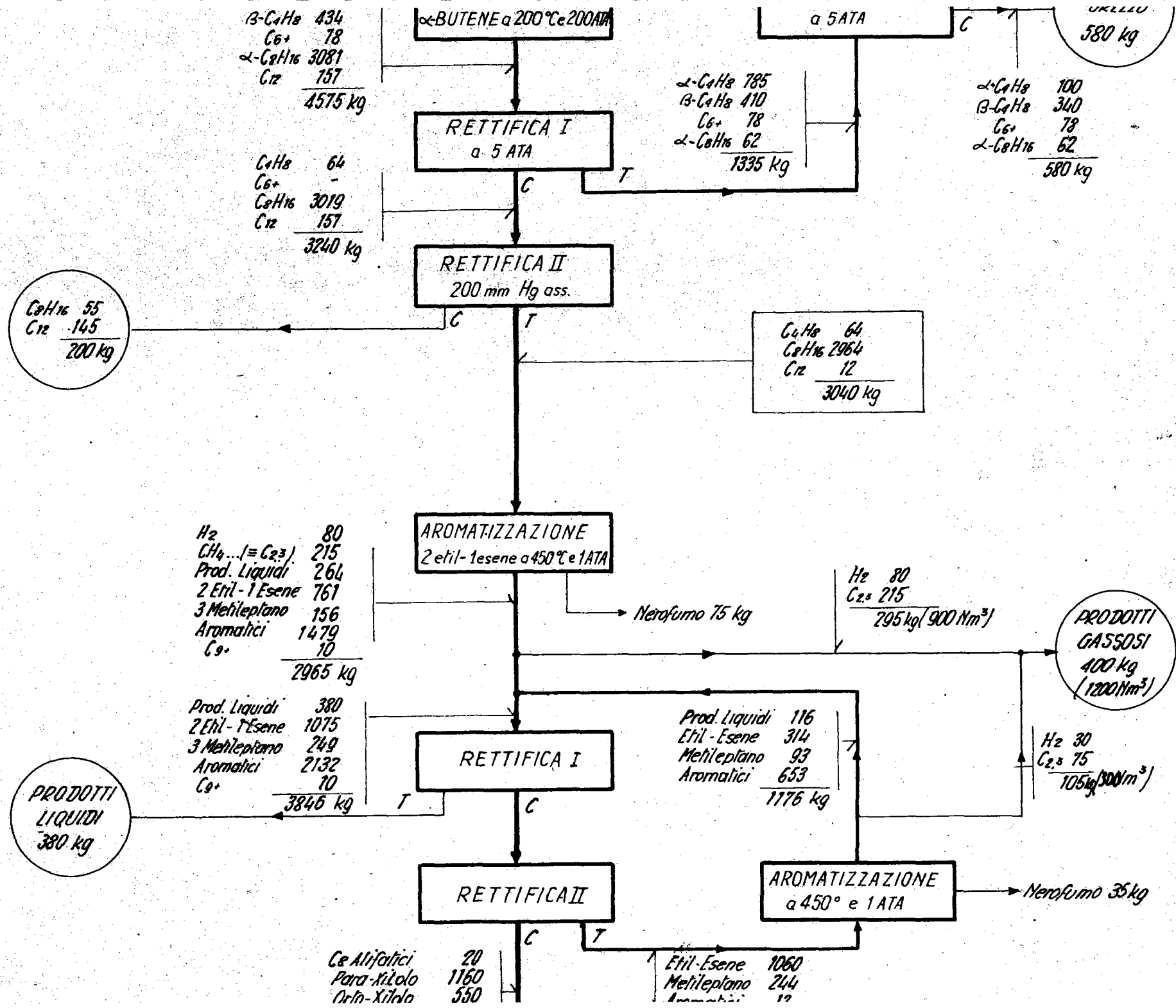
PARA-XILOLO  
 99%  
 1000 kg

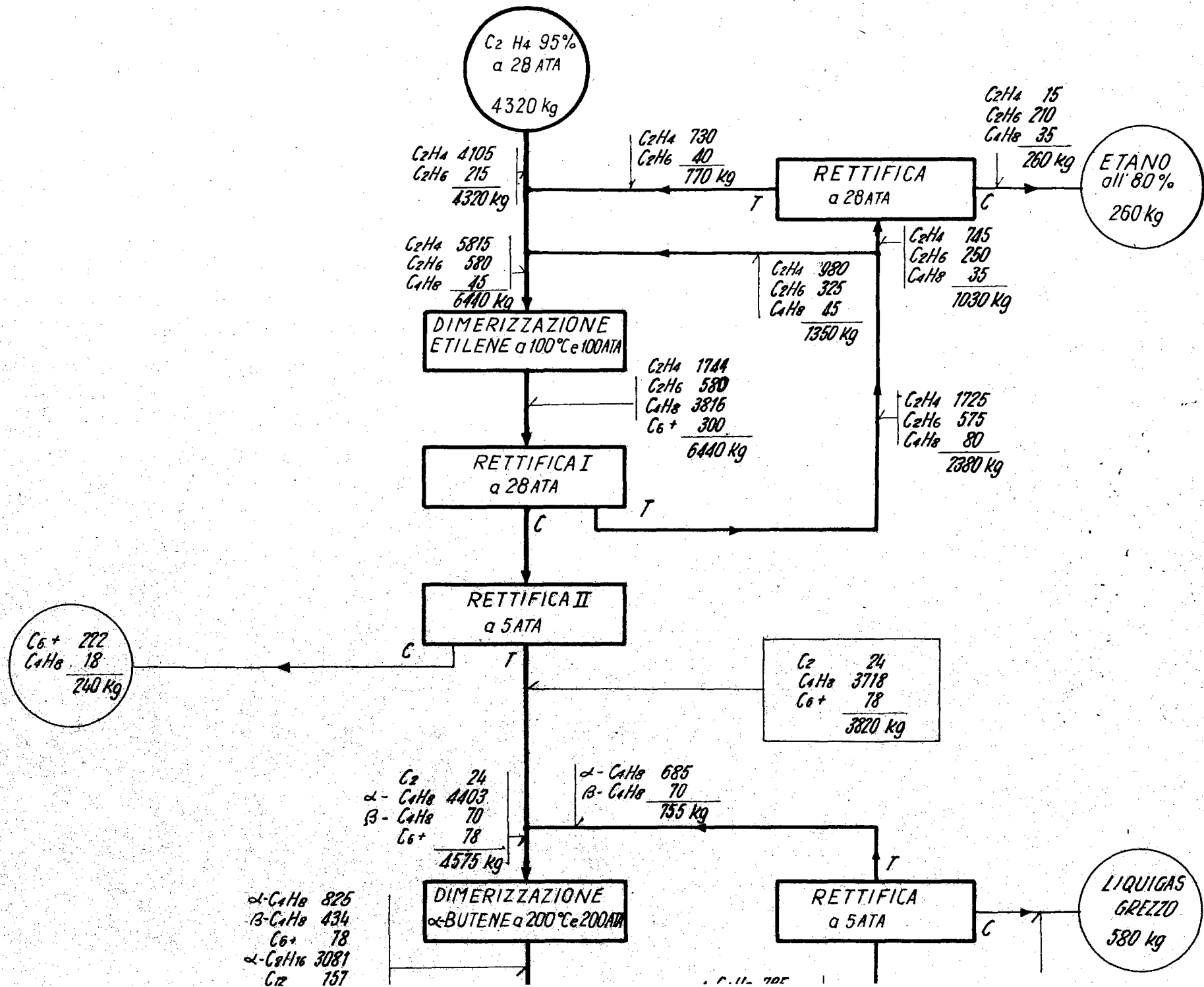
C<sub>8</sub> AROMATICI  
 600 kg

T - Teste di rettifica.  
 C - Code di rettifica.

"MONTECATINI" MILANO SETTORE PROGETTI E STUDI		PRODUZIONE DI 1000 kg DI PARA-XILOLO AL 99% DA ETI- LENE MERLANTE ANG. ZIGLER SCHEMA QUANTITATIVO	
Data: 5.2.54. Disegn. Zani. Verif. Pizzini App. Sca.	App. Sca.	Progetto	No.
8337 /			







a -5

Terza prova di polimerizzazione dell'etilene secondo il  
metodo Ziegler -

Catalizzatore  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  contenente il 5 % di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \text{Br}$  gr. 0,7

Solvente Xilolo  $\text{cm}^3$  200

Temperatura di reazione: 90 - 102°C

Intervallo di pressione: 350-320 At.

Velocità media di assorbimento: 0,14 gr. etilene/h.

Volume interno autoclave : 1,780 lt.

Durata della reazione: ore 260 circa

Etilene contenente l' 8 % di inerti, essiccata su KOH e depurata da  $\text{O}_2$  su  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Dall'autoclave viene estratto un prodotto grezzo che ha un P.F. 100-105°C dopo eliminazione dello xilolo. Questo prodotto opportunamente frazionato per estrazioni successive si lascia così suddividere:

Frazione	Percentuale	Punto di Fusione °C	P.M. presumibile
Estraibile in etere	27.3	58-59	< 400
Estraibile in benzolo	63.6	106-108	< 2000
Estraibile in n-eptano	9.1	117-118	< 6800

Milano, 29 Gennaio 1953

Prima e seconda prova di dimerizzazione dell'etilene secondo il metodo Ziegler -

Prima prova :

Catalizzatore  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gr 38

Spessore di catalizzatore attraversato dal gas: cm 7

Etilene impiegata: 92 % in etilene, essiccata su  $\text{P}_2\text{O}_5$

Portata media di gas durante la reazione: 3,5 l/h.

Pressione nel reattore: 3,6 cm d'acqua (oltre all'atmosfera)

Temperatura di reazione : 181 - 186°C

Durata della reazione: 1 h. 50'

Gas ottenuto dopo la reazione: l. 6,2. Analisi: 9,2 % Butene  
72,5 % Etilene  
18,2 % Inerti

Seconda prova :

Catalizzatore  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gr. 35

Spessore di catalizzatore attraversato dal gas cm. 7

Etilene impiegata: 92 % in etilene, essiccata su  $\text{P}_2\text{O}_5$

Portata media di gas durante la reazione 5 l./h.

Pressione nel reattore: 11.2 cm d'acqua (oltre all'atmosfera)

Temperatura di reazione: 178 - 182°C

Durata della reazione: 1 h. 10'

Gas ottenuto dopo la reazione l. 5,9 - Analisi: 7,8 % Butene  
78 % Etilene  
14,5 % Inerti

Alla fine di ogni prova si è riscontrata la formazione di prodotti solidi bianchi solubili in acidi nel tubo di afflusso del gorgogliatore.

Milano, 29 gennaio 1953

Prima prova di polimerizzazione dell'etilene secondo il metodo Ziegler

Catalizzatore ( $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) contenente il 5 % di  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$  gr. 5

Temperatura di reazione:  $116^\circ\text{--}117^\circ\text{C}$

Intervallo di pressione: 450 - 250 atm.

Velocità di assorbimento: circa g 7 etilene/h.

Volume interno autoclave: 0.43 l.

Durata della reazione: ore 30

Etilene contenente circa il 10 % di inerti, essiccata su KOH

Dopo assorbimento di 69 g di etilene si estraggono 4 g di prodotto grezzo che opportunamente trattato, dà una miscela di idrocarburi a P.F.  $67^\circ\text{--}82^\circ\text{C}$ .

La massa del prodotto viene ulteriormente trattata con etilene in autoclave fino ad assorbimento di altri 116 g di etilene, si estraggono a questo punto g 156 di prodotto grezzo. La miscela di idrocarburi corrispondente ha un P.F.  $82^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$ .

Questa miscela assorbe Bromo. Essa è stata frazionata per estrazioni successive (secondo Bresnt.Chem. 12 181 (1941) )/ I risultati possono così riassumersi:

Frazione	Percentuale	Punto di fusione $^\circ\text{C}$	Peso molecolare presumibile
a) Estraibile in etere	59 %	55-60	< 400
b) Estraibile in benzolo	40 %	105-109	< 2000
c) Residuo	1 %	117-120	> 2000

La frazione a) a sua volta è stata suddivisa per distillazione sotto vuoto, ed è risultata così composta:

Percentuale	Punto di ebollizione a 2 mm.	Punto di fusione °C
23 %	100 - 150	liquido
23 %	150 - 200	44 - 47
38 %	200 - 280	53 - 58
16 %	residuo	---

Il residuo rimasto in autoclave ha assorbito ancora 33 g di etilene, spingendo la temperatura fino a 122°C. Poi la reazione si è arrestata. Sono stati estratti dall'autoclave circa g 50 di prodotto grezzo. La miscela di idrocarburi risultante presenta un P.F. 73°-85°C. Frazionata per estrazioni successive risulta così composta:

Frazione	Percentuale	Punto di fusione °C	Peso molecolare presumibile
estraibile in etere:	42	62 - 65	< 400
estraibile in benzolo	58	102 - 106	< 2000

MONTECATINI

2 - 2 -

Relazione No. 972.

PROCESSO ZIEGLER.

Milano, 18 Luglio 1952.

Milano, 18 Luglio 1952.

## PROCESSO ZIEGLER.

### 1. Processo.

Il processo Ziegler comprende in generale la polimerizzazione di olefine mediante l'azione catalitica di composti metallo-organici.

I composti metallo-organici considerati sono gli alluminio-alchili, particolarmente il più facile a prepararsi fra questi, l'alluminio tri-etile  $Al(C_2H_5)_3$ .

Le olefine polimere ottenute sono lineari, col doppio legame all'estremità della catena; ciò le rende interessanti per gli impieghi.

Sono stati fino ad ora sperimentati :

- a) la produzione di  $\alpha$ -butilene da etilene, mediante dimerizzazione a pressione vicina all'atmosferica;
- b) la produzione di  $\alpha$ -esilene da propilene, mediante dimerizzazione a ca. 200 at e 200 °C;  
*(2 metil e pentene)*
- c) la produzione di  $\alpha$ -olefine per es. da  $C_8$  a  $C_{16}$  con un massimo a  $C_{12}$  partendo da etilene, operando a 200 at, e 120 °C;
- d) la produzione di paraffine ad alto peso molecolare (fino a 5 000) e a catena diritta, mediante polimerizzazione di etilene a 200 at e 200 °C;

e inoltre, impiegando  $Cr_2O_3$  come catalizzatore :

- e) la produzione di una miscela 55% di paraxilolo, 26% di ortoxilolo e 19% di etilbenzolo, mediante dimerizzazione di  $\alpha$ -butilene.

*aromatizzazione del 3-metilheptene e butene per*  
I processi a), c) e d) sono stati provati in piccola scala di laboratorio; quello b) anche in impianto semi-industriale che produce ca. 30 kg/d di  $\alpha$ -esilene.

### 2. Catalizzatore.

Il catalizzatore, alluminio trietile, è un liquido incolore, p. sp. 0,83 kg/dm<sup>3</sup>, stabile in assenza di ossigeno e composti col gruppo - OH; all'aria si infiamma spontaneamente. Punto di ebollizione 120 °C a 15 mm Hg; può essere ri-

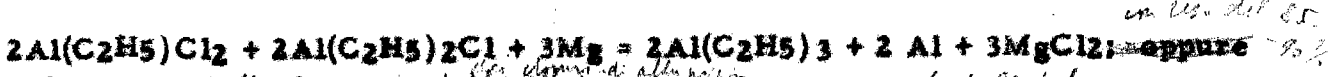
scaldato fino a 200 °C.



*Contenuto per grandi di liquore affare...  
In opera sotto buona pressione...  
equivalente*

scaldato fino a 200 °C, a 250 °C comincia a decomporre; se diluito resiste a temperature superiori. Non ha azione corrosiva sul ferro e i metalli comuni.

*per ogni quantitativo*  
Il catalizzatore viene preparato sciogliendo graniglia di alluminio in cloruro di etile; si ottiene  $Al(C_2H_5)Cl_2$ , e  $Al(C_2H_5)2Cl$ , *quest'ultimo viene* che è attaccato con lega  $Mg_3Al_2$  (si impiega questa lega perchè fragile e facile da macinare)



*Se invece si tratta di un solo...  
di alluminio...  
non è difficile.*  
si tratta con  $NaCl$  che dà con  $Al(C_2H_5)Cl_2$  un complesso, si distilla *già il*  $Al(C_2H_5)Cl_2$  e si tratta con  $Mg$ .

Si prevede che il catalizzatore costerà 5 DM/kg; il consumo di catalizzatore nelle reazioni di polimerizzazione è inferiore all'1% del polimero ottenuto, probabilmente del 0,5%.

In realtà il catalizzatore è dato dall'alluminio-alchile corrispondente alla olefina trattata; per es. in presenza di propilene, l'alluminio tri-etile si trasforma immediatamente in alluminio tri-propile, che è in questo caso il catalizzatore.

Si parte dall'alluminio tri-etile perchè è il più facile a preparare.

3. Brevetti.

Domande di brevetto sono state presentate in Germania e in altri Paesi, fra i quali l'Italia. A seconda dei Paesi, il processo base è oggetto di una oppure due domande (in Italia due). Oltre alle domande riguardanti il processo base vi sono altre domande concernenti i processi derivati, per es. la produzione di xiloli ed etil-benzolo da  $\alpha$ -butilene.

L'Ufficio Brevetti ha le informazioni necessarie per rendersi conto della situazione brevettuale.

4. Descrizione del ciclo di produzione.

Produzione, per esempio, ... 6000 kg/d

Produzione, per esempio, .....		6 000 kg/d
Volume di reazione .....		385 dm <sup>3</sup>
Pressione .....		200 at
Temperatura .....		200 °C
Calore di reazione .....	ca.	10 kcal/mol
Conversione .....		80 %
Quantità di propilene da introdurre ....		
fresco .....	250	
dal riciclo ..	<u>62</u>	312 kg/h
Peso della I carica di catalizzatore ....		130 kg
Consumo di catalizzatore .....		2,5 kg/h
Catalizzatore da riciclare .....		100 kg/h.

Il propilene deve essere essiccato a fondo, per ridurre il consumo di catalizzatore. In presenza di gruppi - OH il catalizzatore forma  $Al(C_2H_5)_2 OC_2H_5$ , inattivo. Questa sostanza può tuttavia assorbire altro ossigeno formando  $Al(C_2H_5)(OC_2H_5)_2$ ; in altre parole il catalizzatore esaurito che si scarica può essere usato per la depurazione fina del propilene entrante.

Il consumo di catalizzatore è all'incirca in proporzione alla concentrazione di gruppi - OH nel propilene.

La velocità di reazione è all'incirca proporzionale alla pressione, e alla quantità di catalizzatore presente. A 200 at e con 1 kg di catalizzatore su 3 kg di propilene, si forma 1 m<sup>3</sup> di  $\alpha$ -esilene (pari a 650 kg) per ogni m<sup>3</sup> di volume di reazione. A 100 at la produzione è metà.

Con una conversione dell'80% del propilene introdotto nel reattore, si forma anche un 4% di  $\alpha$ -nonilene; riducendo la conversione al 60%, la formazione di  $\alpha$ -nonilene è praticamente nulla. Vi è però un maggior costo dell'apparecchiatura e consumo di energia.

Il ciclo può anche essere diversamente concepito, per es. con una condensazione a ricadere del catalizzatore, il cui punto di ebollizione è molto superiore a quello dell'1-esilene (62 °C); sempre però disponendo le cose in modo di poter estrarre una parte del catalizzatore, per separare la parte resa inattiva da mandare alla depurazione fina del propilene.

Si ha inoltre una piccola produzione di polimeri di etilene, corrispondente ai gruppi etilici del catalizzatore che vengono sostituiti dal propilene.

5. Costo di produzione.

Il costo di produzione è stato calcolato per 1 000 kg di  $\alpha$ -esilene, prodotti in un impianto da 2 000 t/anno secondo lo schema sopra riportato. Il costo di un impianto di questo genere si valuta in  $30 \cdot 10^6$  Lit.

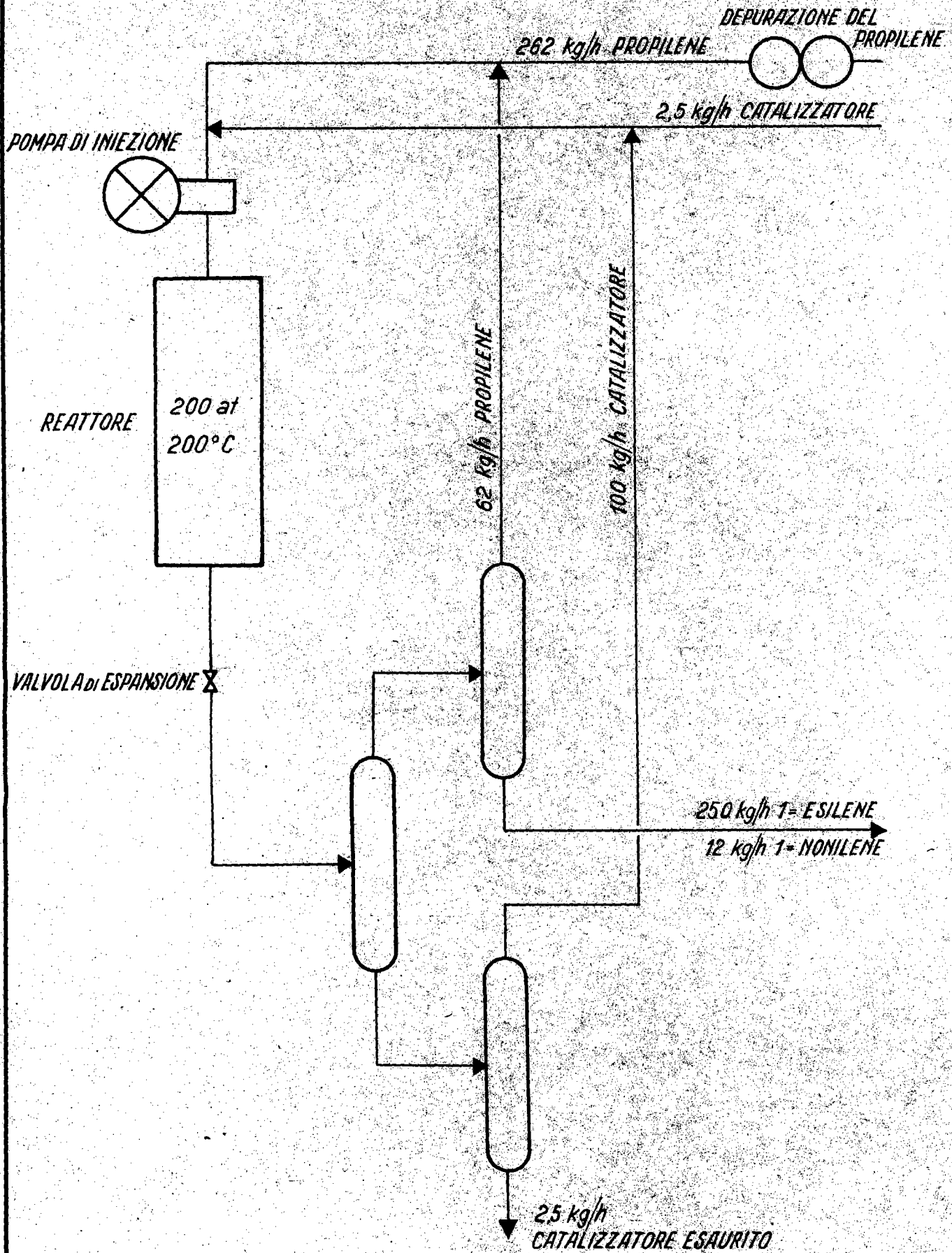
Propilene liquifatto	1050 kg	a	70 Lit/kg ....	73 000 Lit
Energia	50 kWh	a	6 Lit/kWh ..	300 Lit
Vapore	6000 kg	a	1,50 Lit/kg ....	9 000 Lit
Acqua	300 m <sup>3</sup>	a	3 Lit/m <sup>3</sup> ...	900 Lit
Catalizzatore	10 kg	a	750 Lit/kg ....	7 500 Lit
Mano d'opera	8 h	a	350 Lit/h .....	3 000 Lit
Stipendi			.....	2 000 Lit
Manutenzione			.....	1 000 Lit
				<hr/>
				96 700 Lit
Interessi e ammortamento 20%			.....	3 000 Lit
				<hr/>
				99 700 Lit.
				=====

Nel caso considerato il costo di trasformazione risulta sulle 27 Lit/kg, e tra le maggiori voci di spesa è quella per il catalizzatore; essa, secondo il prof. Ziegler, può essere ridotta a metà e anche meno se si usano materie prime depurate dalle sostanze ossigenate.

La spesa per il vapore che è pure importante dipende, volta per volta, dal genere di operazione e dal grado di purezza desiderato.

Sono esclusi da questo costo i compensi chiesti dal detentore dei brevetti, compensi che devono formare oggetto di un piano di ammortamento a parte in dipendenza anche dell'entità delle produzioni che potranno essere realizzate.

Or/sl.



"MONTECATINI,"  
 MILANO  
 SETTORE  
 PROGETTI E STUDI

# DIMERIZZAZIONE DEL PROPILENE

Dis. 10.7.52	Progetto	Reparto
Dis. Manini		
Ver.		
App.	5822	Foglio
Scala		

4

Ufficio Tecnico Vice Presidenza  
"Montecatini"

LA SINTESI ALLUMINIO-ORGANICA  
NELL'AMBITO DEGLI IDROCARBURI OLEFINICI

oooooooo

Prof. Dr. Dr. e.h. Karl Ziegler  
del "Max-Planck Institute für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr.

oooooooo

Conferenza tenuta il 23 giugno 1952  
nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di  
Milano

LA SINTESI ALLUMINIO-ORGANICA  
NELL'AMBITO DEGLI IDROCARBURI OLEFINICI

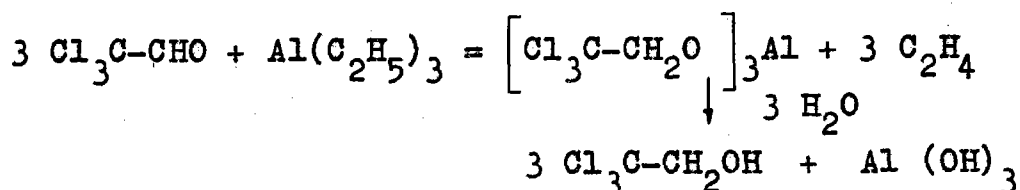
o o o o o o o

Prof. Dr. Karl Ziegler  
dell'Istituto "Max-Planck" di Mühlheim/R.

---

I composti alluminio-organici, un termine adoperato in questa relazione per indicare principalmente gli alluminio-trialchili, sono stati per molto tempo oggetto di scarso interesse. Di essi si conosceva poco più delle principali caratteristiche. Si tratta di liquidi incolori, distillabili, molto mobili, i quali reagiscono all'umidità ed all'azione dell'ossigeno. I primi membri della serie sono autoinfiammabili. Aggiungendo etere, tioetere ed ammine, si ottengono composti molecolari stabili che non possono essere più scomposti nei rispettivi componenti senza totale distruzione e che distillano senza scomporsi.

Dal punto di vista chimico essi presentano una sola caratteristica degna di rilievo, riscontrata per la prima volta da Meerwein e consistente nel fatto che l'alluminio-trietile dà luogo ad una reazione irregolare, se posto a contatto con aldeidi, come per es. il cloralio. L'aggiunzione del metalloalchile al legame C=O non dà luogo ad una sintesi metallo-organica autentica, un fenomeno caratteristico dei composti di magnesio, ma bensì ad una riduzione, accompagnata dallo svolgimento di etilene:



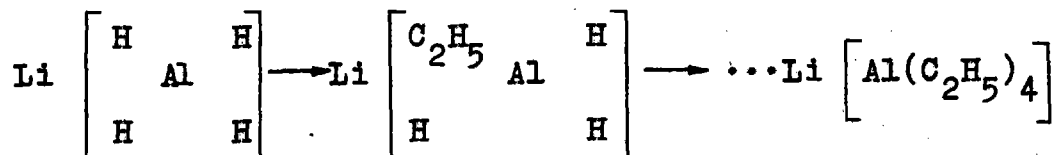
Non si sapeva altro, riguardo a questi composti.

Circa 3 anni fa riscontrai, in unione al Dr. Gellert, da molti anni mio collaboratore, alcune reazioni completamente nuove degli alchilati d'alluminio. Constatammo così che è possibile tradurre in atto, nel caso degli alchilati d'alluminio, il tradizionale principio della sintesi metallorganica attraverso un procedimento modificato a decorso strettamente catalitico, per cui è possibile trasformare in modo uniforme e preciso grandi quantitativi di sostanze mediante l'impiego di aliquote estremamente ridotte di alchilati d'alluminio.

La scoperta derivò da un tentativo - infruttuoso - di provocare una determinata reazione dell'idruro di litio con l'etilene, reazione alla quale non riuscimmo a dare corso. Impiegammo allora l'idruro di litio nella sua forma solubile in etere, l'idruro complesso di alluminio-litio,  $\text{LiAlH}_4$ , scoperto nel 1947 da Finholt, Bond e Schlesinger. In tale circostanza ci fu possibile raccogliere una sorprendente copiosa messe di nuove cognizioni che ci portarono dall'idruro di alluminio-litio all'idruro di alluminio stesso e da questo agli alluminio-alchili.

La presente relazione non illustra lo sviluppo di questo campo recentemente scoperto nella sua successione cronologica, bensì da un punto di vista oggettivo.

L'idruro di alluminio-litio e l'etilene si addizionano facilmente ad una temperatura di poco superiore ai 100°, dando luogo gradualmente alla formazione di idruri d'alluminio-litio ed infine, come prodotto finale, all'alluminio-litio-tetraetile.



Esattamente come l'etilene, si comportano tutti gli etileni monosostituiti, cioè le cosiddette alfa-olefine. Per citare solo due esempi, siamo così riusciti ad ottenere, con facilità ed in quantitativi apprezzabili, dall'idruro di alluminio-litio rispettivamente con propilene ed alfa-esene, l'alluminio-litio tetrapropilico e l'alluminio-litio tetraesilico :



Un comportamento simile a quello delle alfa-olefine si nota nel caso dell'isobutilene e ciclopentene, solo che in questo caso la reazione si interrompe al momento in cui si sono addizionate 3 molecole di olefine.

Con una facilità ancora maggiore di quanto riscontrato nel caso dell'idruro complesso di alluminio-litio, queste addizioni hanno luogo con lo stesso idruro di alluminio secondo la formula generale :

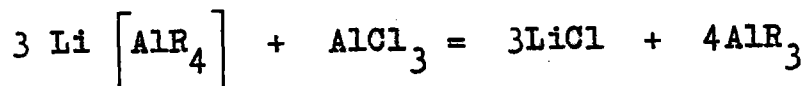


L'idruro di alluminio però, può essere ottenuto solo per evaporazione della sua soluzione eterea, l'evaporazione però, anche sotto il vuoto più spinto, non è sufficiente per eliminare tutto l'etere dal prodotto. Per questa ragione partendo da un idruro d'alluminio così trattato, si ottengono sempre degli alluminio-trialchili accanto ai rispettivi eterati. Nel caso dell'alluminio triisobutile ci è stato possibile separare gli eterati per distillazione.



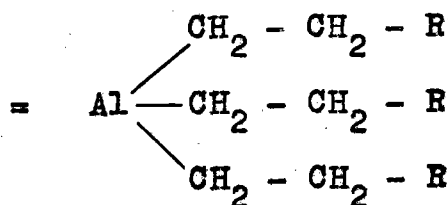
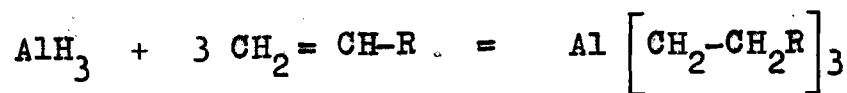
Il prodotto esente da etere, che ha un punto di ebollizione più basso, cristallizza perfettamente se portate ad una temperatura di poco inferiore a 0°. Trattando le soluzioni dell'idruro di alluminio in etere con le olefine citate, si ottengono naturalmente i soli eterati.

Qualora si vogliano ottenere prodotti completamente privi di etere - vedremo in seguito che questi presentano, sotto molti punti di vista una reattività che supera quella degli eterati - si trattano opportunamente gli alluminio-litio-tetralchili, facilmente ottenibili sotto forma perfettamente esente da etere, con cloruro di alluminio. Operando in tal modo siamo riusciti ad ottenere, dall'idruro di alluminio-litio, e rispettivamente dal propilene oppure dall'esene, per un trattamento successivo con cloruro di alluminio i composti : alluminio-tripropile ed alluminio-triesile :

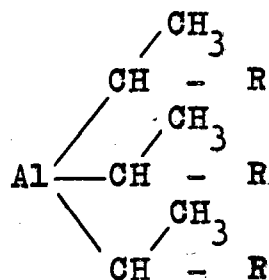


E' facile in questo modo ottenere una grande varietà di alchilati d'alluminio.

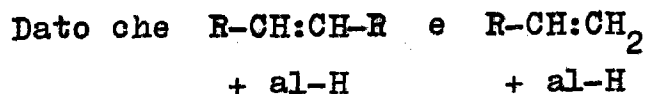
Tutti i composti di alluminio, che si ottengono in questo modo, contengono in prevalenza degli alchili primari e si presentano sotto la seguente formula :



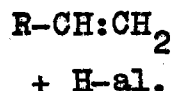
ma non sotto questa forma :



Ciò deriva necessariamente dal fatto che l'al-H non si addiziona ad olefine alifatiche con il doppio legame nell'interno della catena.



sono reazioni analoghe è ovvio che non avrà luogo nemmeno la seconda di queste e la facile addizione dell'al-H, che è stata osservata, dovrà avvenire perciò in base a :



Indagini più approfondite hanno dimostrato successivamente - e ritornerò ancora sull'argomento - che la velocità dei due modi di addizioni possibili, per il propilene, si mantengono all'incirca nel rapporto 100:1, per cui si deve calcolare - a voler essere precisi - che per ogni centinaio di gruppi propile primari, si forma circa 1 gruppo propile secondario.

Queste osservazioni non sono del resto se non un compendio della ben nota regola di Markownikoff. In base ad essa infatti, l'acido bromidrico, polarizzato in base a :  $\begin{array}{c} (-) \\ \text{Br} \end{array} - \begin{array}{c} (+) \\ \text{H} \end{array}$  si addiziona sempre al propilene formando il bromuro isopropilico ed all'isobutilene formando butilbromuro terziario.

L'al-H è certamente polarizzato in base ad H-al nello stesso modo come :  $\begin{array}{c} (+) \\ \text{Li} \end{array} - \begin{array}{c} (-) \\ \text{H} \end{array}$  che è polarizzato come segue :  $\begin{array}{c} (-) \\ \text{Li} \end{array} - \begin{array}{c} (+) \\ \text{H} \end{array}$ .

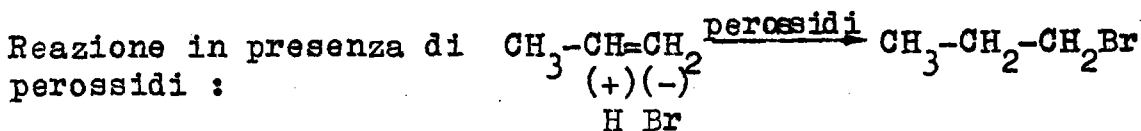
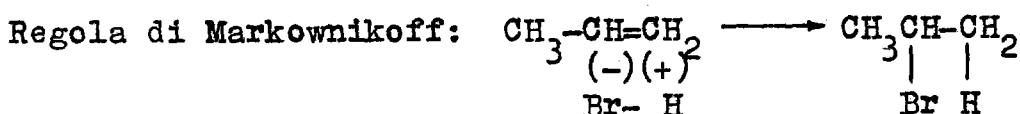
Ne deriva logicamente che l'al-H si addiziona all'isobutilene come segue :



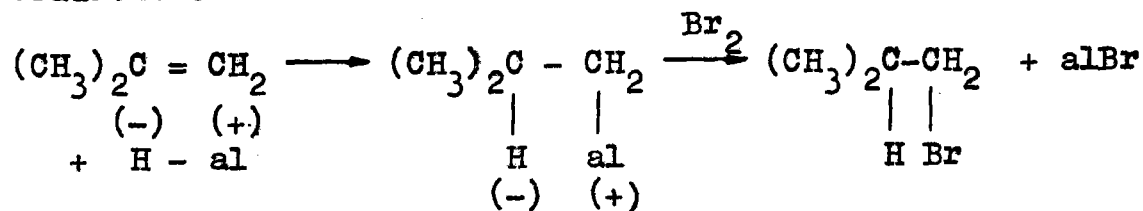
formando l'alluminio-isobutile primario.

Questo fatto permette un'applicazione pratica interessante.

E' noto che nel caso del propilene e delle alfa-olefine, l'addizione di HBr può essere orientata anche contro la regola di Markownikoff, se si opera in presenza di perossidi (effetto dei perossidi secondo Kharash).



Nel caso dell'isobutilene ciò non è possibile. La tendenza verso la formazione del butilbromuro terziario è troppo accentuata. Tuttavia è possibile ora arrivare all'addizione in senso inverso dell'HBr attraverso la deviazione:



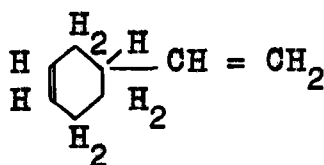
Si tratta in questo caso, come si può constatare facilmente di una astuzia, che permette, per modo di dire di ingannare Markownikoff attraverso Markownikoff stesso, dato che l'addizione al-H, a cui siamo ricorsi, si effettua appunto secondo la regola di Markownikoff.

Va da sè che tutti i prodotti di addizione dell'AlH<sub>3</sub> oppure dell'LiAlH<sub>4</sub> con olefine, danno, per trattamento<sup>3</sup> con acqua, le rispettive paraffine; in altre parole le olefine si possono facilmente ridurre a mezzo di AlH<sub>3</sub> oppure LiAlH<sub>4</sub>.

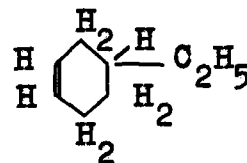
Si tratta di una cognizione completamente nuova, dato che tutti gli Autori, che si sono interessati finora dell' $\text{LiAlH}_4$  oppure dell' $\text{AlH}_3$ , erano concordi nel considerare tutti questi composti dell'alluminio agenti riduttori molto efficaci, limitandosi però a tutti i legami multipli, eccezione fatta per il legame  $\text{C}=\text{C}$ . Tale affermazione, evidentemente, non è esatta, con i mezzi indicati si possono effettuare riduzioni molto più spinte di quanto finora ritenuto possibile.

In conformità con le regole che abbiamo ora stabilito si possono effettuare anche riduzioni parziali. Ad esempio :

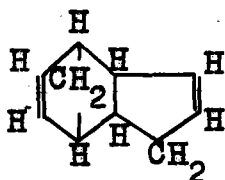
Vinilcicloesano



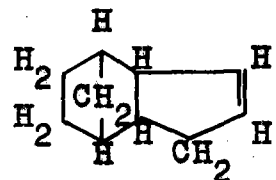
Etilcicloesano



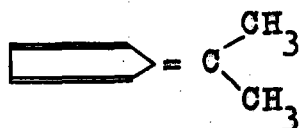
Diciclopentadiene



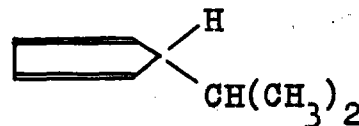
Diidrodiciclopentadiene



Dimetilfulvene



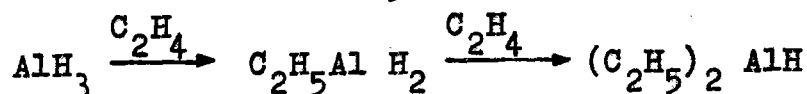
Isopropilciclopentadiene



e naturalmente anche la riduzione preferenziale delle alfa-olefine nelle miscele con altre olefine.

Pocanzi si è parlato dell'addizione dell'etilene all'idruro d'alluminio. Tale addizione può essere naturalmente anche graduale. Questo processo porta prima di

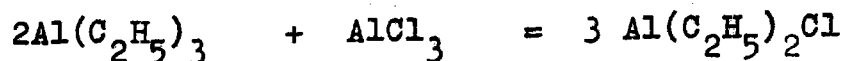
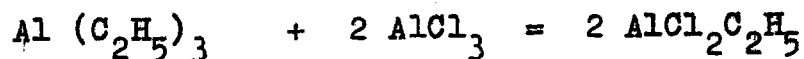
tutto al diidruro di alluminio-etile  $C_2H_5AlH_2$  ed all'idru-  
ro d'alluminio-dietile  $(C_2H_5)_2AlH$ .



Tali prodotti si possono tuttavia ottenere più  
facilmente nella loro forma pura con un altro processo e  
precisamente trattando il  $C_2H_5AlCl_2$  ed il  $(C_2H_5)_2AlCl$   
con idruro di litio o idruro di sodio:



Entrambi questi cloruri si ottengono trattando  
l'alluminio-trietile con cloruro di alluminio :



ma, come vedremo in seguito, essi possono essere ottenuti  
anche in altro modo.

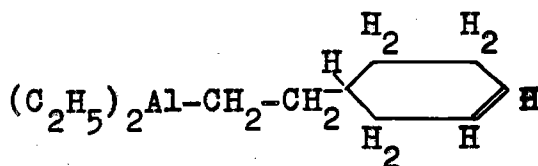
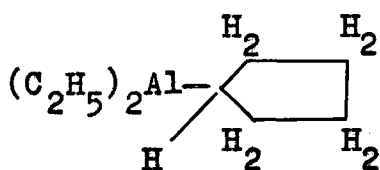
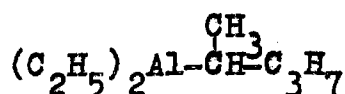
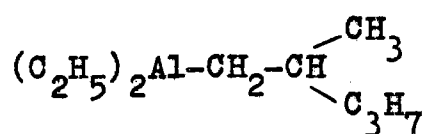
Abbiamo studiato in maniera particolareggiata  
gli idruri di alluminio-alchile, soprattutto l'idruro di  
alluminio-dietile.

E' questo un composto perfettamente uniforme, che  
si presenta sotto forma di un liquido incolore, di aspetto  
esteriore molto simile all'alluminio-trietile, distillabi-  
le, molto più stabile dell'idruro di alluminio stesso.  
Il suo eterato però non è stabile: ma il composto, sotto  
forma liquida è certamente associato. Con l'acqua esso  
si scompone in idrogeno ed etano nel rapporto 1:2.

Data la sua stabilità termica, sensibilmente più  
elevata di quella dell' $AlH_3$ , l'idruro di alluminio-dieti-  
le permette di esaminare il comportamento del legame al-H,  
anche rispetto agli idrocarburi aventi minore reattività.

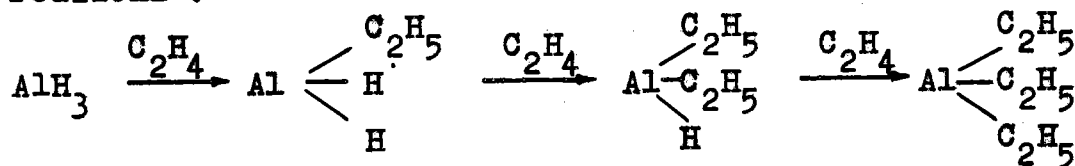
Applicando dei processi messi a punto espressamente, si può misurare la velocità della sua addizione alle olefine; ne risulta che le olefine aventi il doppio legame alla estremità della catena addizionano l'idruro di alluminio-dietile circa 100 volte più rapidamente delle olefine che hanno il doppio legame nell'interno della catena.

Ho già ricordato precedentemente questo fatto. I prodotti di reazione sono degli alluminio-trialchili misti. Ecco alcuni dei composti ottenuti :

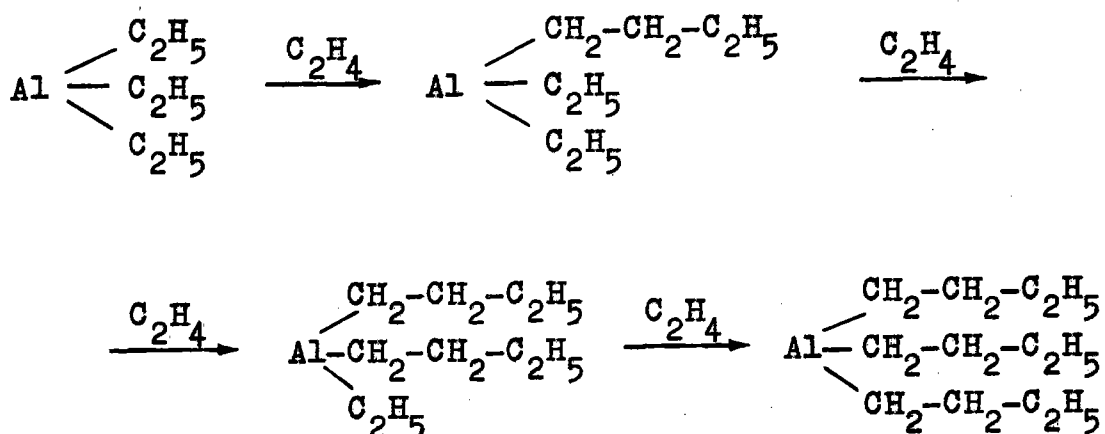


Con quanto detto finora vi ho informato soltanto sulle nuove reazioni dell'idruro di alluminio, dell'idruro di litio-alluminio e degli idruri di alluminio-alchile con le olefine. Però io vi avevo promesso di parlare della sintesi metallo-organica nella sua variante puramente catalitica. Non c'è tuttavia che un passo tra quanto vi ho esposto finora e la sintesi catalitica metallo-organica. La correlazione tra i gruppi è data dal fatto che noi abbiamo stabilito un parallelismo perfetto, dal punto di vista chimico, fra il legame al-H e il legame al-C.

Ciò significa nè più nè meno che accanto alle reazioni :



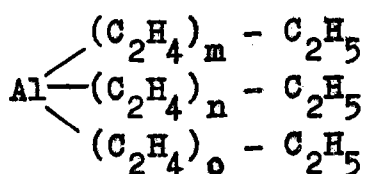
sono anche possibili le reazioni seguenti :



L'unica differenza che sussiste riguarda la temperatura necessaria per i due processi.

Il primo ha luogo a 60-80°C, il secondo richiede circa 100-120°C, Malgrado il parallelismo fondamentale fra l'al-H e l'al-C, esiste però una differenza. Quando l'AlH<sub>3</sub> è saturato di etilene e si trasforma in Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, per fissare una quantità ulteriore di etilene dovrà reagire il legame al-C. Questo avviene però più difficilmente. In base a ciò il primo dei processi che ho indicato potrà essere arrestato molto facilmente al grado alluminio-trietile.

Nel corso dell'ulteriore reazione dell'Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, il carattere del legame non cambia più. Di conseguenza una sintesi dell'alluminio-tributile tanto semplice come quella che ho formulato, non può verificarsi. La struttura dei prodotti di reazione si orienta piuttosto secondo leggi puramente statistiche. Ancora prima che tutti i gruppi etile si siano trasformati in gruppi butile, qualche butile incomincia a trasformarsi in gruppi esile, e prima che tutti gli esili si siano formati incomincia la loro trasformazione in gruppi ottile; i prodotti finali sono delle miscele di alluminio-trialchile dalla formula generale.

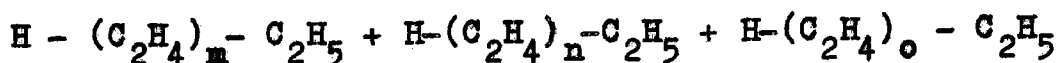


dove  $m + n + o$  sta ad indicare il numero di molecole di etilene rispetto all' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

ed  $m$ ,  $n$  e  $o$  oscillano statisticamente intorno al valore medio :

$$\frac{m + n + o}{3}$$

La scomposizione per azione dell'acqua permette di ottenere gli idrocarburi saturi corrispondenti :



ciò si dispone in tal modo di un mezzo molto comodo per la sintesi di miscele di paraffine a numero pari di atomi C, che per l'ottenimento dei prodotti puri non richiedono altro trattamento se non una distillazione frazionata. Si può arrivare analogamente ai termini a numero dispari di C, partendo dall'alluminio-trimetile o tripropile.

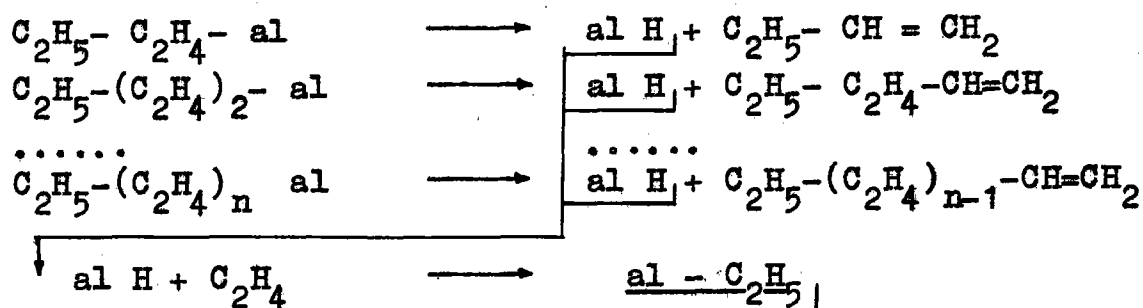
Quando la quantità dell'etilene diviene molto grande, rispetto all'alluminio-alchile, quest'ultimo, ed anche le paraffine separate dall'acqua, risultano solide; è possibile arrivare così a tutta la gamma degli idrocarburi alifatici dalle paraffine molli fino a quelle solide ed ai prodotti a peso molecolare elevato, molto vicini ai tipici polietileni. Noi calcoliamo di aver raggiunto così dei pesi molecolari di qualche migliaio, forse circa 5.000. Il vero polietilene, avente carattere di resina sintetica, richiederebbe di poter ottenere un prodotto a peso molecolare di circa 20.000-30.000. Non abbiamo potuto raggiungere questo punto perchè ne siamo stati impediti da complicazioni sulle quali devo rinunciare di informarvi in questa mia comunicazione.

La trasformazione di grandi quantità di etilene a mezzo di piccole quantità di alluminio-alchile, a 100-140°C, in cere etileniche e paraffine solide, presenta già ampiamente i caratteri esterni di una catalisi,

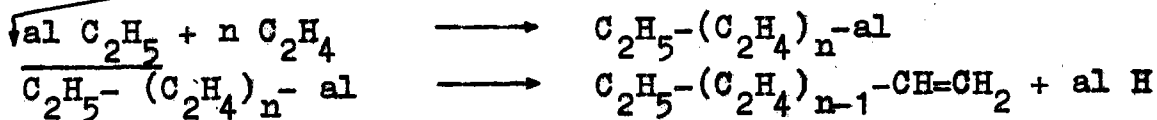


malgrado che nel senso stretto del termine non si tratti in questo caso di una catalisi vera e propria.

Si arriva ad una catalisi propriamente detta e precisamente omogenea nel senso stretto della parola aumentando la temperatura di queste prove a 200°C circa. In queste condizioni gli alluminio-alchili si sdoppiano in olefine e al-H; e quest'ultimo forma subito con l'etilene l'al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, che dà luogo a un ciclo nuovo :



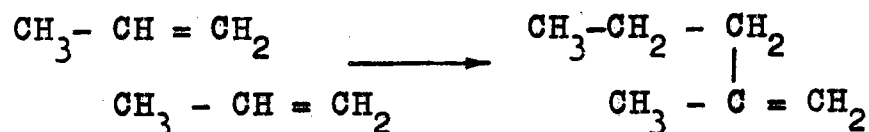
nuovo ciclo :



cioè l'alluminio-etile, in qualità di catalizzatore, determina la trasformazione dell'etilene in alfa-olefine superiori. In questo caso con al-H non si deve immaginare 1/3 di AlH<sub>3</sub>, che non sarebbe stabile fino a 200°, ma piuttosto si deve considerare come presente il legame al-H in composti del tipo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH, che certamente si formano per primi quando un alchile si separa come olefina. Tali prodotti, soprattutto in soluzione sono molto più stabili dell'AlH<sub>3</sub> stesso. La grandezza molecolare media delle olefine che si formano dipende da numerosi fattori: dal rapporto di quantità catalizzatore : etilene, della pressione dell'etilene, dalla durata della reazione. Le condizioni sperimentali esercitano pure un'influenza sulla natura dei prodotti di reazione. Non è necessario che questi ultimi siano esclusivamente delle alfa-olefine lineari, dato che queste alfa-olefine possono

trasformarsi ulteriormente nelle condizioni sperimentali. Per meglio spiegare questo fenomeno mi interesserò, prima di tutto, del caso dell'omologo più semplice dell'etilene e precisamente del propilene.

Tanto quanto possono essere numerose le possibilità di trasformazione dell'etilene, altrettanto semplice e uniforme invece risulta la reazione del propilene. Trattando il propilene puro con una quantità equivalente all'1% del suo peso di un alluminio-alchile qualsiasi, e anche con una quantità ancora minore, e riscaldando in autoclave a 200°C, la pressione che aumenta a 100 atm circa, si abbassa presto ed è facile far scomparire la maggior parte del propilene. Praticamente il prodotto di reazione che si forma esclusivamente è :



La reazione ha luogo secondo le fasi seguenti :

1°) il catalizzatore R-al si addiziona al propilene :



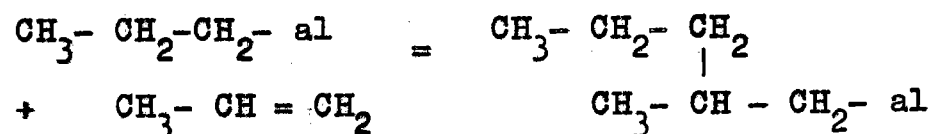
2°) il prodotto di addizione separa al-H :

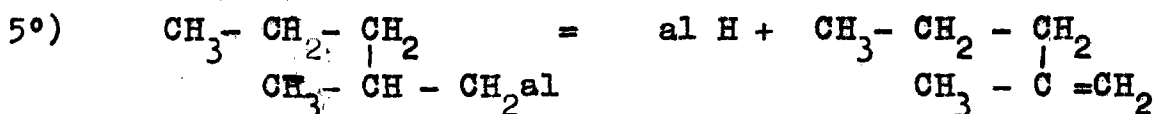


3°) al-H e propilene formano l'alluminio-propile :



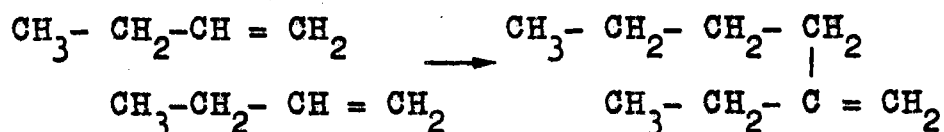
4°) le stesse reazioni si ripetono con l'alluminio-propile :





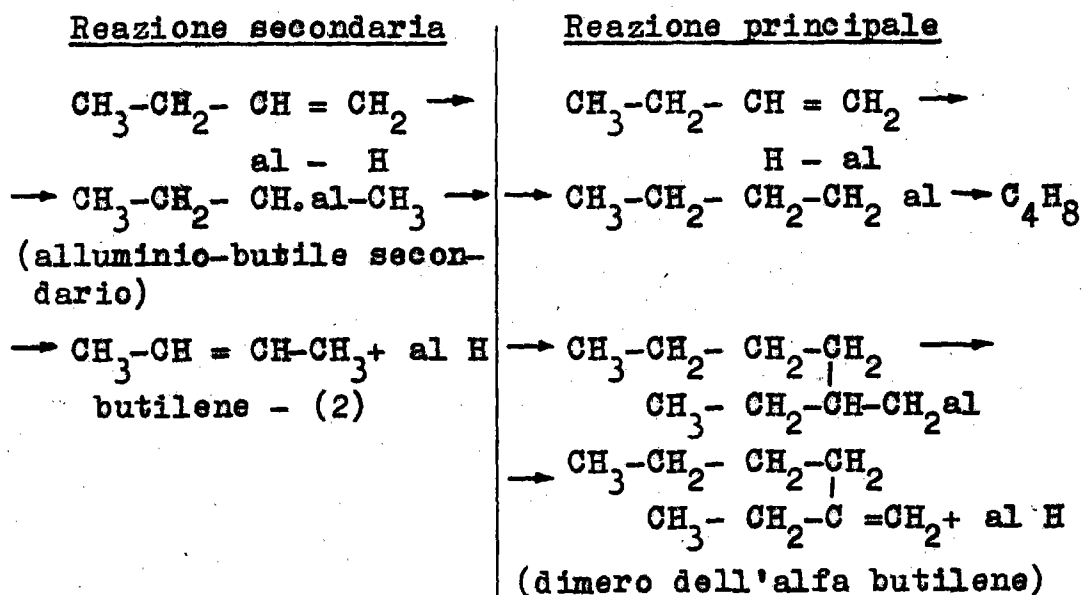
Ecco un esempio molto semplice e facile da seguire in tutte le fasi di una catalisi omogenea per reazione intermedia.

Con le alfa-olefine superiori, e quindi nel caso più semplice con il butilene - (1), la reazione ha luogo fondamentalmente in modo analogo:



malgrado che in tal caso la quantità dei dimeri, direttamente ottenibili, sia in generale un po' minore a causa della complicazione seguente :

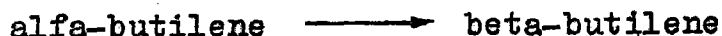
per una reazione secondaria nella miscela di reazione, l'al-H si addiziona anche in senso opposto alla regola che abbiamo stabilita precedentemente, il che dà luogo alla formazione di un alluminio-butile secondario :



Si può quindi formare anche del beta butilene, per separazione dell'al-H. Quest'ultimo non dimerizza direttamente. Il prodotto di reazione si compone dunque di alfa-butilene dimero e di un po' di beta-butilene.

Questo fatto permette di ottenere l'alfa-butilene dimero anche partendo dal beta-butilene, o dalle miscele che lo contengono.

Analogamente alla possibilità di una trasposizione:

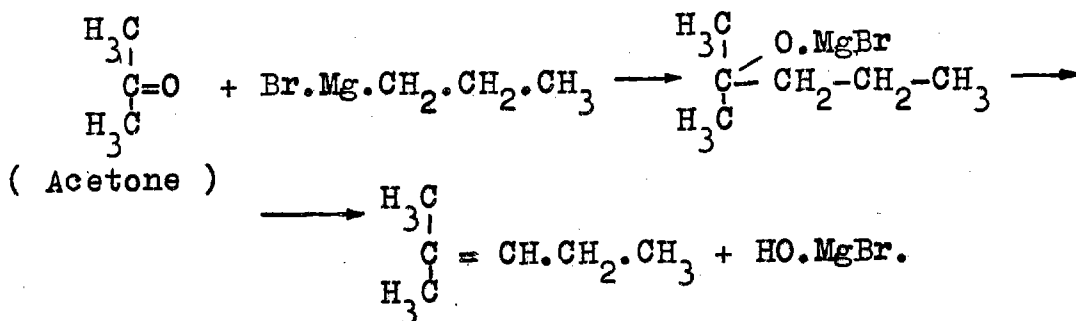


è possibile trasformare così, fino a un determinato equilibrio, il beta-butilene in alfa-butilene, e cioè con gli alluminio-alchili anche il beta-butilene dà l'alfa-butilene dimero, soltanto questa reazione ha luogo molto più lentamente che nel caso dell'alfa-butilene puro, dato che la concentrazione dell'alfa-butilene nell'equilibrio non è importante.

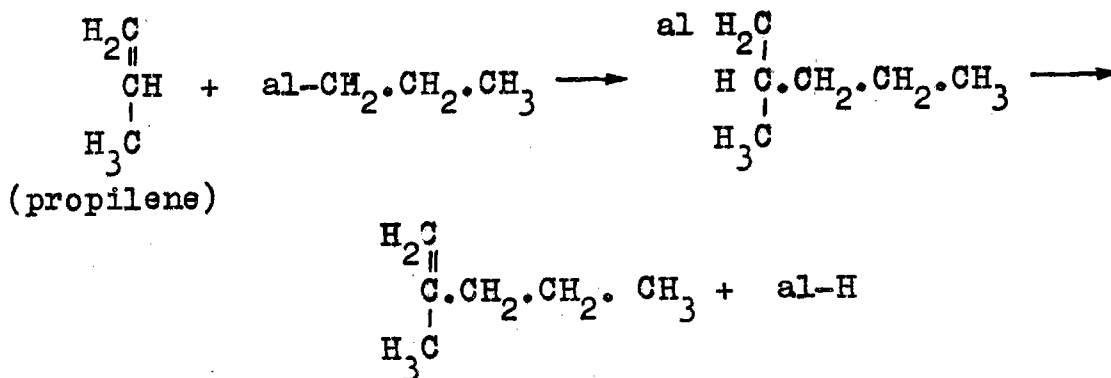
Le olefine superiori si comportano in modo analogo; le alfa-olefine danno rapidamente quantità considerevoli dei loro dimeri, accanto a miscele di isomeri aventi il doppio legame in posizioni differenti. Le olefine che hanno il doppio legame nell'interno della catena danno lentamente le stesse alfa-olefine dimere.

In base al suo meccanismo, la trasformazione catalitica delle olefine per azione degli alluminio-alchili, non è naturalmente se non una sintesi organometallica e per mettere in evidenza le sue caratteristiche del tutto particolari, vorrei confrontarla qui alla sintesi metallo-organica la più nota, e cioè alla reazione di Grignard.

Lo scheletro carbonico del nostro dimero del propilene, si può ottenere facilmente per sintesi anche secondo Grignard :



mentre per dimerizzazione :



I processi fondamentali sono perfettamente analoghi :

- addizione dell'alchile metallico ad un doppio legame.

Però secondo la sintesi di Grignard, il metallo si separa dal carbonio e si salda all'ossigeno, esso perde il suo vero legame organico, ed è questa la ragione che impedisce la rigenerazione del reattivo organometallico. E' necessario usare quantità stechiometriche.

Ne consegue che la reazione non può avere alcun valore per applicazioni tecniche di una certa importanza. La sua applicazione multilaterale si limita al laboratorio, ed alla preparazione di quantità relativamente piccole di prodotti particolarmente interessanti.

Alla nuova sintesi allumino-organica partecipa

invece il solo legame C = C. L'alluminio non può trasferirsi sull'ossigeno, ma attraverso l'al-H esso si rigenera costantemente dal vero e proprio alluminio-alchile.

Di conseguenza la sintesi metallo-organica ben nota si presenta qui in una nuova variante esclusivamente catalitica, e il suo passaggio ad una scala tecnica più vasta, non presenta alcuna difficoltà, dato che essa viene ad esigere correntemente soltanto quantità molto piccole di catalizzatore metallo-organico.

Una tale esecuzione del nuovo processo catalitico su piccola scala tecnica, può essere tracciata secondo lo schema seguente (vedi Fig.n° 1)

A mezzo di due piccole pompe a iniezione, lavorando a qualche centinaio di atmosfere, si pompa contemporaneamente un alluminio-alchile (catalizzatore) e una olefina nel rapporto in volume : 1:3 - 1:2 circa, in un reattore riscaldato a 200°C. Dal basso attraverso una valvola, si scarica continuamente il dimero, in cui è sciolto il catalizzatore contenente dell'alluminio.

Il prodotto scaricato si separa in una colonna di separazione in :

- un po' di olefina che non ha reagito e che viene riciclata
- dimero
- catalizzatore a punto di ebollizione più elevato, (che ritorna in ciclo.)

Il dispositivo permette di preparare circa 1 litro del dimero del propilene liquido per litro spazio di reazione/ora, (per permanenza reattore 60 minuti e conversione 80-90% sul propilene introdotto).

Nella dimerizzazione del butilene le condizioni sono un po' meno favorevoli, però nondimeno essa risulta dello stesso ordine di grandezza. Le perdite correnti del catalizzatore possono essere ridotte al minimo.

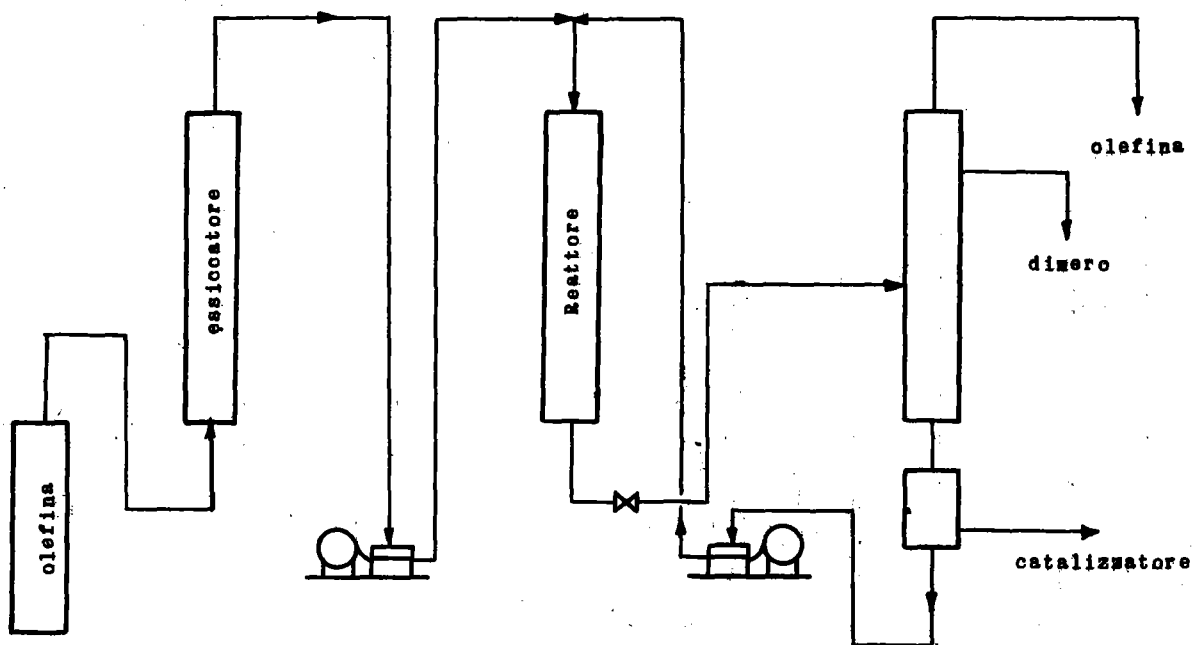
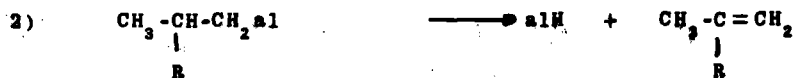
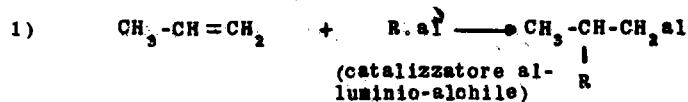
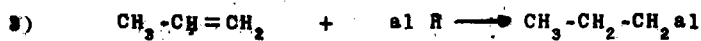


Figura 1

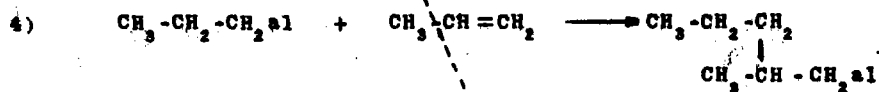
REAZIONE RELATIVA AL PROPILENE:



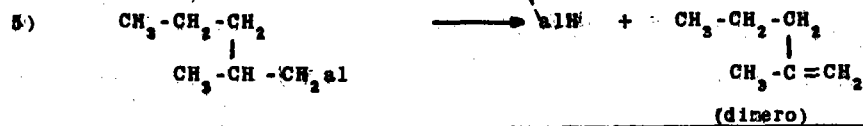
l'alH reagisce col propilene:



l'alluminio-propile reagisce con un'altra molecola di etilene:

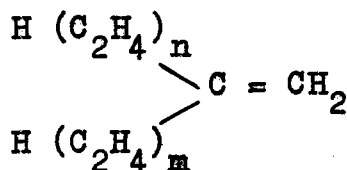


dando luogo alla formazione del dimero, mentre l'alH separato reagisce ancora secondo (3)



Questo sistema potrà naturalmente essere utilizzato per numerose altre reazioni dello stesso tipo, che daranno tutta una serie di idrocarburi a struttura determinata. A condizione che la quantità di olefine introdotte sia sufficiente, il tipo dell'alchile introdotto nel sistema insieme al catalizzatore non ha nessuna importanza dal punto di vista della struttura del prodotto di reazione.

Ritorno ora all'etilene. Dovrebbe essere ormai perfettamente chiaro che a 200°C, e per una durata di reazione sufficiente, i prodotti di reazione finale dell'etilene e degli alluminio-alchili debbano essere delle olefine ramificate del tipo



accanto ad una determinata quantità di olefine lineari aventi il doppio legame nel mezzo della catena. In effetti avviene così.

Le condizioni di reazione possono però essere scelte in modo da portare principalmente alle alfa-olefine a catena lineare. Per quanto si riferisce alla durata della permanenza nel forno, essa ha importanza, ed è naturale che per questo tipo di polimerizzazione dell'etilene la polimerizzazione continua vada meglio di quella discontinua a cariche nell'autoclave.

Inoltre è possibile abbassare sensibilmente l'efficacia degli alluminio-alchili aggiungendo ad essi delle quantità relativamente esigue di un qualsiasi etere. Come ho già fatto osservare nella introduzione gli eteri formano, con gli alluminio-alchili, dei composti molecolari, con attività reattiva inferiore a quella degli alluminio-trialchili, il che favorisce la formazione di alfa-olefine.

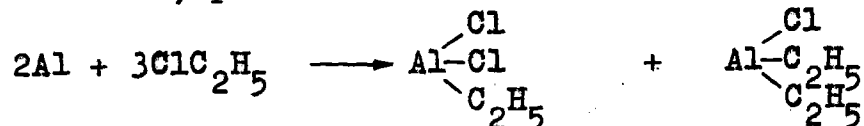


Riesce molto facile trasformare l'etilene nel suo dimero, il butilene, accanto a piccole quantità di (1)-esene e (1)-ottene.

E' sufficiente far passare etilene, a pressione normale, o lievemente superiore, a 180°C-200°C, attraverso l'alluminio-trietile. Così la sintesi del butilene, a partire dall'etilene, è facilmente realizzabile. Più tardi ritornerò ancora su questo argomento.

Le nuove reazioni si limitano ai veri e propri alluminio-trialchili ed all'idruro di alluminio, compresi i composti intermedi che, per addizione di olefine, sono facilmente trasformabili in alluminio trialchili.

Come per il Mg esiste pure per l'Al una formazione di alogeno-alchili misti; essi sono anche molto facilmente ottenibili, p.es. dall'alluminio e cloruro di etile:



Queste sintesi organometalliche però non sono realizzabili nè con il dicloruro di alluminio-etile, nè con il cloruro di alluminio-dietile. In base ad osservazioni precedenti fatte da Hall e Nash, il secondo di questi prodotti ha, ciononostante, l'attitudine di trasformare l'etilene in polimeri olefinici superiori. Ma la reazione ha luogo circa 200 volte più lentamente che non con l'alluminio-trietile, ed in genere ha luogo soltanto perchè il cloruro di alluminio-dietile, contiene normalmente un po' di trialchile.

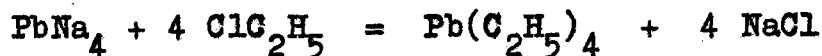
Nel quadro di quanto esposto non resta ancora che rispondere a due questioni :

- 1.) Gli alluminio-alchili sono ottenibili così facilmente da poter profittare dei loro effetti nuovi e sorprendenti ?

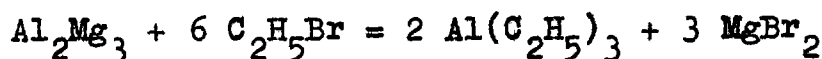
2.) La nuova reazione può trovare un'applicazione pratica per scopi tecnici ?

Questione 1). - Nel corso di questi ultimi anni noi abbiamo lavorato alacremente alla preparazione degli alluminio-alchili e possiamo far presente come oggigiorno questi composti siano ottenibili tanto facilmente quanto il piombo-tetraetile, un prodotto che viene fabbricato su vasta scala industriale.

Il piombotetraetile viene prodotto a partire dal  $PbNa_4$ , un composto di piombo e sodio, e da cloruro di etile:

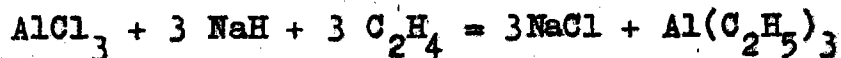


L'alluminio non forma una lega col sodio, ma facilmente col magnesio. La reazione :



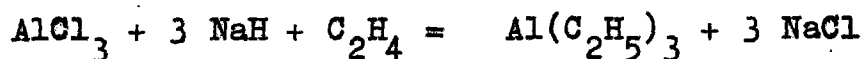
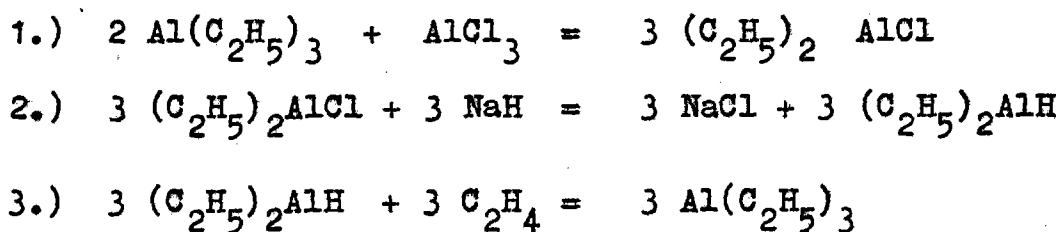
viene ottenuta direttamente, o attraverso facili vie trasversali. Essa costituisce un processo per la preparazione dell'alluminio-trietile.

Io vorrei citare qui ancora due altri processi, messi a punto da noi nel corso di questi ultimi tempi. Il primo corrisponde alla seguente equazione :



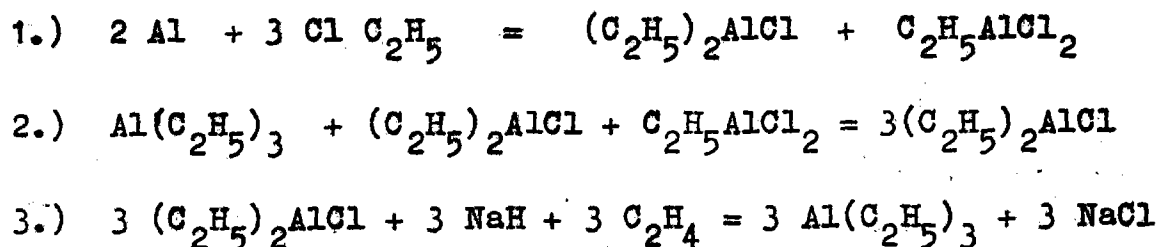
In base a questa formula si dovrebbe trasformare dapprima l' $AlCl_3$  e 3  $NaH$  in  $AlH_3$ , ed aggiungere poi 3 molecole di olefine. Fino ad oggi la prima di queste reazioni è ancora sconosciuta, e per conseguenza tutto il processo ha finora un valore esclusivamente ipotetico.

Però la trasformazione suddetta può essere realizzata attraverso una via indiretta che vi voglio schematizzare nelle reazioni seguenti :



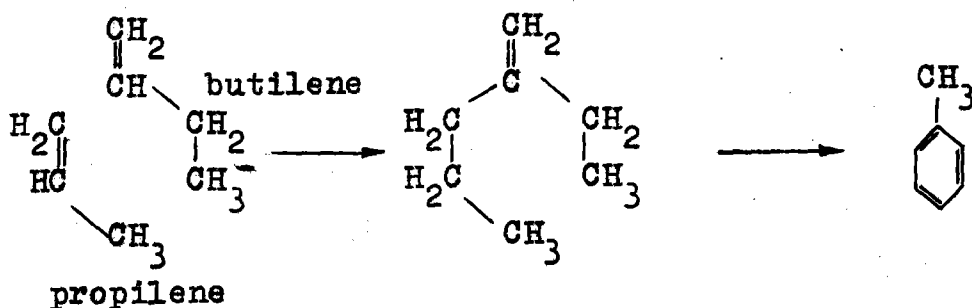
Secondo queste formule si parte da una certa quantità di alluminio-trietile e la si trasforma a mezzo di cloruro di alluminio in cloruro di alluminio-dietile. Quest'ultimo, con idruro di sodio, forma l'idruro di alluminio-dietile, che si trasforma in base alla terza reazione con etilene in tre molecole di alluminio-trietile, cioè partendo da due molecole di alluminio-trietile si arriva a 3 molecole del prodotto. Il ciclo intero di reazione opera con il fattore di maggiorazione 1,5 e ripetendo più volte questo ciclo, la quantità di alluminio-trietile aumenta secondo le potenze 1,5 (questo in teoria, perchè in pratica le condizioni sono meno favorevoli).

Il nostro secondo procedimento utilizza esso pure l'alluminio-trietile come materia ausiliaria, come prodotti che prendono parte alla reazione il "sesquicloruro" di alluminio-etile, l'idruro sodico e l'etilene. In dettaglio la successione delle reazioni è la seguente :

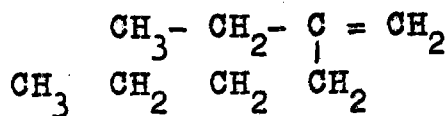


1.) Si scioglie dell'alluminio metallico nel cloruro di etile ottenendo la miscela liquida cloruro di alluminio-dietile e bichloruro di alluminio-etile. Questa miscela è detta anche "sesquicloruro").

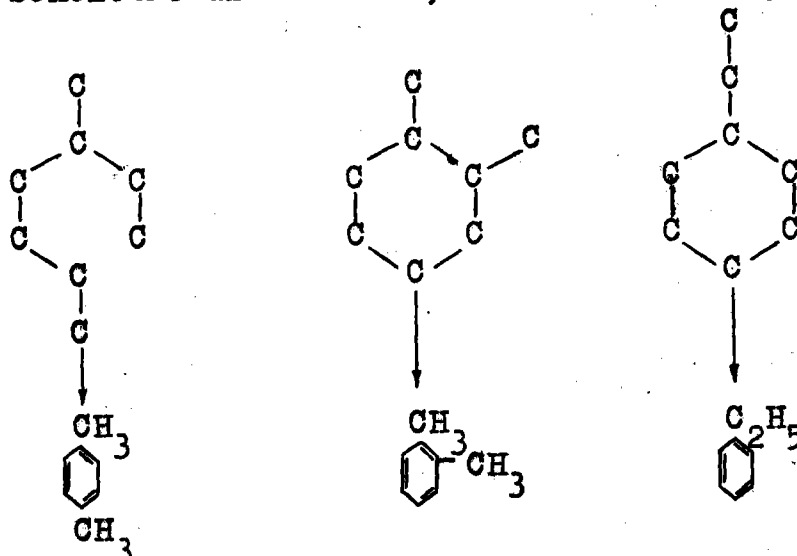




Il butilene dimero dà, l'uno accanto all'altro, il paraxilolo, l'ortoxilolo e l'etilbenzolo. Ci si accorge di ciò subito se si scrive il gruppo dimero :



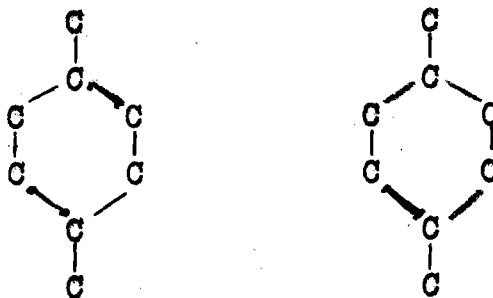
come scheletro di carbonio, nei tre modi seguenti :



Abbiamo ottenuto : 55% p-xilolo  
26% o-xilolo  
19% etilbenzolo;

con una perdita di cracking nel corso dell'aromatizzazione soltanto piccola (10% circa). Il p-xilolo è oggi una materia prima molto ricercata per la sintesi dell'acido tereftalico e della fibra sintetica "terilene",

costituita da un superpoliestere dell'acido tereftalico e dell'etilenglicole. Dato che, come ho avuto occasione di dimostrarVi, secondo il nostro procedimento il butilene è ottenibile a partire dall'etilene, e di conseguenza il p-xilolo esso stesso può essere prodotto a partire dall'etilene, il terilene, se lo si desidera, è ottenibile completamente a partire dall'etilene. Tutto questo appare di una logica chiarissima se si osservano i simboli.



I tratti di congiunzione rossi hanno una parte nel corso della sintesi catalitica alluminio-organica, quelli di congiunzione azzurri, invece, nel corso della aromatizzazione. La sintesi dell'acido tereftalico a partire dal butilene passa per 3 stadi, quella a partire dall'etilene per 4 stadi. Il p-xilolo è difficile da separare dalla frazione xilolo del catrame ordinario, perchè vi è contenuto in quantità piccole e il suo isolamento è reso difficile dalla presenza del metaxilolo. Il punto essenziale del nuovo procedimento è dato dal fatto che si ottiene una frazione xilolo di partenza esente da m-xilolo e molto ricca in p-xilolo.

Con questa breve esposizione delle applicazioni della nuova reazione, per risolvere il problema di sintesi di grande attualità, vorrei concludere la mia comunicazione sulla sintesi alluminio-organica.

Questo vasto campo ha potuto essere esaurientemente esaminato e studiato in tutte le direzioni in un lasso di tempo relativamente breve, grazie all'aiuto entusiastico e infaticabile dei miei collaboratori.

All'inizio delle ricerche il Dr. Kans- Georg Gellert ha svolto un lavoro particolarmente importante e decisivo, in seguito hanno lavorato, con molto successo, su problemi parziali, la signorina Dr.ssa Kälhorn, il Sig. Dr. Nagel, il Sig. Martin, Dr. Kurt Meyer, Dr. Sauer e Sig. Zosel.

Sono infinitamente grato a tutti loro, per la collaborazione abile e devota.

---

Il Prof. Ziegler ha tenuto, precedentemente sullo stesso argomento due conferenze in Germania, e precisamente :

- il 14 maggio 1952 al Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr) conferenza pubblicata su : Brennstoff Chemie - 25 giugno 1952 pag. 193 sotto il titolo : "Nuovo tipo di trasformazioni catalitiche delle olefine";
- il 19 maggio 1952 alla Riunione Generale della "Gesellschaft Deutscher Chemiker" a Francoforte/Meno, conferenza pubblicata su : "Angewandte Chemie" n° 12-21 giugno 1952 p. 323, sotto il titolo : "Sintesi allumino-organica nel campo degli idrocarburi olefinici".
- Sostanzialmente uguali le 3 conferenze, differiscono per qualche dettaglio, in particolare quella tenuta al Max-Planck-Institut.

DISCUSSIONE

- Si chiede se la sintesi metallo-organica illustrata può essere applicata anche a composti vinilici in cui vi siano gruppi diversi come COOH, CN, Cl, nella catena ed in particolare gruppi contenenti ossigeno.

Il Prof. Ziegler risponde che in genere la sintesi non è possibile in presenza di gruppi contenenti ossigeno. Per quanto si riferisce al cloro fa presente che questo, attraverso la formazione di cloruro di alluminio, determina una serie di reazioni ben diverse dalla sintesi descritta.

- Si chiede se è possibile avere, da acetilene ed etilene per condensazione, una sintesi che porti direttamente a butadiene.

Il Prof. Ziegler risponde che non è possibile perchè l'acetilene reagisce in modo diverso. Del resto la sintesi di cui ha riferito, del butadiene dall'etilene, consta nella sua seconda parte, deidrogenazione del butilene a butadiene, di un processo ben noto ed industrialmente risolto ed applicato su vasta scala industriale negli S.U.

- Si chiede se la sintesi esposta per gli alluminio-alchili possa verificarsi anche con altri metallo-alchili.

Il Prof. Ziegler risponde di no. La sintesi è caratteristica per l'alluminio e con altri metalli il processo non potrebbe avere carattere catalitico perchè i loro alchilati non sono stabili. Il successo di questa sintesi è dovuto alla grande stabilità, in particolare, dei composti dell'alluminio con due alchili ed un idrogeno :  $AlH(\text{alchile})_2$  (idruri di alluminio-dialchile).



2 1

Ufficio Tecnico Vice Presidenza  
"Montecatini"

LA SINTESI ALLUMINIO-ORGANICA  
NELL'AMBITO DEGLI IDROCARBURI OLEFINICI

oooooooo

Prof. Dr. Dr. e.h. Karl Ziegler  
del "Max-Planck Institute für Kohlenforschung Mülheim-Ruhr.

oooooooo

Conferenza tenuta il 23 giugno 1952  
nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di  
Milano

LA SINTESI ALLUMINIO-ORGANICA

NELL'AMBITO DEGLI IDROCARBURI OLEFINICI

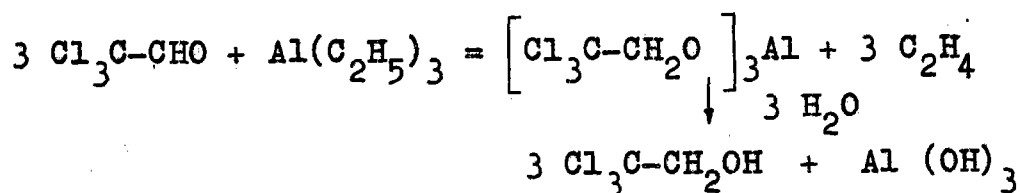
ooooooo

Prof. Dr. Karl Ziegler  
dell'Istituto "Max-Planck" di Mühlheim/R.

---

I composti alluminio-organici, un termine adoperato in questa relazione per indicare principalmente gli alluminio-trialchili, sono stati per molto tempo oggetto di scarso interesse. Di essi si conosceva poco più delle principali caratteristiche. Si tratta di liquidi incolori, distillabili, molto mobili, i quali reagiscono all'umidità ed all'azione dell'ossigeno. I primi membri della serie sono autoinfiammabili. Aggiungendo etere, tioetere ed ammine, si ottengono composti molecolari stabili che non possono essere più scomposti nei rispettivi componenti senza totale distruzione e che distillano senza scomporsi.

Dal punto di vista chimico essi presentano una sola caratteristica degna di rilievo, riscontrata per la prima volta da Meerwein e consistente nel fatto che l'alluminio-trietile dà luogo ad una reazione irregolare, se posto a contatto con aldeidi, come per es. il cloralio. L'aggiunzione del metalloalchile al legame C-O non dà luogo ad una sintesi metallo-organica autentica, un fenomeno caratteristico dei composti di magnesio, ma bensì ad una riduzione, accompagnata dallo svolgimento di etilene:



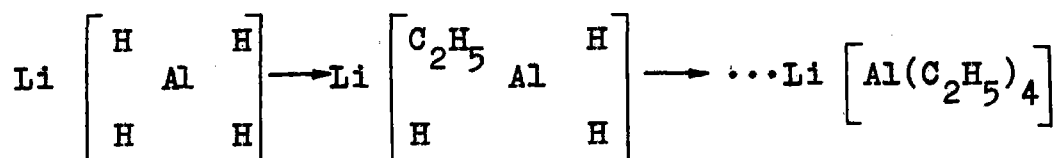
Non si sapeva altro, riguardo a questi composti.

Circa 3 anni fa riscontrai, in unione al Dr. Gellert, da molti anni mio collaboratore, alcune reazioni completamente nuove degli alchilati d'alluminio. Constatammo così che è possibile tradurre in atto, nel caso degli alchilati d'alluminio, il tradizionale principio della sintesi metallorganica attraverso un procedimento modificato a decorso strettamente catalitico, per cui è possibile trasformare in modo uniforme e preciso grandi quantitativi di sostanze mediante l'impiego di aliquote estremamente ridotte di alchilati d'alluminio.

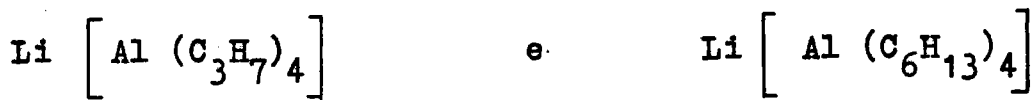
La scoperta derivò da un tentativo - infruttuoso - di provocare una determinata reazione dell'idruro di litio con l'etilene, reazione alla quale non riuscimmo a dare corso. Impiegammo allora l'idruro di litio nella sua forma solubile in etere, l'idruro complesso di alluminio-litio,  $\text{LiAlH}_4$ , scoperto nel 1947 da Finholt, Bond e Schlesinger. In tale circostanza ci fu possibile raccogliere una sorprendente copiosa messe di nuove cognizioni che ci portarono dall'idruro di alluminio-litio all'idruro di alluminio stesso e da questo agli alluminio-alchili.

La presente relazione non illustra lo sviluppo di questo campo recentemente scoperto nella sua successione cronologica, bensì da un punto di vista oggettivo.

L'idruro di alluminio-litio e l'etilene si addizionano facilmente ad una temperatura di poco superiore ai 100°, dando luogo gradualmente alla formazione di idru-ri d'alluminio-litio ed infine, come prodotto finale, all'alluminio-litio-tetraetile.



Esattamente come l'etilene, si comportano tutti gli etileni monosostituiti, cioè le cosiddette alfa-olefine. Per citare solo due esempi, siamo così riusciti ad ottenere, con facilità ed in quantitativi apprezzabili, dall'idruro di alluminio-litio rispettivamente con propilene ed alfa-esene, l'alluminio-litio tetrapropilico e l'alluminio-litio tetraesilico :



Un comportamento simile a quello delle alfa-olefine si nota nel caso dell'isobutilene e ciclopentene, solo che in questo caso la reazione si interrompe al momento in cui si sono addizionate 3 molecole di olefine.

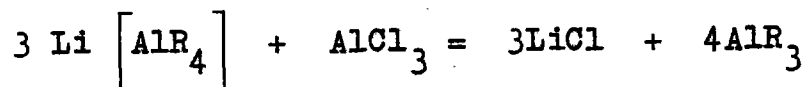
Con una facilità ancora maggiore di quanto riscontrato nel caso dell'idruro complesso di alluminio-litio, queste addizioni hanno luogo con lo stesso idruro di alluminio secondo la formula generale :



L'idruro di alluminio però, può essere ottenuto solo per evaporazione della sua soluzione eterea, l'evaporazione però, anche sotto il vuoto più spinto, non è sufficiente per eliminare tutto l'etere dal prodotto. Per questa ragione partendo da un idruro d'alluminio così trattato, si ottengono sempre degli alluminio-trialchili accanto ai rispettivi eterati. Nel caso dell'alluminio triisobutile ci è stato possibile separare gli eterati per distillazione.

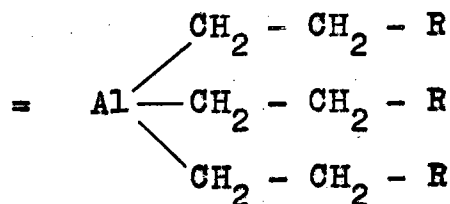
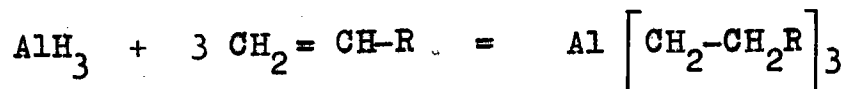
Il prodotto esente da etere, che ha un punto di ebollizione più basso, cristallizza perfettamente se portate ad una temperatura di poco inferiore a 0°. Trattando le soluzioni dell'idruro di alluminio in etere con le olefine citate, si ottengono naturalmente i soli eterati.

Qualora si vogliano ottenere prodotti completamente privi di etere - vedremo in seguito che questi presentano, sotto molti punti di vista una reattività che supera quella degli eterati - si trattano opportunamente gli alluminio-litio-tetralchili, facilmente ottenibili sotto forma perfettamente esente da etere, con cloruro di alluminio. Operando in tal modo siamo riusciti ad ottenere, dall'idruro di alluminio-litio, e rispettivamente dal propilene oppure dall'esene, per un trattamento successivo con cloruro di alluminio i composti : alluminio-tripropile ed alluminio-triesile :

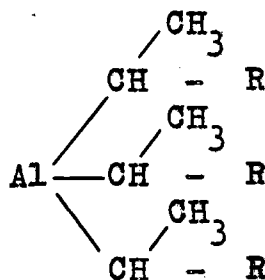


E' facile in questo modo ottenere una grande varietà di alchilati d'alluminio.

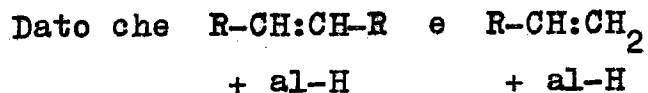
Tutti i composti di alluminio, che si ottengono in questo modo, contengono in prevalenza degli alchili primari e si presentano sotto la seguente formula :



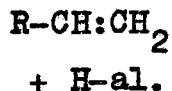
ma non sotto questa forma :



Ciò deriva necessariamente dal fatto che l'al-H non si addiziona ad olefine alifatiche con il doppio legame nell'interno della catena.



sono reazioni analoghe è ovvio che non avrà luogo nemmeno la seconda di queste e la facile addizione dell'al-H, che è stata osservata, dovrà avvenire perciò in base a :



Indagini più approfondite hanno dimostrato successivamente - e ritornerò ancora sull'argomento - che la velocità dei due modi di addizioni possibili, per il propilene, si mantengono all'incirca nel rapporto 100:1, per cui si deve calcolare - a voler essere precisi - che per ogni centinaio di gruppi propile primari, si forma circa 1 gruppo propile secondario.

Queste osservazioni non sono del resto se non un compendio della ben nota regola di Markownikoff. In base ad essa infatti, l'acido bromidrico, polarizzato in base a :  $\begin{matrix} (-) & (+) \end{matrix}$  si addiziona sempre al propilene formando il bromuro isopropilico ed all'isobutilene formando butilbromuro terziario.

L'al-H è certamente polarizzato in base ad H-al nello stesso modo come : Li-H che è polarizzato come segue :  $\begin{matrix} (+) & (-) \\ \text{Li-H} \end{matrix}$ .

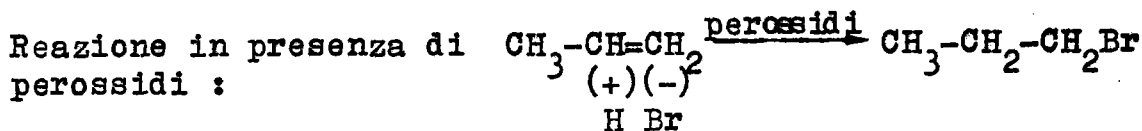
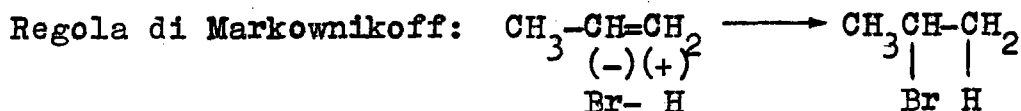
Ne deriva logicamente che l'al-H si addiziona all'isobutilene come segue :



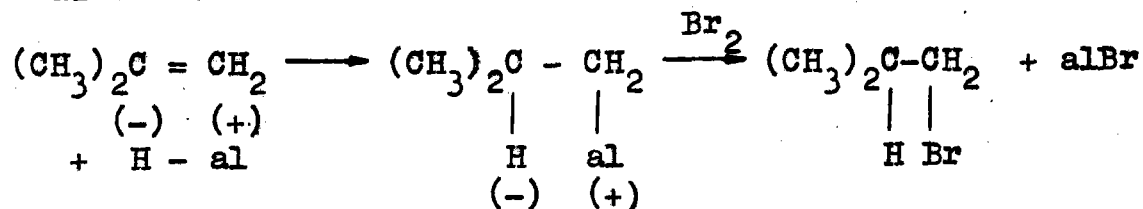
formando l'alluminio-isobutile primario.

Questo fatto permette un'applicazione pratica interessante.

E' noto che nel caso del propilene e delle alfa-olefine, l'addizione di HBr può essere orientata anche contro la regola di Markownikoff, se si opera in presenza di perossidi (effetto dei perossidi secondo Kharash).



Nel caso dell'isobutilene ciò non è possibile. La tendenza verso la formazione del butilbromuro terziario è troppo accentuata. Tuttavia è possibile ora arrivare all'addizione in senso inverso dell'HBr attraverso la deviazione:



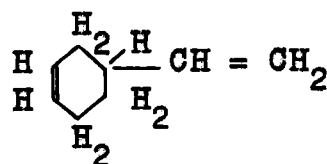
Si tratta in questo caso, come si può constatare facilmente di una astuzia, che permette, per modo di dire di ingannare Markownikoff attraverso Markownikoff stesso, dato che l'addizione al-H, a cui siamo ricorsi, si effettua appunto secondo la regola di Markownikoff.

Va da sè che tutti i prodotti di addizione dell'AlH<sub>3</sub> oppure dell'LiAlH<sub>4</sub> con olefine, danno, per trattamento con acqua, le rispettive paraffine; in altre parole le olefine si possono facilmente ridurre a mezzo di AlH<sub>3</sub> oppure LiAlH<sub>4</sub>.

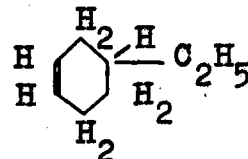
Si tratta di una cognizione completamente nuova, dato che tutti gli Autori, che si sono interessati finora dell' $\text{LiAlH}_4$  oppure dell' $\text{AlH}_3$ , erano concordi nel considerare tutti questi composti dell'alluminio agenti riduttori molto efficaci, limitandosi però a tutti i legami multipli, eccezione fatta per il legame  $\text{C}=\text{C}$ . Tale affermazione, evidentemente, non è esatta, con i mezzi indicati si possono effettuare riduzioni molto più spinte di quanto finora ritenute possibile.

In conformità con le regole che abbiamo ora stabilito si possono effettuare anche riduzioni parziali. Ad esempio :

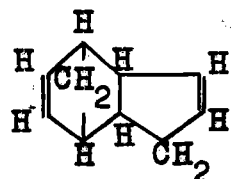
Vinilcicloesano



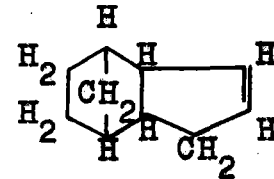
Etilcicloesano



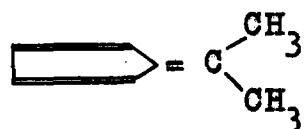
Diciclopentadiene



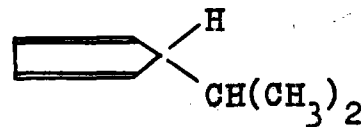
Didrodiciclopentadiene



Dimetilfulvene



Isopropilciclopentadiene

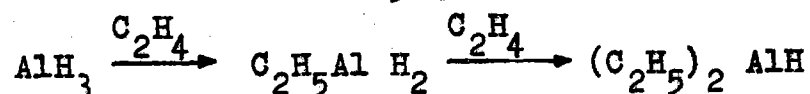


e naturalmente anche la riduzione preferenziale delle alfa-olefine nelle miscele con altre olefine.

Pocanzi si è parlato dell'addizione dell'etilene all'idruro d'alluminio. Tale addizione può essere naturalmente anche graduale. Questo processo porta prima di



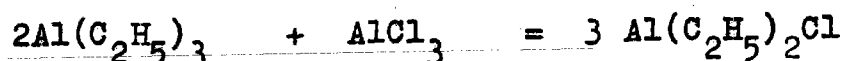
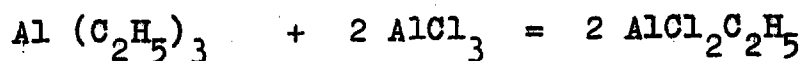
tutto al diidruro di alluminio-etile  $C_2H_5AlH_2$  ed all'idru-  
ro d'alluminio-dietile  $(C_2H_5)_2AlH$ .



Tali prodotti si possono tuttavia ottenere più  
facilmente nella loro forma pura con un altro processo e  
precisamente trattando il  $C_2H_5AlCl_2$  ed il  $(C_2H_5)_2AlCl$   
con idruro di litio o idruro di sodio:



Entrambi questi cloruri si ottengono trattando  
l'alluminio-trietile con cloruro di alluminio :



ma, come vedremo in seguito, essi possono essere ottenuti  
anche in altro modo.

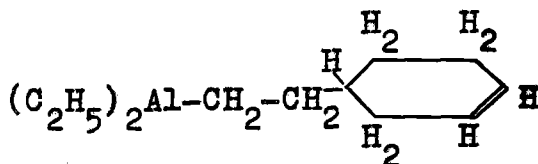
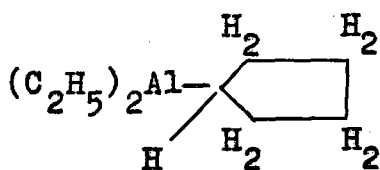
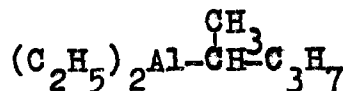
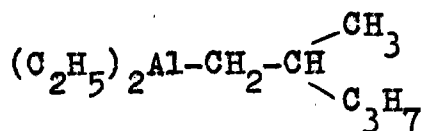
Abbiamo studiato in maniera particolareggiata  
gli idruri di alluminio-alchile, soprattutto l'idruro di  
alluminio-dietile.

E' questo un composto perfettamente uniforme, che  
si presenta sotto forma di un liquido incolore, di aspetto  
esteriore molto simile all'alluminio-trietile, distillabi-  
le, molto più stabile dell'idruro di alluminio stesso.  
Il suo eterato però non è stabile: ma il composto, sotto  
forma liquida è certamente associato. Con l'acqua esso  
si scompone in idrogeno ed etano nel rapporto 1:2.

Data la sua stabilità termica, sensibilmente più  
elevata di quella dell' $AlH_3$ , l'idruro di alluminio-dieti-  
le permette di esaminare il comportamento del legame al-H,  
anche rispetto agli idrocarburi aventi minore reattività.

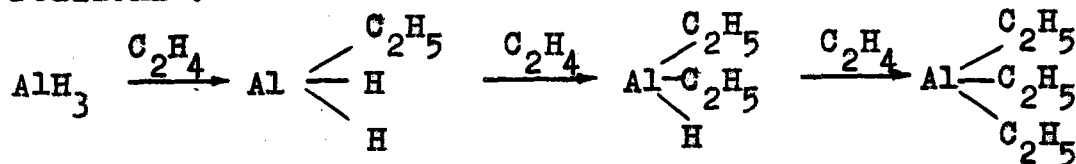
Applicando dei processi messi a punto espressamente, si può misurare la velocità della sua addizione alle olefine; ne risulta che le olefine aventi il doppio legame alla estremità della catena addizionano l'idruro di alluminio-dietile circa 100 volte più rapidamente delle olefine che hanno il doppio legame nell'interno della catena.

Ho già ricordato precedentemente questo fatto. I prodotti di reazione sono degli alluminio-trialchili misti. Ecco alcuni dei composti ottenuti :

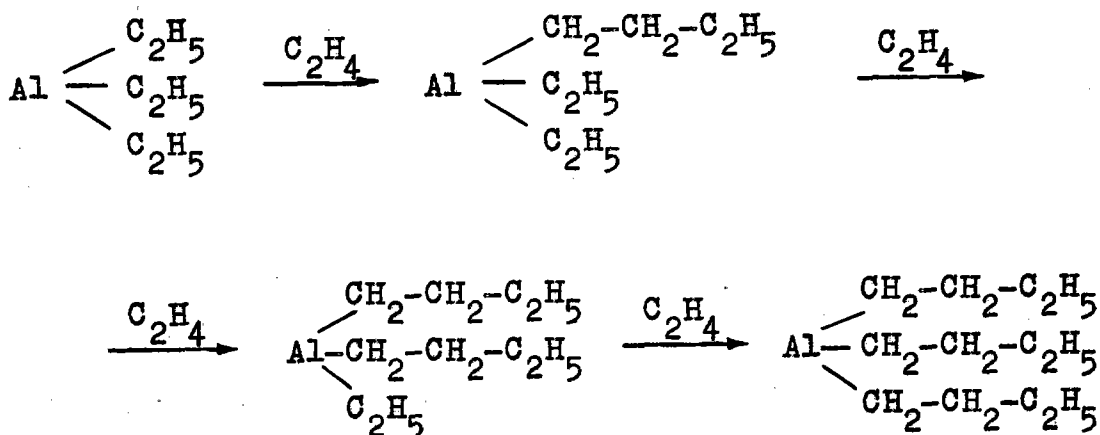


Con quanto detto finora vi ho informato soltanto sulle nuove reazioni dell'idruro di alluminio, dell'idruro di litio-alluminio e degli idruri di alluminio-alchile con le olefine. Però io vi avevo promesso di parlare della sintesi metallo-organica nella sua variante puramente catalitica. Non c'è tuttavia che un passo tra quanto vi ho esposto finora e la sintesi catalitica metallo-organica. La correlazione tra i gruppi è data dal fatto che noi abbiamo stabilito un parallelismo perfetto, dal punto di vista chimico, fra il legame al-H e il legame al-C.

Ciò significa nè più nè meno che accanto alle reazioni :



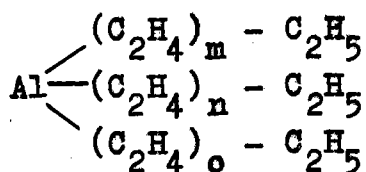
sono anche possibili le reazioni seguenti :



L'unica differenza che sussiste riguarda la temperatura necessaria per i due processi.

Il primo ha luogo a 60-80°C, il secondo richiede circa 100-120°C, Malgrado il parallelismo fondamentale fra l'al-H e l'al-C, esiste però una differenza. Quando l'AlH<sub>3</sub> è saturato di etilene e si trasforma in Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, per fissare una quantità ulteriore di etilene dovrà reagire il legame al-C. Questo avviene però più difficilmente. In base a ciò il primo dei processi che ho indicato potrà essere arrestato molto facilmente al grado alluminio-trietile.

Nel corso dell'ulteriore reazione dell'Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, il carattere del legame non cambia più. Di conseguenza una sintesi dell'alluminio-tributile tanto semplice come quella che ho formulato, non può verificarsi. La struttura dei prodotti di reazione si orienta piuttosto secondo leggi puramente statistiche. Ancora prima che tutti i gruppi etile si siano trasformati in gruppi butile, qualche butile incomincia a trasformarsi in gruppi esile, e prima che tutti gli esili si siano formati incomincia la loro trasformazione in gruppi ottile; i prodotti finali sono delle miscele di alluminio-trialchile dalla formula generale.

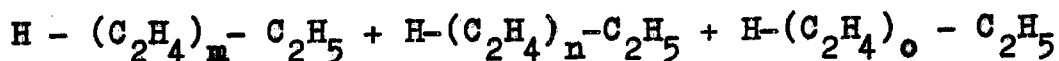


dove  $m + n + o$  sta ad indicare il numero di molecole di etilene rispetto all' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

ed  $m$ ,  $n$  e  $o$  oscillano statisticamente intorno al valore medio :

$$\frac{m + n + o}{3}$$

La scomposizione per azione dell'acqua permette di ottenere gli idrocarburi saturi corrispondenti :



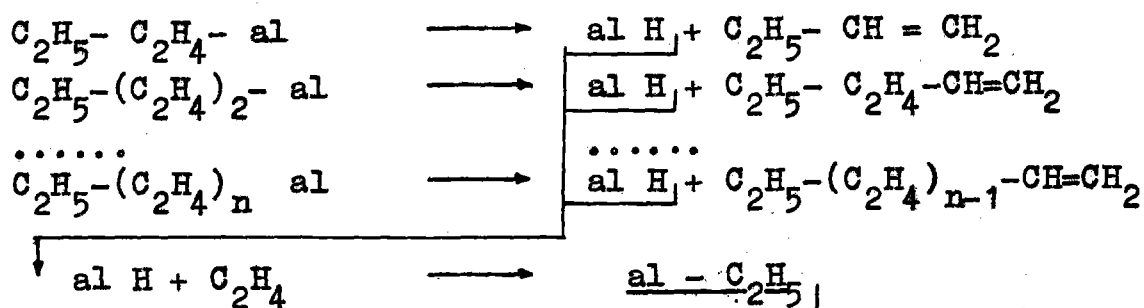
ciò si dispone in tal modo di un mezzo molto comodo per la sintesi di miscele di paraffine a numero pari di atomi C, che per l'ottenimento dei prodotti puri non richiedono altro trattamento se non una distillazione frazionata. Si può arrivare analogamente ai termini a numero dispari di C, partendo dall'alluminio-trimetile o tripropile.

Quando la quantità dell'etilene diviene molto grande, rispetto all'alluminio-alchile, quest'ultimo, ed anche le paraffine separate dall'acqua, risultano solide; è possibile arrivare così a tutta la gamma degli idrocarburi alifatici dalle paraffine molli fino a quelle solide ed ai prodotti a peso molecolare elevato, molto vicini ai tipici polietileni. Noi calcoliamo di aver raggiunto così dei pesi molecolari di qualche migliaio, forse circa 5.000. Il vero polietilene, avente carattere di resina sintetica, richiederebbe di poter ottenere un prodotto a peso molecolare di circa 20.000-30.000. Non abbiamo potuto raggiungere questo punto perchè ne siamo stati impediti da complicazioni sulle quali devo rinunciare di informarvi in questa mia comunicazione.

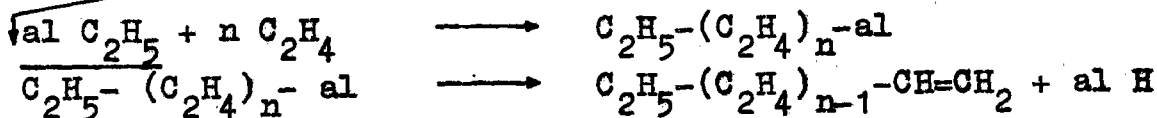
La trasformazione di grandi quantità di etilene a mezzo di piccole quantità di alluminio-alchile, a 100-140°C, in cere etileniche e paraffine solide, presenta già ampiamente i caratteri esterni di una catalisi,

malgrado che nel senso stretto del termine non si tratti in questo caso di una catalisi vera e propria.

Si arriva ad una catalisi propriamente detta e precisamente omogenea nel senso stretto della parola aumentando la temperatura di queste prove a 200°C circa. In queste condizioni gli alluminio-alchili si sdoppiano in olefine e al-H; e quest'ultimo forma subito con l'etilene l'al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, che dà luogo a un ciclo nuovo :



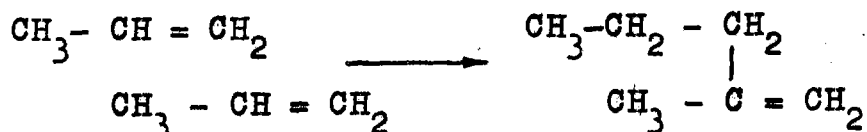
nuovo ciclo :



cioè l'alluminio-etile, in qualità di catalizzatore, determina la trasformazione dell'etilene in alfa-olefine superiori. In questo caso con al-H non si deve immaginare 1/3 di AlH<sub>3</sub>, che non sarebbe stabile fino a 200°, ma piuttosto si deve considerare come presente il legame al-H in composti del tipo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH, che certamente si formano per primi quando un alchile si separa come olefina. Tali prodotti, soprattutto in soluzione sono molto più stabili dell'AlH<sub>3</sub> stesso. La grandezza molecolare media delle olefine che si formano dipende da numerosi fattori: dal rapporto di quantità catalizzatore : etilene, della pressione dell'etilene, dalla durata della reazione. Le condizioni sperimentali esercitano pure un'influenza sulla natura dei prodotti di reazione. Non è necessario che questi ultimi siano esclusivamente delle alfa-olefine lineari, dato che queste alfa-olefine possono

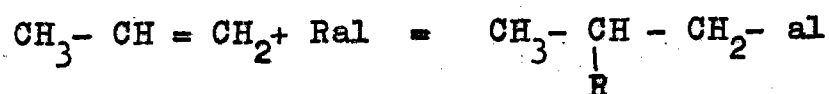
trasformarsi ulteriormente nelle condizioni sperimentali. Per meglio spiegare questo fenomeno mi interesserò, prima di tutto, del caso dell'omologo più semplice dell'etilene e precisamente del propilene.

Tanto quanto possono essere numerose le possibilità di trasformazione dell'etilene, altrettanto semplice e uniforme invece risulta la reazione del propilene. Trattando il propilene puro con una quantità equivalente all'1% del suo peso di un alluminio-alchile qualsiasi, e anche con una quantità ancora minore, e riscaldando in autoclave a 200°C, la pressione che aumenta a 100 atm circa, si abbassa presto ed è facile far scomparire la maggior parte del propilene. Praticamente il prodotto di reazione che si forma esclusivamente è :



La reazione ha luogo secondo le fasi seguenti :

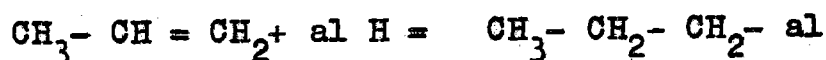
1°) il catalizzatore R-al si addiziona al propilene :



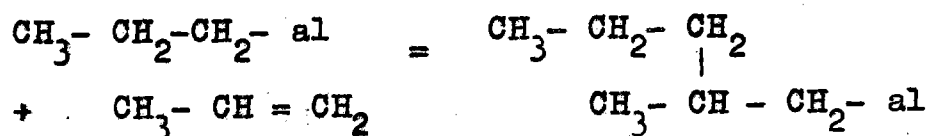
2°) il prodotto di addizione separa al-H :

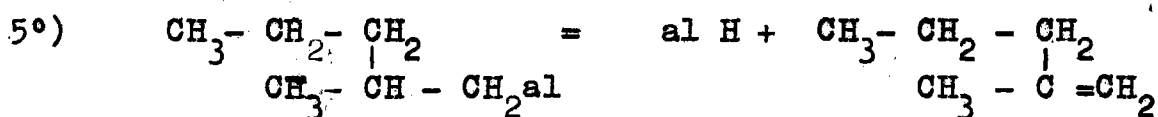


3°) al-H e propilene formano l'alluminio-propile :



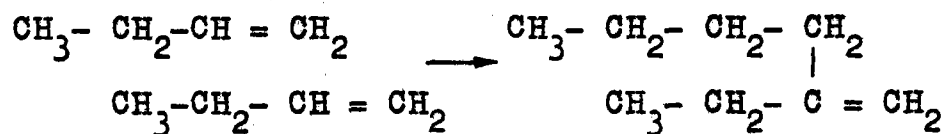
4°) le stesse reazioni si ripetono con l'alluminio-propile :





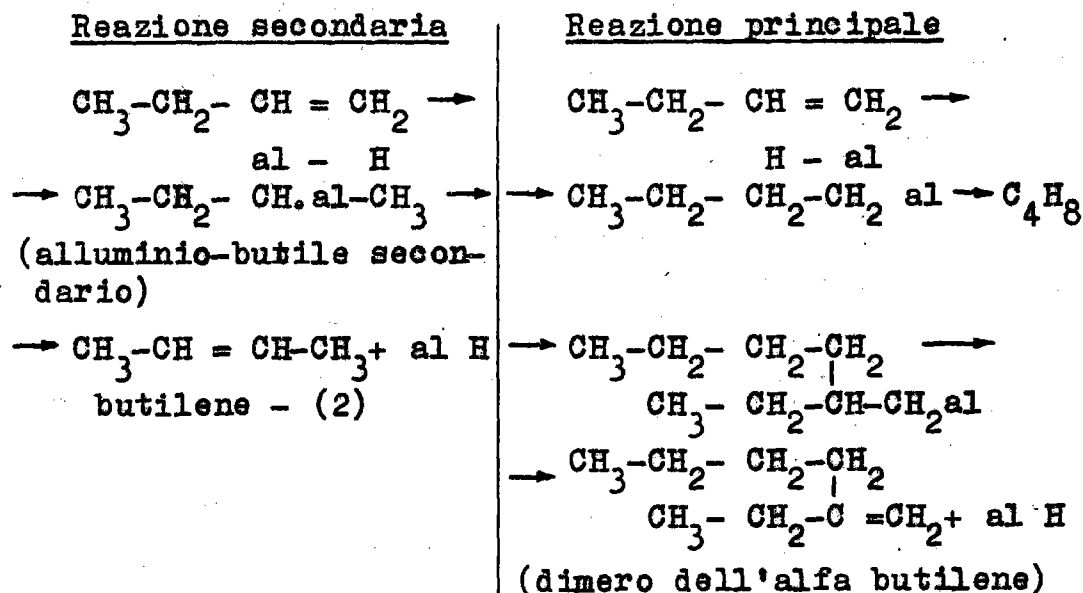
Ecco un esempio molto semplice e facile da seguire in tutte le fasi di una catalisi omogenea per reazione intermedia.

Con le alfa-olefine superiori, e quindi nel caso più semplice con il butilene - (1), la reazione ha luogo fondamentalmente in modo analogo:



malgrado che in tal caso la quantità dei dimeri, direttamente ottenibili, sia in generale un po' minore a causa della complicazione seguente :

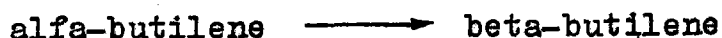
per una reazione secondaria nella miscela di reazione, l'al-H si addiziona anche in senso opposto alla regola che abbiamo stabilita precedentemente, il che dà luogo alla formazione di un alluminio-butile secondario :



Si può quindi formare anche del beta butilene, per separazione dell'al-H. Quest'ultimo non dimerizza direttamente. Il prodotto di reazione si compone dunque di alfa-butilene dimero e di un po' di beta-butilene.

Questo fatto permette di ottenere l'alfa-butilene dimero anche partendo dal beta-butilene, o dalle miscele che lo contengono.

Analogamente alla possibilità di una trasposizione:



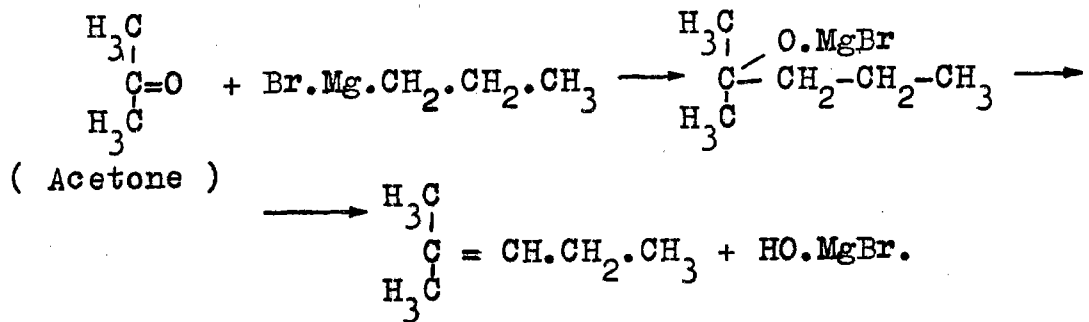
è possibile trasformare così, fino a un determinato equilibrio, il beta-butilene in alfa-butilene, e cioè con gli alluminio-alchili anche il beta-butilene dà l'alfa-butilene dimero, soltanto questa reazione ha luogo molto più lentamente che nel caso dell'alfa-butilene puro, dato che la concentrazione dell'alfa-butilene nell'equilibrio non è importante.

Le olefine superiori si comportano in modo analogo; le alfa-olefine danno rapidamente quantità considerevoli dei loro dimeri, accanto a miscele di isomeri aventi il doppio legame in posizioni differenti. Le olefine che hanno il doppio legame nell'interno della catena danno lentamente le stesse alfa-olefine dimere.

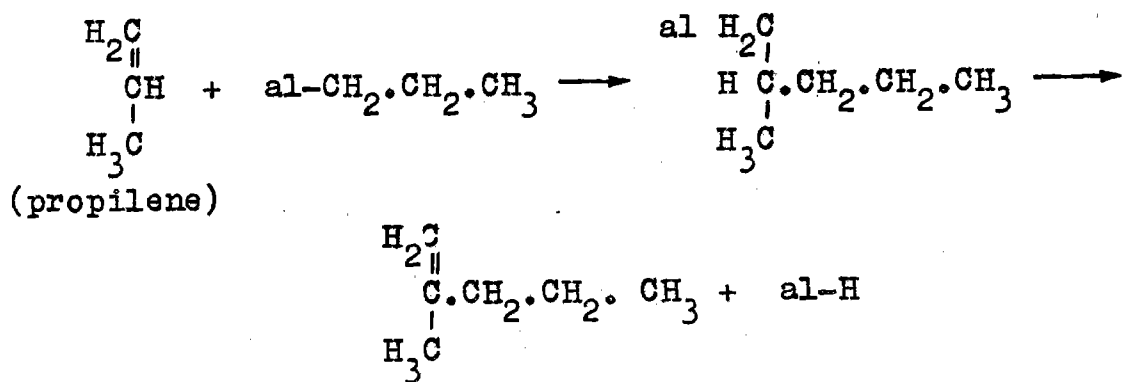
In base al suo meccanismo, la trasformazione catalitica delle olefine per azione degli alluminio-alchili, non è naturalmente se non una sintesi organometallica e per mettere in evidenza le sue caratteristiche del tutto particolari, vorrei confrontarla qui alla sintesi metallo-organica la più nota, e cioè alla reazione di Grignard.

Lo scheletro carbonico del nostro dimero del propilene, si può ottenere facilmente per sintesi anche secondo Grignard :





mentre per dimerizzazione :



I processi fondamentali sono perfettamente analoghi :

- addizione dell'alchile metallico ad un doppio legame.

Però secondo la sintesi di Grignard, il metallo si separa dal carbonio e si salda all'ossigeno, esso perde il suo vero legame organico, ed è questa la ragione che impedisce la rigenerazione del reattivo organometallico. E' necessario usare quantità stechiometriche.

Ne consegue che la reazione non può avere alcun valore per applicazioni tecniche di una certa importanza. La sua applicazione multilaterale si limita al laboratorio, ed alla preparazione di quantità relativamente piccole di prodotti particolarmente interessanti.

Alla nuova sintesi allumino-organica partecipa

invece il solo legame C = C. L'alluminio non può trasferirsi sull'ossigeno, ma attraverso l'al-H esso si rigenera costantemente dal vero e proprio alluminio-alchile.

Di conseguenza la sintesi metallo-organica ben nota si presenta qui in una nuova variante esclusivamente catalitica, e il suo passaggio ad una scala tecnica più vasta, non presenta alcuna difficoltà, dato che essa viene ad esigere correntemente soltanto quantità molto piccole di catalizzatore metallo-organico.

Una tale esecuzione del nuovo processo catalitico su piccola scala tecnica, può essere tracciata secondo lo schema seguente (vedi Fig.n° 1)

A mezzo di due piccole pompe a iniezione, lavorando a qualche centinaio di atmosfere, si pompa contemporaneamente un alluminio-alchile (catalizzatore) e una olefina nel rapporto in volume : 1:3 - 1:2 circa, in un reattore riscaldato a 200°C. Dal basso attraverso una valvola, si scarica continuamente il dimerico, in cui è sciolto il catalizzatore contenente dell'alluminio.

Il prodotto scaricato si separa in una colonna di separazione in :

- un po' di olefina che non ha reagito e che viene riciclata
- dimerico
- catalizzatore a punto di ebollizione più elevato, (che ritorna in ciclo.)

Il dispositivo permette di preparare circa 1 litro del dimerico del propilene liquido per litro spazio di reazione/ora, (per permanenza reattore 60 minuti e conversione 80-90% sul propilene introdotto).

Nella dimerizzazione del butilene le condizioni sono un po' meno favorevoli, però nondimeno essa risulta dello stesso ordine di grandezza. Le perdite correnti del catalizzatore possono essere ridotte al minimo.

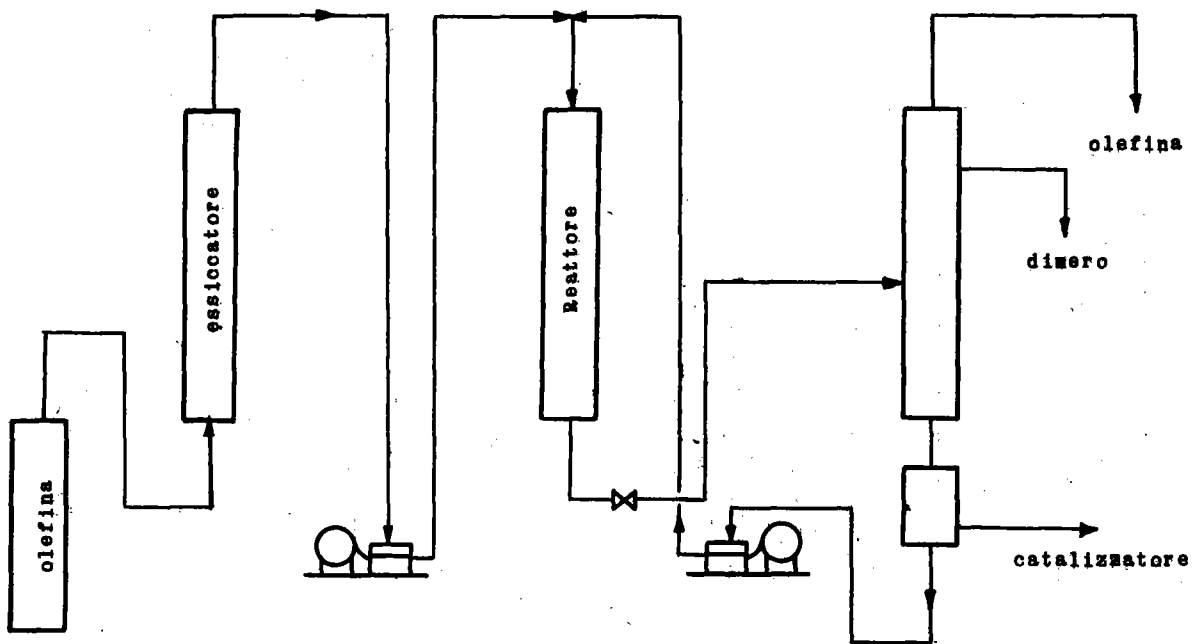
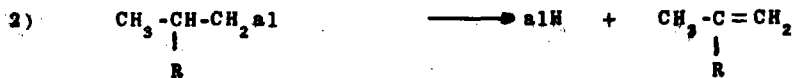
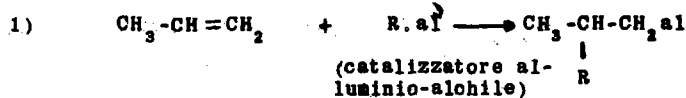
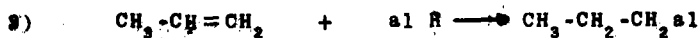


Figura 1

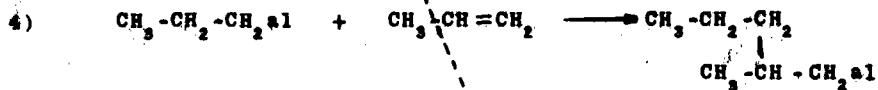
REAZIONE RELATIVA AL PROPILENE:



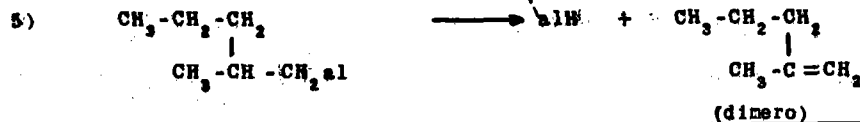
l'alH reagisce col propilene:



l'alluminio-propile reagisce con un'altra molecola di etilene:

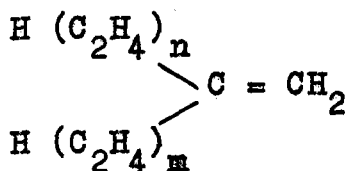


dando luogo alla formazione del dimero, mentre l'alH separato reagisce ancora secondo (3)



Questo sistema potrà naturalmente essere utilizzato per numerose altre reazioni dello stesso tipo, che daranno tutta una serie di idrocarburi a struttura determinata. A condizione che la quantità di olefine introdotte sia sufficiente, il tipo dell'alchile introdotto nel sistema insieme al catalizzatore non ha nessuna importanza dal punto di vista della struttura del prodotto di reazione.

Ritorno ora all'etilene. Dovrebbe essere ormai perfettamente chiaro che a 200°C, e per una durata di reazione sufficiente, i prodotti di reazione finale dell'etilene e degli alluminio-alchili debbano essere delle olefine ramificate del tipo



accanto ad una determinata quantità di olefine lineari aventi il doppio legame nel mezzo della catena. In effetti avviene così.

Le condizioni di reazione possono però essere scelte in modo da portare principalmente alle alfa-olefine a catena lineare. Per quanto si riferisce alla durata della permanenza nel forno, essa ha importanza, ed è naturale che per questo tipo di polimerizzazione dell'etilene la polimerizzazione continua vada meglio di quella discontinua a cariche nell'autoclave.

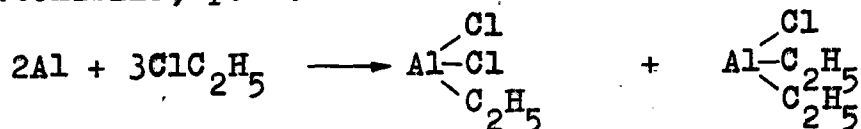
Inoltre è possibile abbassare sensibilmente l'efficacia degli alluminio-alchili aggiungendo ad essi delle quantità relativamente esigue di un qualsiasi etere. Come ho già fatto osservare nella introduzione gli eteri formano, con gli alluminio-alchili, dei composti molecolari, con attività reattiva inferiore a quella degli alluminio-trialchili, il che favorisce la formazione di alfa-olefine.

Riesce molto facile trasformare l'etilene nel suo dimero, il butilene, accanto a piccole quantità di (1)-esene e (1)-ottene.

E' sufficiente far passare etilene, a pressione normale, o lievemente superiore, a 180°C-200°C, attraverso l'alluminio-trietile. Così la sintesi del butilene, a partire dall'etilene, è facilmente realizzabile. Più tardi ritornerò ancora su questo argomento.

Le nuove reazioni si limitano ai veri e propri alluminio-trialchili ed all'idruro di alluminio, compresi i composti intermedi che, per addizione di olefine, sono facilmente trasformabili in alluminio trialchili.

Come per il Mg esiste pure per l'Al una formazione di alogeno-alchili misti; essi sono anche molto facilmente ottenibili, p.es. dall'alluminio e cloruro di etile:



Queste sintesi organometalliche però non sono realizzabili nè con il dicloruro di alluminio-etile, nè con il cloruro di alluminio-dietile. In base ad osservazioni precedenti fatte da Hall e Nash, il secondo di questi prodotti ha, ciononostante, l'attitudine di trasformare l'etilene in polimeri olefinici superiori. Ma la reazione ha luogo circa 200 volte più lentamente che non con l'alluminio-trietile, ed in genere ha luogo soltanto perchè il cloruro di alluminio-dietile, contiene normalmente un po' di trialchile.

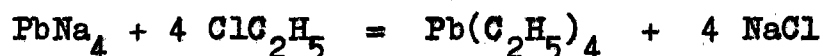
Nel quadro di quanto esposto non resta ancora che rispondere a due questioni :

- 1.) Gli alluminio-alchili sono ottenibili così facilmente da poter profittare dei loro effetti nuovi e sorprendenti ?

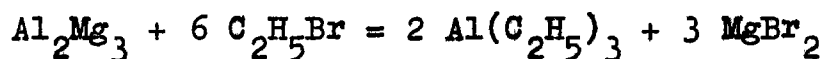
2.) La nuova reazione può trovare un'applicazione pratica per scopi tecnici ?

Questione 1). - Nel corso di questi ultimi anni noi abbiamo lavorato alacremente alla preparazione degli alluminio-alchili e possiamo far presente come oggi giorno questi composti siano ottenibili tanto facilmente quanto il piombo-tetraetile, un prodotto che viene fabbricato su vasta scala industriale.

Il piombotetraetile viene prodotto a partire dal  $PbNa_4$ , un composto di piombo e sodio, e da cloruro di etile:

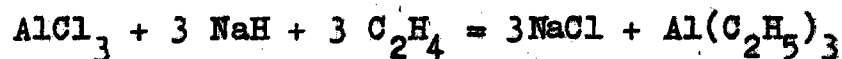


L'alluminio non forma una lega col sodio, ma facilmente col magnesio. La reazione :



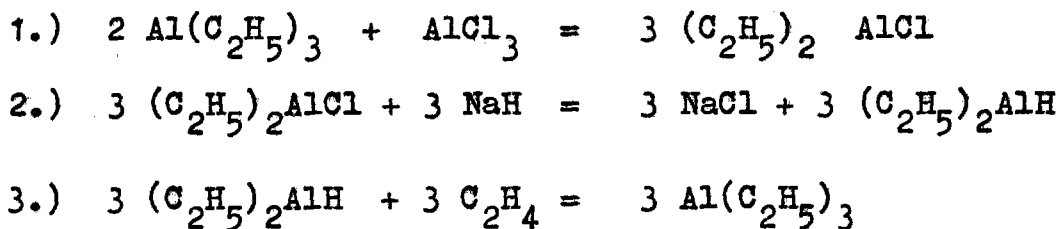
viene ottenuta direttamente, o attraverso facili vie trasversali. Essa costituisce un processo per la preparazione dell'alluminio-trietile.

Io vorrei citare qui ancora due altri processi, messi a punto da noi nel corso di questi ultimi tempi. Il primo corrisponde alla seguente equazione :



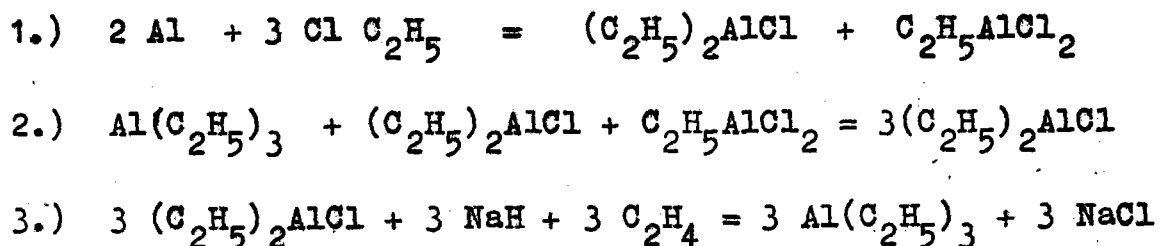
In base a questa formula si dovrebbe trasformare dapprima l' $AlCl_3$  e 3  $NaH$  in  $AlH_3$ , ed aggiungere poi 3 molecole di olefine. Fino ad oggi la prima di queste reazioni è ancora sconosciuta, e per conseguenza tutto il processo ha finora un valore esclusivamente ipotetico.

Però la trasformazione suddetta può essere realizzata attraverso una via indiretta che vi voglio schematizzare nelle reazioni seguenti :



Secondo queste formule si parte da una certa quantità di alluminio-trietile e la si trasforma a mezzo di cloruro di alluminio in cloruro di alluminio-dietile. Quest'ultimo, con idruro di sodio, forma l'idruro di alluminio-dietile, che si trasforma in base alla terza reazione con etilene in tre molecole di alluminio-trietile, cioè partendo da due molecole di alluminio-trietile si arriva a 3 molecole del prodotto. Il ciclo intero di reazione opera con il fattore di maggiorazione 1,5 e ripetendo più volte questo ciclo, la quantità di alluminio-trietile aumenta secondo le potenze 1,5 (questo in teoria, perchè in pratica le condizioni sono meno favorevoli).

Il nostro secondo procedimento utilizza esso pure l'alluminio-trietile come materia ausiliaria, come prodotti che prendono parte alla reazione il "sesquicloruro" di alluminio-etile, l'idruro sodico e l'etilene. In dettaglio la successione delle reazioni è la seguente :

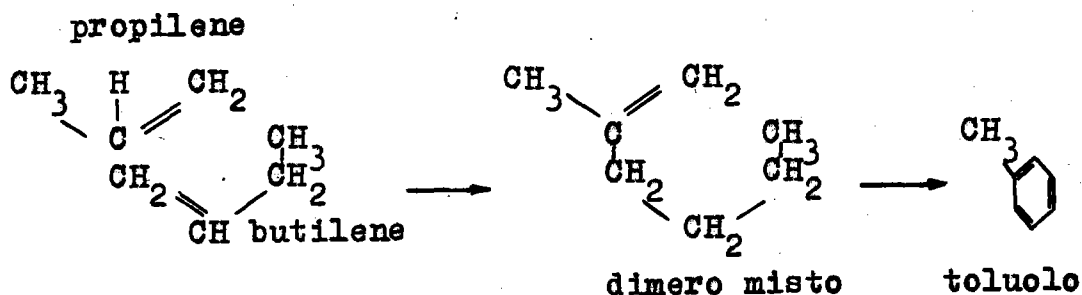


1.) Si scioglie dell'alluminio metallico nel cloruro di etile ottenendo la miscela liquida cloruro di alluminio-dietile e bicloruro di alluminio-etile. Questa miscela è detta anche "sesquicloruro").

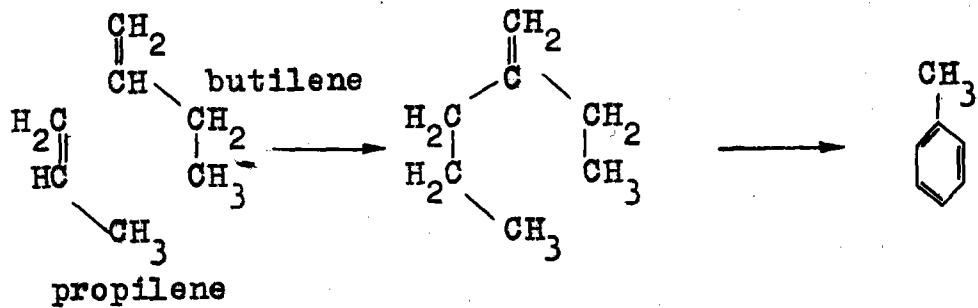
- 2.) Si trasforma questa miscela con una molecola di alluminio-trietile in 3 molecole di cloruro di alluminio-dietile.
- 3.) Si sostituisce ora il cloro con l'idrogeno, si aggiunge dell'etilene, ottenendo 3 molecole di alluminio-trietile (fattore di maggiorazione 3, riferito all'alluminio-trietile impiegato nella reazione 2).

Questione 2). - E' logico che noi si sia studiato, in tutti i loro dettagli, le applicazioni della nuova sintesi. Noi abbiamo considerato queste applicazioni soprattutto nel campo delle valorizzazioni dei gas olefinici di cracking disponibili nel mondo in quantità molto rilevanti. A tale proposito vorrei citare solamente due punti :

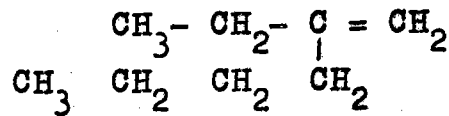
- 1.) Il nuovo procedimento apre, fondamentalmente, una nuova via molto semplice dall'etilene al butadiene, poichè è possibile deidrogenare direttamente, anche con ottimo rendimento, l'etilene dimero (alfa-butilene) facilmente ottenibile, in butadiene.
- 2.) Inoltre consideriamo molto promettente la sintesi di determinati composti aromatici sulla base del nuovo processo. Ciò potrà sorprendere al primo momento, ma diviene chiaro ed evidente se noi pensiamo alla facilità con cui gli idrocarburi alifatici, nel campo del C<sub>7</sub> e C<sub>8</sub>, si possono ottenere per dimerizzazione, o per dimerizzazione mista, delle olefine. Questi dimeri, o dimeri misti possono essere trasformati, su catalizzatori contenenti dell'ossido di cromo, a 400-500°, in prodotti aromatici, il che, del resto, è noto da lungo tempo. I due dimeri misti possibili del propilene e butilene danno così, entrambi, il toluolo :



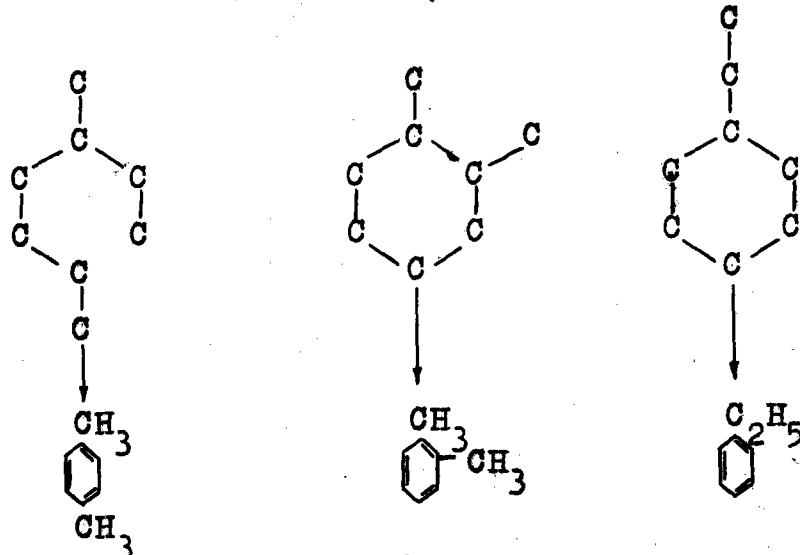




Il butilene dimero dà, l'uno accanto all'altro, il paraxilolo, l'ortoxilolo e l'etilbenzolo. Ci si accorge di ciò subito se si scrive il gruppo dimero :



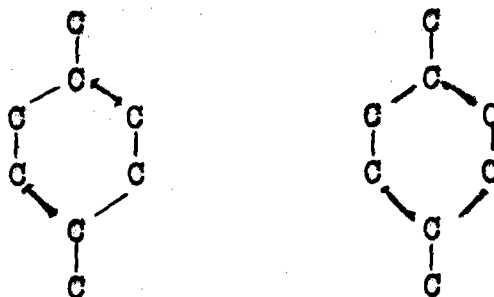
come scheletro di carbonio, nei tre modi seguenti :



Abbiamo ottenuto : 55% p-xilolo  
26% o-xilolo  
19% etilbenzolo;

con una perdita di cracking nel corso dell'aromatizzazione soltanto piccola (10% circa). Il p-xilolo è oggigiorno una materia prima molto ricercata per la sintesi dell'acido tereftalico e della fibra sintetica "terilene",

costituita da un superpoliestere dell'acido tereftalico e dell'etilenglicole. Dato che, come ho avuto occasione di dimostrarVi, secondo il nostro procedimento il butilene è ottenibile a partire dall'etilene, e di conseguenza il p-xilolo esso stesso può essere prodotto a partire dall'etilene, il terilene, se lo si desidera, è ottenibile completamente a partire dall'etilene. Tutto questo appare di una logica chiarissima se si osservano i simboli.



I tratti di congiunzione rossi hanno una parte nel corso della sintesi catalitica alluminio-organica, quelli di congiunzione azzurri, invece, nel corso della aromatizzazione. La sintesi dell'acido tereftalico a partire dal butilene passa per 3 stadi, quella a partire dall'etilene per 4 stadi. Il p-xilolo è difficile da separare dalla frazione xilolo del catrame ordinario, perchè vi è contenuto in quantità piccole e il suo isolamento è reso difficile dalla presenza del metaxilolo. Il punto essenziale del nuovo procedimento è dato dal fatto che si ottiene una frazione xilolo di partenza esente da m-xilolo e molto ricca in p-xilolo.

Con questa breve esposizione delle applicazioni della nuova reazione, per risolvere il problema di sintesi di grande attualità, vorrei concludere la mia comunicazione sulla sintesi alluminio-organica.

Questo vasto campo ha potuto essere esaurientemente esaminato e studiato in tutte le direzioni in un lasso di tempo relativamente breve, grazie all'aiuto entusiastico e infaticabile dei miei collaboratori.

All'inizio delle ricerche il Dr. Kans- Georg Gellert ha svolto un lavoro particolarmente importante e decisivo, in seguito hanno lavorato, con molto successo, su problemi parziali, la signorina Dr.ssa Ktlhorn, il Sig. Dr. Nagel, il Sig. Martin, Dr. Kurt Meyer, Dr. Sauer e Sig. Zosel.

Sono infinitamente grato a tutti loro, per la collaborazione abile e devota.

---

Il Prof. Ziegler ha tenuto, precedentemente sullo stesso argomento due conferenze in Germania, e precisamente :

- il 14 maggio 1952 al Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr) conferenza pubblicata su : Brennstoff Chemie - 25 giugno 1952 pag. 193 sotto il titolo : "Nuovo tipo di trasformazioni catalitiche delle olefine";
- il 19 maggio 1952 alla Riunione Generale della "Gesellschaft Deutscher Chemiker" a Francoforte/Meno, conferenza pubblicata su : "Angewandte Chemie" n° 12-21 giugno 1952 p. 323, sotto il titolo : "Sintesi allumino-organica nel campo degli idrocarburi olefinici".
- Sostanzialmente uguali le 3 conferenze, differiscono per qualche dettaglio, in particolare quella tenuta al Max-Planck-Institut.

DISCUSSIONE

- Si chiede se la sintesi metallo-organica illustrata può essere applicata anche a composti vinilici in cui vi siano gruppi diversi come COOH, CN, Cl, nella catena ed in particolare gruppi contenenti ossigeno.

Il Prof. Ziegler risponde che in genere la sintesi non è possibile in presenza di gruppi contenenti ossigeno. Per quanto si riferisce al cloro fa presente che questo, attraverso la formazione di cloruro di alluminio, determina una serie di reazioni ben diverse dalla sintesi descritta.

- Si chiede se è possibile avere, da acetilene ed etilene per condensazione, una sintesi che porti direttamente a butadiene.

Il Prof. Ziegler risponde che non è possibile perchè l'acetilene reagisce in modo diverso. Del resto la sintesi di cui ha riferito, del butadiene dall'etilene, consta nella sua seconda parte, deidrogenazione del butilene a butadiene, di un processo ben noto ed industrialmente risolto ed applicato su vasta scala industriale negli S.U.

- Si chiede se la sintesi esposta per gli alluminio-alchili possa verificarsi anche con altri metallo-alchili.

Il Prof. Ziegler risponde di no. La sintesi è caratteristica per l'alluminio e con altri metalli il processo non potrebbe avere carattere catalitico perchè i loro alchilati non sono stabili. Il successo di questa sintesi è dovuto alla grande stabilità, in particolare, dei composti dell'alluminio con due alchili ed un idrogeno :  $AlH(\text{alchile})_2$  (idruri di alluminio-dialchile).

1

Ufficio Tecnico Vice Presidenza  
"Montecatini"

LA SINTESI ALLUMINIO-ORGANICA  
NELL'AMBITO DEGLI IDROCARBURI OLEFINICI

oooooooo

Prof. Dr. Dr. e.h. Karl Ziegler  
del "Max-Planck Institute für Kohlenforschung ~~Mülheim~~-Ruhr.

oooooooo

Conferenza tenuta il 23 giugno 1952  
nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di  
Milano

LA SINTESI ALLUMINIO-ORGANICA

NELL'AMBITO DEGLI IDROCARBURI OLEFINICI

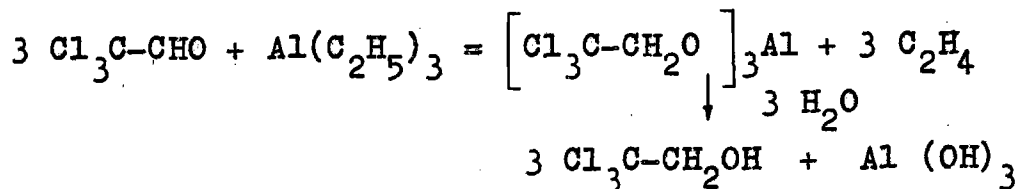
ooooooo

Prof. Dr. Karl Ziegler  
dell'Istituto "Max-Planck" di Mühlheim/R.

---

I composti alluminio-organici, un termine adoperato in questa relazione per indicare principalmente gli alluminio-trialchili, sono stati per molto tempo oggetto di scarso interesse. Di essi si conosceva poco più delle principali caratteristiche. Si tratta di liquidi incolori, distillabili, molto mobili, i quali reagiscono all'umidità ed all'azione dell'ossigeno. I primi membri della serie sono autoinfiammabili. Aggiungendo etere, tioetere ed ammine, si ottengono composti molecolari stabili che non possono essere più scomposti nei rispettivi componenti senza totale distruzione e che distillano senza scomporsi.

Dal punto di vista chimico essi presentano una sola caratteristica degna di rilievo, riscontrata per la prima volta da Meerwein e consistente nel fatto che l'alluminio-trietile dà luogo ad una reazione irregolare, se posto a contatto con aldeidi, come per es. il cloralio. L'aggiunta del metalloalchile al legame C-O non dà luogo ad una sintesi metallo-organica autentica, un fenomeno caratteristico dei composti di magnesio, ma bensì ad una riduzione, accompagnata dallo svolgimento di etilene:



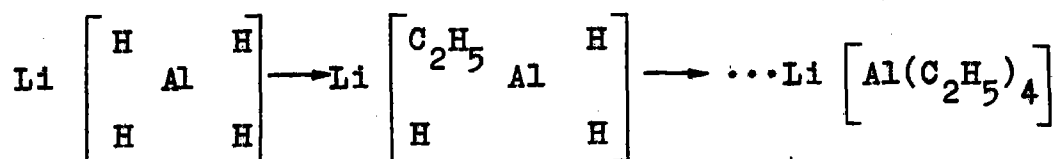
Non si sapeva altro, riguardo a questi composti.

Circa 3 anni fa riscontrai, in unione al Dr. Gellert, da molti anni mio collaboratore, alcune reazioni completamente nuove degli alchilati d'alluminio. Constatammo così che è possibile tradurre in atto, nel caso degli alchilati d'alluminio, il tradizionale principio della sintesi metallorganica attraverso un procedimento modificato a decorso strettamente catalitico, per cui è possibile trasformare in modo uniforme e preciso grandi quantitativi di sostanze mediante l'impiego di aliquote estremamente ridotte di alchilati d'alluminio.

La scoperta derivò da un tentativo - infruttuoso - di provocare una determinata reazione dell'idruro di litio con l'etilene, reazione alla quale non riuscimmo a dare corso. Impiegammo allora l'idruro di litio nella sua forma solubile in etere, l'idruro complesso di alluminio-litio,  $\text{LiAlH}_4$ , scoperto nel 1947 da Finholt, Bond e Schlesinger. In tale circostanza ci fu possibile raccogliere una sorprendente copiosa messe di nuove cognizioni che ci portarono dall'idruro di alluminio-litio all'idruro di alluminio stesso e da questo agli alluminio-alchili.

La presente relazione non illustra lo sviluppo di questo campo recentemente scoperto nella sua successione cronologica, bensì da un punto di vista oggettivo.

L'idruro di alluminio-litio e l'etilene si addizionano facilmente ad una temperatura di poco superiore ai 100°, dando luogo gradualmente alla formazione di idruri d'alluminio-litio ed infine, come prodotto finale, all'alluminio-litio-tetraetile.

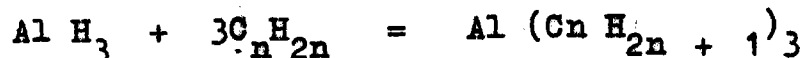


Esattamente come l'etilene, si comportano tutti gli etileni monosostituiti, cioè le cosiddette alfa-olefine. Per citare solo due esempi, siamo così riusciti ad ottenere, con facilità ed in quantitativi apprezzabili, dall'idruro di alluminio-litio rispettivamente con propilene ed alfa-esene, l'alluminio-litio tetrapropilico e l'alluminio-litio tetraesilico :



Un comportamento simile a quello delle alfa-olefine si nota nel caso dell'isobutilene e ciclopentene, solo che in questo caso la reazione si interrompe al momento in cui si sono addizionate 3 molecole di olefine.

Con una facilità ancora maggiore di quanto riscontrato nel caso dell'idruro complesso di alluminio-litio, queste addizioni hanno luogo con lo stesso idruro di alluminio secondo la formula generale :

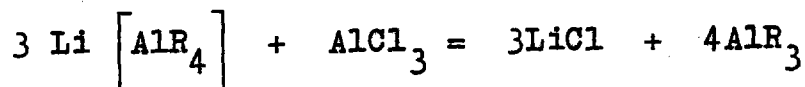


L'idruro di alluminio però, può essere ottenuto solo per evaporazione della sua soluzione eterea, l'evaporazione però, anche sotto il vuoto più spinto, non è sufficiente per eliminare tutto l'etere dal prodotto. Per questa ragione partendo da un idruro d'alluminio così trattato, si ottengono sempre degli alluminio-trialchili accanto ai rispettivi eterati. Nel caso dell'alluminio triisobutile ci è stato possibile separare gli eterati per distillazione.



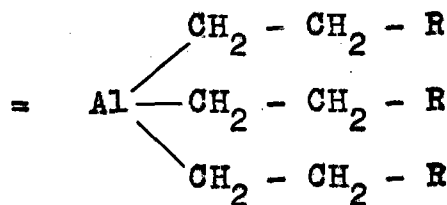
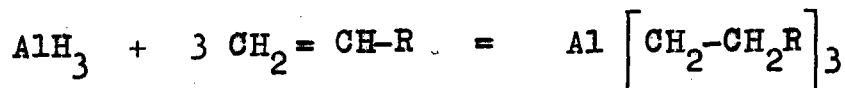
Il prodotto esente da etere, che ha un punto di ebollizione più basso, cristallizza perfettamente se portate ad una temperatura di poco inferiore a 0°. Trattando le soluzioni dell'idruro di alluminio in etere con le olefine citate, si ottengono naturalmente i soli eterati.

Qualora si vogliano ottenere prodotti completamente privi di etere - vedremo in seguito che questi presentano, sotto molti punti di vista una reattività che supera quella degli eterati - si trattano opportunamente gli alluminio-litio-tetralchili, facilmente ottenibili sotto forma perfettamente esente da etere, con cloruro di alluminio. Operando in tal modo siamo riusciti ad ottenere, dall'idruro di alluminio-litio, e rispettivamente dal propilene oppure dall'esene, per un trattamento successivo con cloruro di alluminio i composti : alluminio-tripropile ed alluminio-triesile :

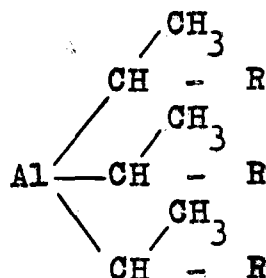


E' facile in questo modo ottenere una grande varietà di alchilati d'alluminio.

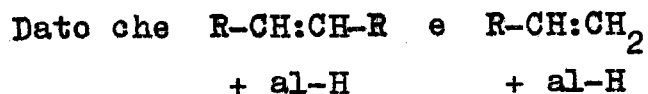
Tutti i composti di alluminio, che si ottengono in questo modo, contengono in prevalenza degli alchili primari e si presentano sotto la seguente formula :



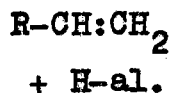
ma non sotto questa forma :



Ciò deriva necessariamente dal fatto che l'al-H non si addiziona ad olefine alifatiche con il doppio legame nell'interno della catena.



sono reazioni analoghe è ovvio che non avrà luogo nemmeno la seconda di queste e la facile addizione dell'al-H, che è stata osservata, dovrà avvenire perciò in base a :



Indagini più approfondite hanno dimostrato successivamente - e ritornerò ancora sull'argomento - che la velocità dei due modi di addizioni possibili, per il propilene, si mantengono all'incirca nel rapporto 100:1, per cui si deve calcolare - a voler essere precisi - che per ogni centinaio di gruppi propile primari, si forma circa 1 gruppo propile secondario.

Queste osservazioni non sono del resto se non un compendio della ben nota regola di Markownikoff. In base ad essa infatti, l'acido bromidrico, polarizzato in base a :  $\begin{matrix} (-) & (+) \\ \text{Br} & -\text{H} \end{matrix}$  si addiziona sempre al propilene formando il bromuro isopropilico ed all'isobutilene formando butilbromuro terziario.

L'al-H è certamente polarizzato in base ad H-al nello stesso modo come : Li-H che è polarizzato come segue :  $\begin{matrix} (+) & (-) \\ \text{Li} & -\text{H} \end{matrix}$ .

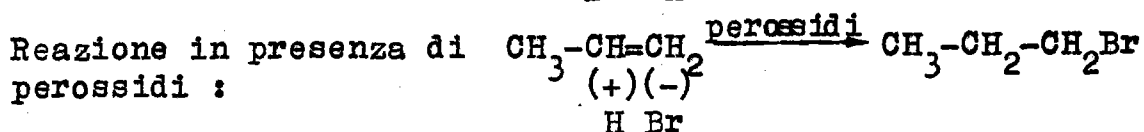
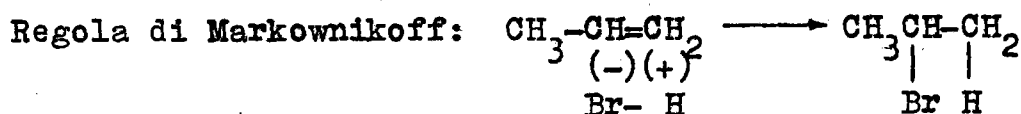
Ne deriva logicamente che l'al-H si addiziona all'isobutilene come segue :



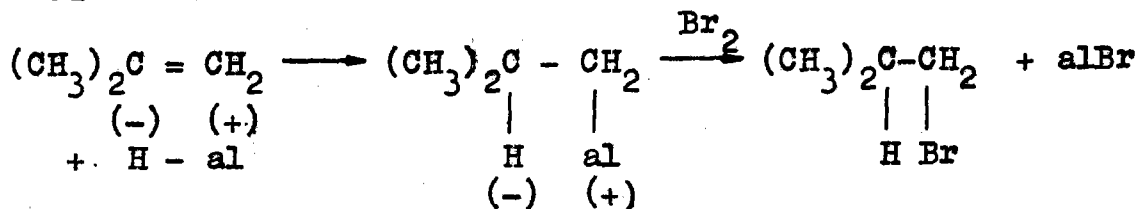
formando l'alluminio-isobutile primario.

Questo fatto permette un'applicazione pratica interessante.

E' noto che nel caso del propilene e delle alfa-olefine, l'addizione di HBr può essere orientata anche contro la regola di Markownikoff, se si opera in presenza di perossidi (effetto dei perossidi secondo Kharash).



Nel caso dell'isobutilene ciò non è possibile. La tendenza verso la formazione del butilbromuro terziario è troppo accentuata. Tuttavia è possibile ora arrivare all'addizione in senso inverso dell'HBr attraverso la deviazione:



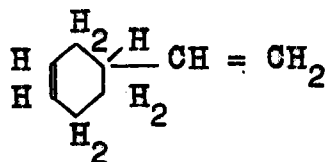
Si tratta in questo caso, come si può constatare facilmente di una astuzia, che permette, per modo di dire di ingannare Markownikoff attraverso Markownikoff stesso, dato che l'addizione al-H, a cui siamo ricorsi, si effettua appunto secondo la regola di Markownikoff.

Va da sé che tutti i prodotti di addizione dell' $\text{AlH}_3$  oppure dell' $\text{LiAlH}_4$  con olefine, danno, per trattamento con acqua, le rispettive paraffine; in altre parole le olefine si possono facilmente ridurre a mezzo di  $\text{AlH}_3$  oppure  $\text{LiAlH}_4$ .

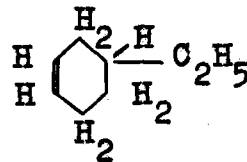
Si tratta di una cognizione completamente nuova, dato che tutti gli Autori, che si sono interessati finora dell' $\text{LiAlH}_4$  oppure dell' $\text{AlH}_3$ , erano concordi nel considerare tutti questi composti dell'alluminio agenti riduttori molto efficaci, limitandosi però a tutti i legami multipli, eccezione fatta per il legame  $\text{C}=\text{C}$ . Tale affermazione, evidentemente, non è esatta, con i mezzi indicati si possono effettuare riduzioni molto più spinte di quanto finora ritenute possibile.

In conformità con le regole che abbiamo ora stabilito si possono effettuare anche riduzioni parziali. Ad esempio :

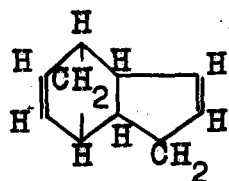
Vinilcicloesano



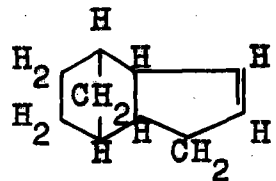
Etilcicloesano



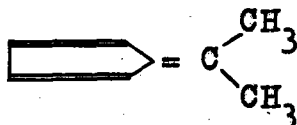
Diciclopentadiene



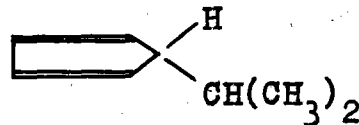
Diidrodiciclopentadiene



Dimetilfulvene



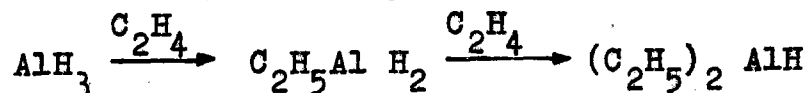
Isopropilciclopentadiene



e naturalmente anche la riduzione preferenziale delle alfa-olefine nelle miscele con altre olefine.

Pocanzi si è parlato dell'addizione dell'etilene all'idruro d'alluminio. Tale addizione può essere naturalmente anche graduale. Questo processo porta prima di

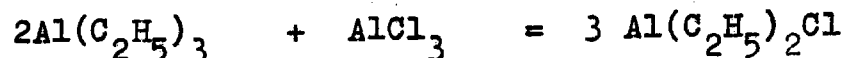
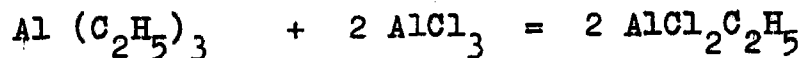
tutto al diidruro di alluminio-etile  $C_2H_5AlH_2$  ed all'idru-  
ro d'alluminio-dietile  $(C_2H_5)_2AlH$ .



Tali prodotti si possono tuttavia ottenere più  
facilmente nella loro forma pura con un altro processo e  
precisamente trattando il  $C_2H_5AlCl_2$  ed il  $(C_2H_5)_2AlCl$   
con idruro di litio o idruro di sodio:



Entrambi questi cloruri si ottengono trattando  
l'alluminio-trietile con cloruro di alluminio :



ma, come vedremo in seguito, essi possono essere ottenuti  
anche in altro modo.

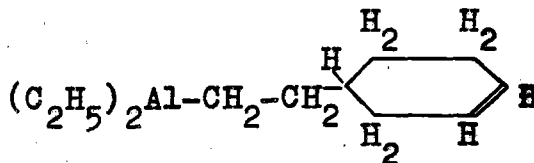
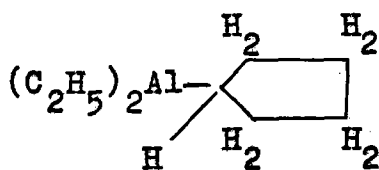
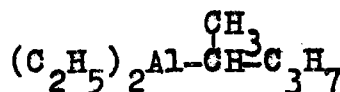
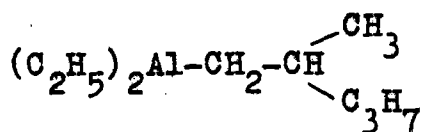
Abbiamo studiato in maniera particolareggiata  
gli idruri di alluminio-alchile, soprattutto l'idruro di  
alluminio-dietile.

E' questo un composto perfettamente uniforme, che  
si presenta sotto forma di un liquido incolore, di aspetto  
esteriore molto simile all'alluminio-trietile, distillabi-  
le, molto più stabile dell'idruro di alluminio stesso.  
Il suo eterato però non è stabile: ma il composto, sotto  
forma liquida è certamente associato. Con l'acqua esso  
si scompone in idrogeno ed etano nel rapporto 1:2.

Data la sua stabilità termica, sensibilmente più  
elevata di quella dell' $AlH_3$ , l'idruro di alluminio-dieti-  
le permette di esaminare il comportamento del legame al-H,  
anche rispetto agli idrocarburi aventi minore reattività.

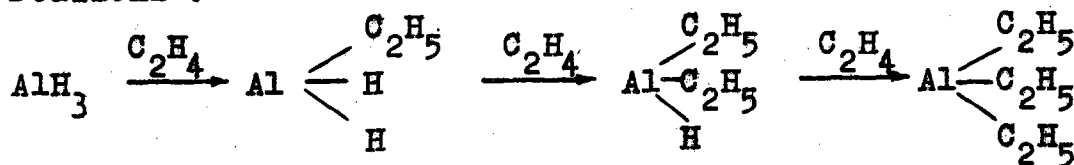
Applicando dei processi messi a punto espressamente, si può misurare la velocità della sua addizione alle olefine; ne risulta che le olefine aventi il doppio legame alla estremità della catena addizionano l'idruro di alluminio-dietile circa 100 volte più rapidamente delle olefine che hanno il doppio legame nell'interno della catena.

Ho già ricordato precedentemente questo fatto. I prodotti di reazione sono degli alluminio-trialchili misti. Ecco alcuni dei composti ottenuti :

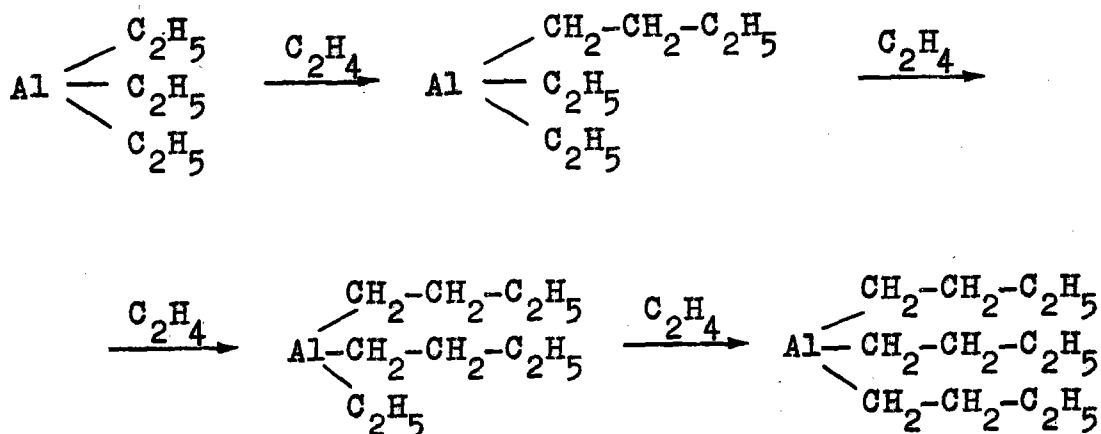


Con quanto detto finora vi ho informato soltanto sulle nuove reazioni dell'idruro di alluminio, dell'idruro di litio-alluminio e degli idruri di alluminio-alchile con le olefine. Però io vi avevo promesso di parlare della sintesi metallo-organica nella sua variante puramente catalitica. Non c'è tuttavia che un passo tra quanto vi ho esposto finora e la sintesi catalitica metallo-organica. La correlazione tra i gruppi è data dal fatto che noi abbiamo stabilito un parallelismo perfetto, dal punto di vista chimico, fra il legame al-H e il legame al-C.

Ciò significa nè più nè meno che accanto alle reazioni :



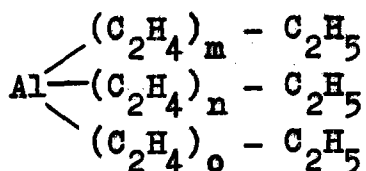
sono anche possibili le reazioni seguenti :



L'unica differenza che sussiste riguarda la temperatura necessaria per i due processi.

Il primo ha luogo a 60-80°C, il secondo richiede circa 100-120°C, Malgrado il parallelismo fondamentale fra l'al-H e l'al-C, esiste però una differenza. Quando l'AlH<sub>3</sub> è saturato di etilene e si trasforma in Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, per fissare una quantità ulteriore di etilene dovrà reagire il legame al-C. Questo avviene però più difficilmente. In base a ciò il primo dei processi che ho indicato potrà essere arrestato molto facilmente al grado alluminio-trietile.

Nel corso dell'ulteriore reazione dell'Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, il carattere del legame non cambia più. Di conseguenza una sintesi dell'alluminio-tributile tanto semplice come quella che ho formulato, non può verificarsi. La struttura dei prodotti di reazione si orienta piuttosto secondo leggi puramente statistiche. Ancora prima che tutti i gruppi etile si siano trasformati in gruppi butile, qualche butile incomincia a trasformarsi in gruppi esile, e prima che tutti gli esili si siano formati incomincia la loro trasformazione in gruppi ottile; i prodotti finali sono delle miscele di alluminio-trialchile dalla formula generale.

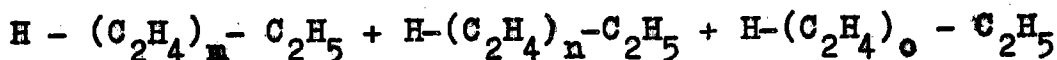


dove  $m + n + o$  sta ad indicare il numero di molecole di etilene rispetto all' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

ed  $m$ ,  $n$  e  $o$  oscillano statisticamente intorno al valore medio :

$$\frac{m + n + o}{3}$$

La scomposizione per azione dell'acqua permette di ottenere gli idrocarburi saturi corrispondenti :



cioè si dispone in tal modo di un mezzo molto comodo per la sintesi di miscele di paraffine a numero pari di atomi C, che per l'ottenimento dei prodotti puri non richiedono altro trattamento se non una distillazione frazionata. Si può arrivare analogamente ai termini a numero dispari di C, partendo dall'alluminio-trimetile o tripropile.

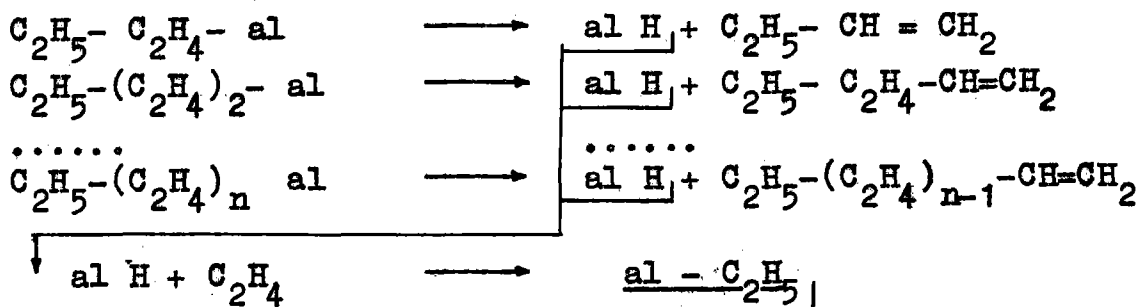
Quando la quantità dell'etilene diviene molto grande, rispetto all'alluminio-alchile, quest'ultimo, ed anche le paraffine separate dall'acqua, risultano solide; è possibile arrivare così a tutta la gamma degli idrocarburi alifatici dalle paraffine molli fino a quelle solide ed ai prodotti a peso molecolare elevato, molto vicini ai tipici polietileni. Noi calcoliamo di aver raggiunto così dei pesi molecolari di qualche migliaio, forse circa 5.000. Il vero polietilene, avente carattere di resina sintetica, richiederebbe di poter ottenere un prodotto a peso molecolare di circa 20.000-30.000. Non abbiamo potuto raggiungere questo punto perchè ne siamo stati impediti da complicazioni sulle quali deve rinunciare di informarvi in questa mia comunicazione.

La trasformazione di grandi quantità di etilene a mezzo di piccole quantità di alluminio-alchile, a 100-140°C, in cere etileniche e paraffine solide, presenta già ampiamente i caratteri esterni di una catalisi,

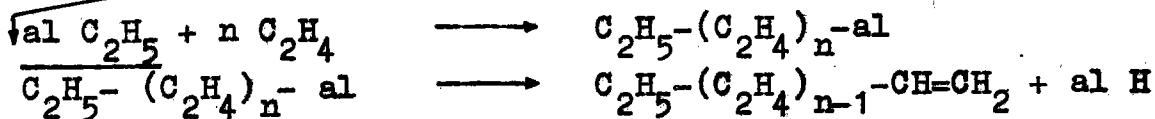


malgrado che nel senso stretto del termine non si tratti in questo caso di una catalisi vera e propria.

Si arriva ad una catalisi propriamente detta e precisamente omogenea nel senso stretto della parola aumentando la temperatura di queste prove a 200°C circa. In queste condizioni gli alluminio-alchili si sdoppiano in olefine e al-H; e quest'ultimo forma subito con l'etilene l'al-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, che dà luogo a un ciclo nuovo :



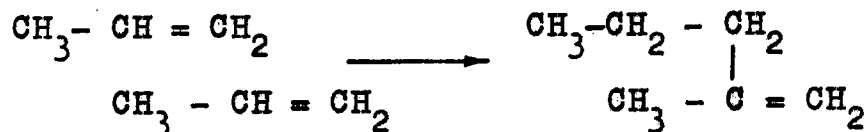
nuovo ciclo :



cioè l'alluminio-etile, in qualità di catalizzatore, determina la trasformazione dell'etilene in alfa-olefine superiori. In questo caso con al-H non si deve immaginare 1/3 di AlH<sub>3</sub>, che non sarebbe stabile fino a 200°, ma piuttosto si deve considerare come presente il legame al-H in composti del tipo (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlH, che certamente si formano per primi quando un alchile si separa come olefina. Tali prodotti, soprattutto in soluzione sono molto più stabili dell'AlH<sub>3</sub> stesso. La grandezza molecolare media delle olefine che si formano dipende da numerosi fattori: dal rapporto di quantità catalizzatore : etilene, della pressione dell'etilene, dalla durata della reazione. Le condizioni sperimentali esercitano pure un'influenza sulla natura dei prodotti di reazione. Non è necessario che questi ultimi siano esclusivamente delle alfa-olefine lineari, dato che queste alfa-olefine possono

trasformarsi ulteriormente nelle condizioni sperimentali. Per meglio spiegare questo fenomeno mi interesserò, prima di tutto, del caso dell'omologo più semplice dell'etilene e precisamente del propilene.

Tanto quanto possono essere numerose le possibilità di trasformazione dell'etilene, altrettanto semplice e uniforme invece risulta la reazione del propilene. Trattando il propilene puro con una quantità equivalente all'1% del suo peso di un alluminio-alchile qualsiasi, e anche con una quantità ancora minore, e riscaldando in autoclave a 200°C, la pressione che aumenta a 100 atm circa, si abbassa presto ed è facile far scomparire la maggior parte del propilene. Praticamente il prodotto di reazione che si forma esclusivamente è :



La reazione ha luogo secondo le fasi seguenti :

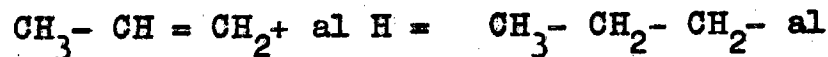
1°) il catalizzatore R-al si addiziona al propilene :



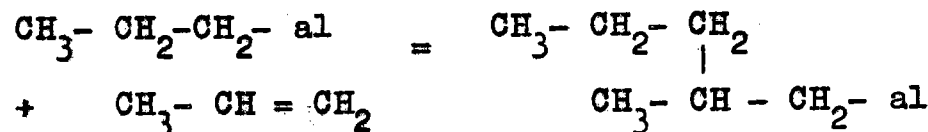
2°) il prodotto di addizione separa al-H :

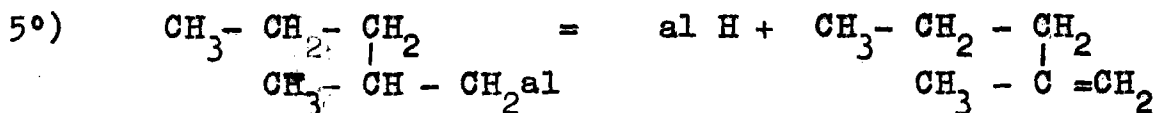


3°) al-H e propilene formano l'alluminio-propile :



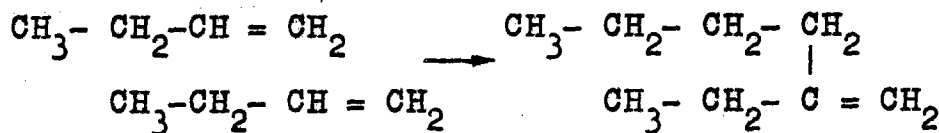
4°) le stesse reazioni si ripetono con l'alluminio-propile :





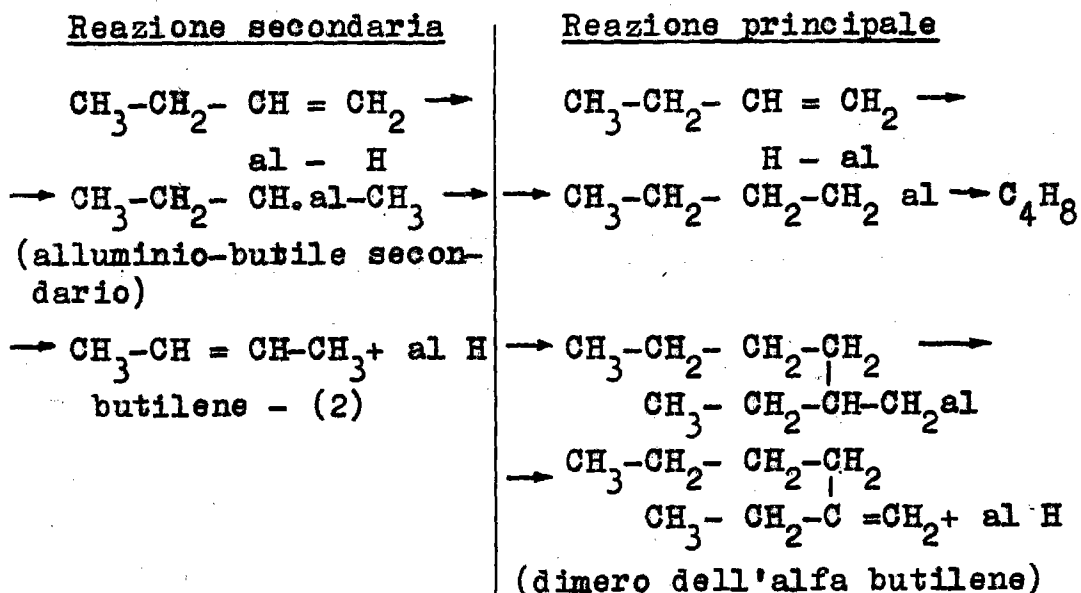
Ecco un esempio molto semplice e facile da seguire in tutte le fasi di una catalisi omogenea per reazione intermedia.

Con le alfa-olefine superiori, e quindi nel caso più semplice con il butilene - (1), la reazione ha luogo fondamentalmente in modo analogo:



malgrado che in tal caso la quantità dei dimeri, direttamente ottenibili, sia in generale un po' minore a causa della complicazione seguente :

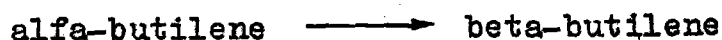
per una reazione secondaria nella miscela di reazione, l'al-H si addiziona anche in senso opposto alla regola che abbiamo stabilita precedentemente, il che dà luogo alla formazione di un alluminio-butile secondario :



Si può quindi formare anche del beta butilene, per separazione dell'al-H. Quest'ultimo non dimerizza direttamente. Il prodotto di reazione si compone dunque di alfa-butilene dimero e di un po' di beta-butilene.

Questo fatto permette di ottenere l'alfa-butilene dimero anche partendo dal beta-butilene, o dalle miscele che lo contengono.

Analogamente alla possibilità di una trasposizione:

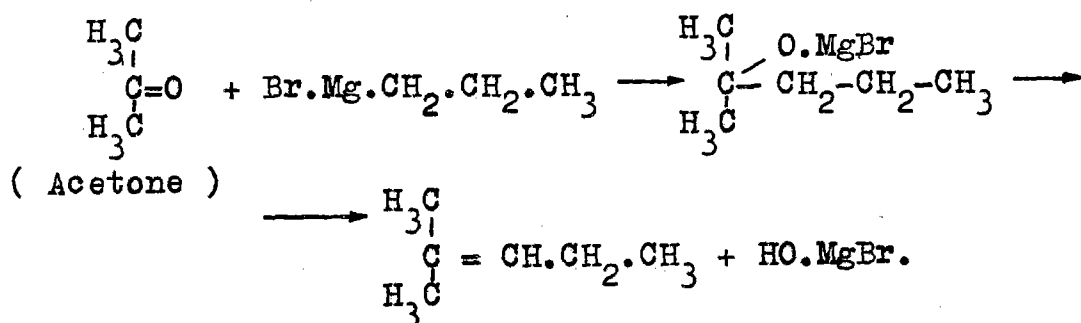


è possibile trasformare così, fino a un determinato equilibrio, il beta-butilene in alfa-butilene, e cioè con gli alluminio-alchili anche il beta-butilene dà l'alfa-butilene dimero, soltanto questa reazione ha luogo molto più lentamente che nel caso dell'alfa-butilene puro, dato che la concentrazione dell'alfa-butilene nell'equilibrio non è importante.

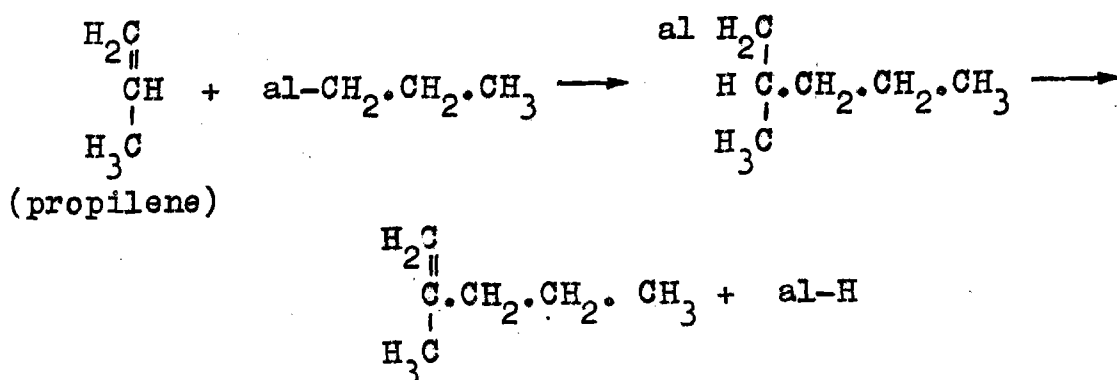
Le olefine superiori si comportano in modo analogo; le alfa-olefine danno rapidamente quantità considerevoli dei loro dimeri, accanto a miscele di isomeri aventi il doppio legame in posizioni differenti. Le olefine che hanno il doppio legame nell'interno della catena danno lentamente le stesse alfa-olefine dimere.

In base al suo meccanismo, la trasformazione catalitica delle olefine per azione degli alluminio-alchili, non è naturalmente se non una sintesi organometallica e per mettere in evidenza le sue caratteristiche del tutto particolari, vorrei confrontarla qui alla sintesi metallo-organica la più nota, e cioè alla reazione di Grignard.

Lo scheletro carbonico del nostro dimero del propilene, si può ottenere facilmente per sintesi anche secondo Grignard :



mentre per dimerizzazione :



I processi fondamentali sono perfettamente analoghi :

- addizione dell'alchile metallico ad un doppio legame.

Però secondo la sintesi di Grignard, il metallo si separa dal carbonio e si salda all'ossigeno, esso perde il suo vero legame organico, ed è questa la ragione che impedisce la rigenerazione del reattivo organometallico. E' necessario usare quantità stechiometriche.

Ne consegue che la reazione non può avere alcun valore per applicazioni tecniche di una certa importanza. La sua applicazione multilaterale si limita al laboratorio, ed alla preparazione di quantità relativamente piccole di prodotti particolarmente interessanti.

Alla nuova sintesi allumino-organica partecipa

invece il solo legame C = C. L'alluminio non può trasferirsi sull'ossigeno, ma attraverso l'al-H esso si rigenera costantemente dal vero e proprio alluminio-alchile.

Di conseguenza la sintesi metallo-organica ben nota si presenta qui in una nuova variante esclusivamente catalitica, e il suo passaggio ad una scala tecnica più vasta, non presenta alcuna difficoltà, dato che essa viene ad esigere correntemente soltanto quantità molto piccole di catalizzatore metallo-organico.

Una tale esecuzione del nuovo processo catalitico su piccola scala tecnica, può essere tracciata secondo lo schema seguente (vedi Fig.n° 1)

A mezzo di due piccole pompe a iniezione, lavorando a qualche centinaio di atmosfere, si pompa contemporaneamente un alluminio-alchile (catalizzatore) e una olefina nel rapporto in volume : 1:3 - 1:2 circa, in un reattore riscaldato a 200°C. Dal basso attraverso una valvola, si scarica continuamente il dimero, in cui è sciolto il catalizzatore contenente dell'alluminio.

Il prodotto scaricato si separa in una colonna di separazione in :

- un po' di olefina che non ha reagito e che viene riciclata
- dimero
- catalizzatore a punto di ebollizione più elevato, (che ritorna in ciclo.)

Il dispositivo permette di preparare circa 1 litro del dimero del propilene liquido per litro spazio di reazione/ora, (per permanenza reattore 60 minuti e conversione 80-90% sul propilene introdotto).

Nella dimerizzazione del butilene le condizioni sono un po' meno favorevoli, però nondimeno essa risulta dello stesso ordine di grandezza. Le perdite correnti del catalizzatore possono essere ridotte al minimo.

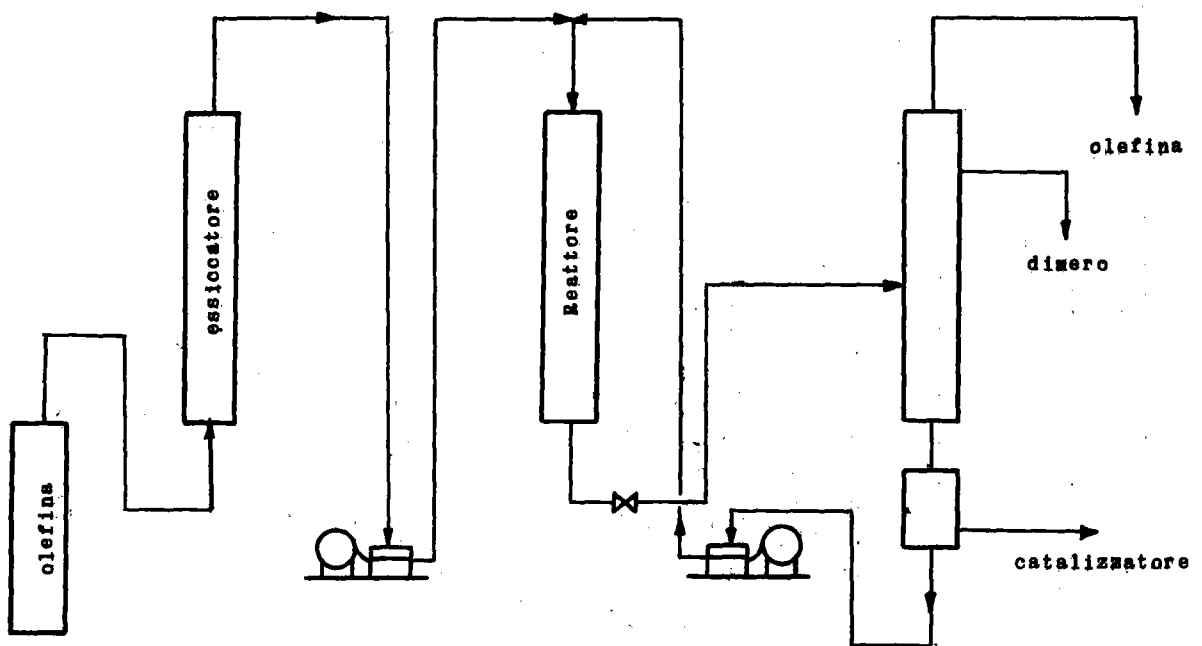
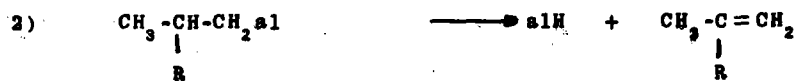
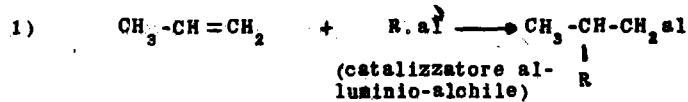
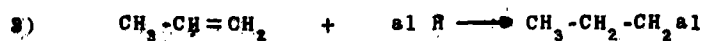


Figura 1

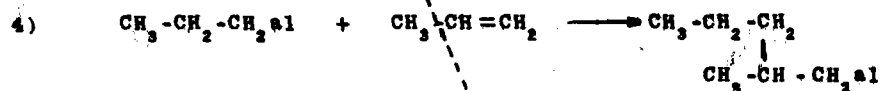
REAZIONE RELATIVA AL PROPILENE:



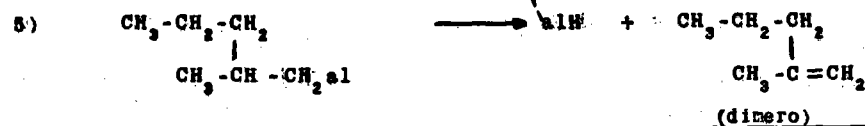
l'alH reagisce col propilene:



l'alluminio-propile reagisce con un'altra molecola di etilene:

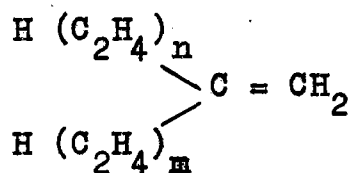


dando luogo alla formazione del dimero, mentre l'alH separato reagisce ancora secondo (3)



Questo sistema potrà naturalmente essere utilizzato per numerose altre reazioni dello stesso tipo, che daranno tutta una serie di idrocarburi a struttura determinata. A condizione che la quantità di olefine introdotte sia sufficiente, il tipo dell'alchile introdotto nel sistema insieme al catalizzatore non ha nessuna importanza dal punto di vista della struttura del prodotto di reazione.

Ritorno ora all'etilene. Dovrebbe essere ormai perfettamente chiaro che a 200°C, e per una durata di reazione sufficiente, i prodotti di reazione finale dell'etilene e degli alluminio-alchili debbano essere delle olefine ramificate del tipo



accanto ad una determinata quantità di olefine lineari aventi il doppio legame nel mezzo della catena. In effetti avviene così.

Le condizioni di reazione possono però essere scelte in modo da portare principalmente alle alfa-olefine a catena lineare. Per quanto si riferisce alla durata della permanenza nel forno, essa ha importanza, ed è naturale che per questo tipo di polimerizzazione dell'etilene la polimerizzazione continua vada meglio di quella discontinua a cariche nell'autoclave.

Inoltre è possibile abbassare sensibilmente l'efficacia degli alluminio-alchili aggiungendo ad essi delle quantità relativamente esigue di un qualsiasi etere. Come ho già fatto osservare nella introduzione gli eteri formano, con gli alluminio-alchili, dei composti molecolari, con attività reattiva inferiore a quella degli alluminio-trialchili, il che favorisce la formazione di alfa-olefine.

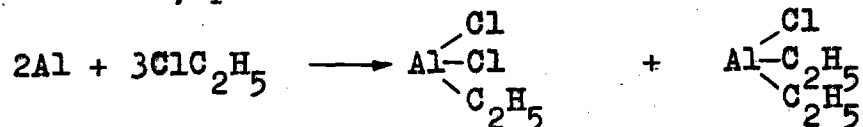


Riesce molto facile trasformare l'etilene nel suo dimero, il butilene, accanto a piccole quantità di (1)-esene e (1)-ottene.

E' sufficiente far passare etilene, a pressione normale, o lievemente superiore, a 180°C-200°C, attraverso l'alluminio-trietile. Così la sintesi del butilene, a partire dall'etilene, è facilmente realizzabile. Più tardi ritornerò ancora su questo argomento.

Le nuove reazioni si limitano ai veri e propri alluminio-trialchili ed all'idruro di alluminio, compresi i composti intermedi che, per addizione di olefine, sono facilmente trasformabili in alluminio trialchili.

Come per il Mg esiste pure per l'Al una formazione di alogeno-alchili misti; essi sono anche molto facilmente ottenibili, p.es. dall'alluminio e cloruro di etile:



Queste sintesi organometalliche però non sono realizzabili nè con il dicloruro di alluminio-etile, nè con il cloruro di alluminio-dietile. In base ad osservazioni precedenti fatte da Hall e Nash, il secondo di questi prodotti ha, ciononostante, l'attitudine di trasformare l'etilene in polimeri olefinici superiori. Ma la reazione ha luogo circa 200 volte più lentamente che non con l'alluminio-trietile, ed in genere ha luogo soltanto perchè il cloruro di alluminio-dietile, contiene normalmente un po' di trialchile.

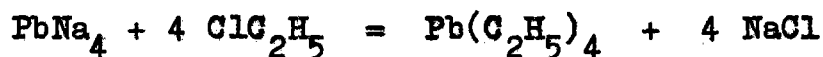
Nel quadro di quanto esposto non resta ancora che rispondere a due questioni :

- 1.) Gli alluminio-alchili sono ottenibili così facilmente da poter profittare dei loro effetti nuovi e sorprendenti ?

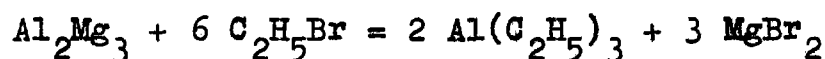
2.) La nuova reazione può trovare un'applicazione pratica per scopi tecnici ?

Questione 1). - Nel corso di questi ultimi anni noi abbiamo lavorato alacremente alla preparazione degli alluminio-alchili e possiamo far presente come oggigiorno questi composti siano ottenibili tanto facilmente quanto il piombo-tetraetile, un prodotto che viene fabbricato su vasta scala industriale.

Il piombotetraetile viene prodotto a partire dal  $PbNa_4$ , un composto di piombo e sodio, e da cloruro di etile:

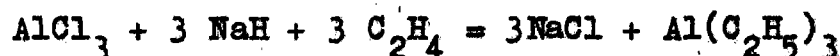


L'alluminio non forma una lega col sodio, ma facilmente col magnesio. La reazione :



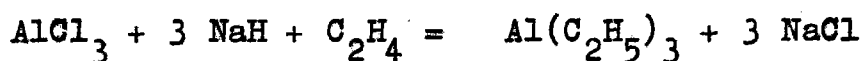
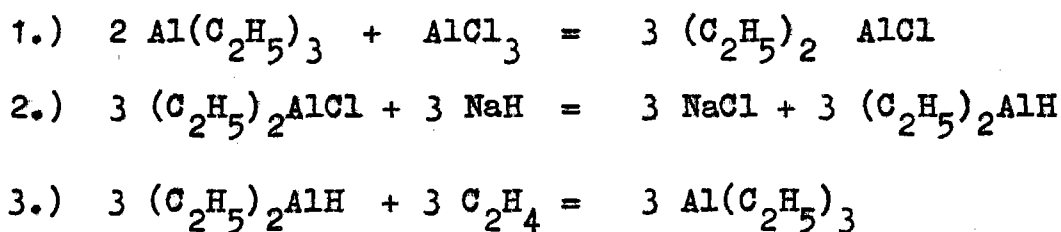
viene ottenuta direttamente, o attraverso facili vie trasversali. Essa costituisce un processo per la preparazione dell'alluminio-trietile.

Io vorrei citare qui ancora due altri processi, messi a punto da noi nel corso di questi ultimi tempi. Il primo corrisponde alla seguente equazione :



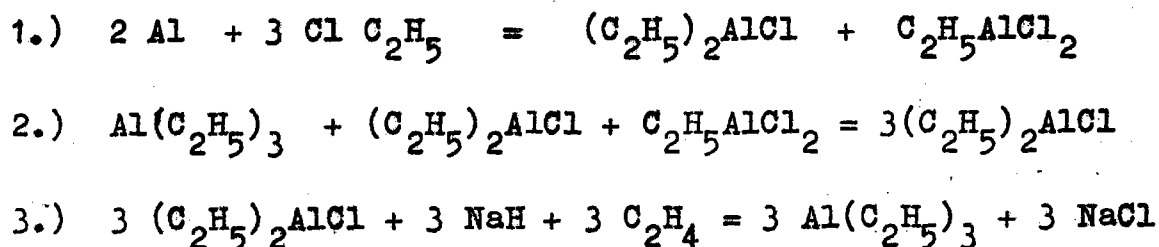
In base a questa formula si dovrebbe trasformare dapprima l' $AlCl_3$  e 3  $NaH$  in  $AlH_3$ , ed aggiungere poi 3 molecole di olefine. Fino ad oggi la prima di queste reazioni è ancora sconosciuta, e per conseguenza tutto il processo ha finora un valore esclusivamente ipotetico.

Però la trasformazione suddetta può essere realizzata attraverso una via indiretta che vi voglio schematizzare nelle reazioni seguenti :



Secondo queste formule si parte da una certa quantità di alluminio-trietile e la si trasforma a mezzo di cloruro di alluminio in cloruro di alluminio-dietile. Quest'ultimo, con idruro di sodio, forma l'idruro di alluminio-dietile, che si trasforma in base alla terza reazione con etilene in tre molecole di alluminio-trietile, cioè partendo da due molecole di alluminio-trietile si arriva a 3 molecole del prodotto. Il ciclo intero di reazione opera con il fattore di maggiorazione 1,5 e ripetendo più volte questo ciclo, la quantità di alluminio-trietile aumenta secondo le potenze 1,5 (questo in teoria, perchè in pratica le condizioni sono meno favorevoli).

Il nostro secondo procedimento utilizza esso pure l'alluminio-trietile come materia ausiliaria, come prodotti che prendono parte alla reazione il "sesquicloruro" di alluminio-etile, l'idruro sodico e l'etilene. In dettaglio la successione delle reazioni è la seguente :

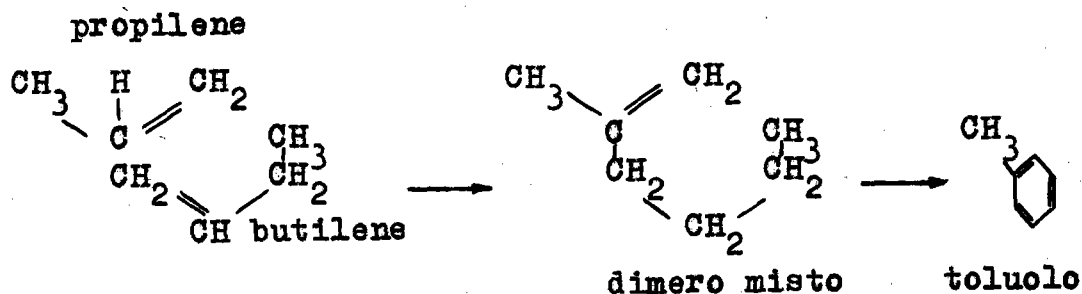


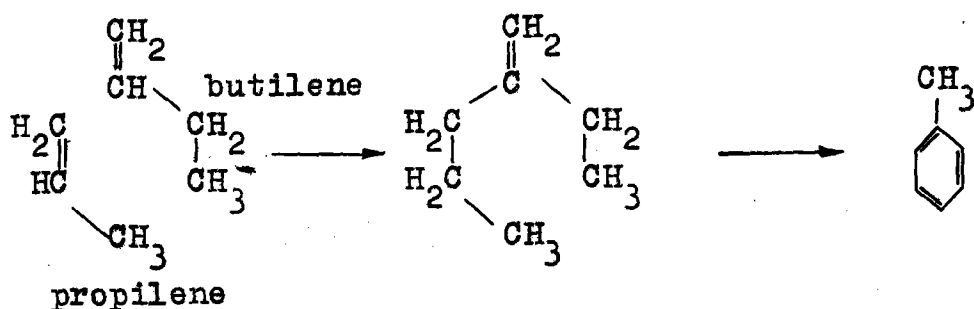
1.) Si scioglie dell'alluminio metallico nel cloruro di etile ottenendo la miscela liquida cloruro di alluminio-dietile e bicloruro di alluminio-etile. Questa miscela è detta anche "sesquicloruro").

- 2.) Si trasforma questa miscela con una molecola di alluminio-trietile in 3 molecole di cloruro di alluminio-dietile.
- 3.) Si sostituisce ora il cloro con l'idrogeno, si aggiunge dell'etilene, ottenendo 3 molecole di alluminio-trietile (fattore di maggiorazione 3, riferito all'alluminio-trietile impiegato nella reazione 2).

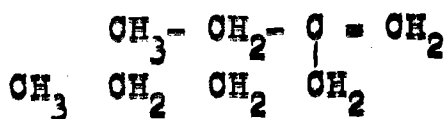
Questione 2). - E' logico che noi si sia studiato, in tutti i loro dettagli, le applicazioni della nuova sintesi. Noi abbiamo considerato queste applicazioni soprattutto nel campo delle valorizzazioni dei gas olefinici di cracking disponibili nel mondo in quantità molto rilevanti. A tale proposito vorrei citare solamente due punti :

- 1.) Il nuovo procedimento apre, fondamentalmente, una nuova via molto semplice dall'etilene al butadiene, poichè è possibile deidrogenare direttamente, anche con ottimo rendimento, l'etilene dimero (alfa-butilene) facilmente ottenibile, in butadiene.
- 2.) Inoltre consideriamo molto promettente la sintesi di determinati composti aromatici sulla base del nuovo processo. Ciò potrà sorprendere al primo momento, ma diviene chiaro ed evidente se noi pensiamo alla facilità con cui gli idrocarburi alifatici, nel campo del C<sub>7</sub> e C<sub>8</sub>, si possono ottenere per dimerizzazione, o per dimerizzazione mista, delle olefine. Questi dimeri, o dimeri misti possono essere trasformati, su catalizzatori contenenti dell'ossido di cromo, a 400-500°, in prodotti aromatici, il che, del resto, è noto da lungo tempo. I due dimeri misti possibili del propilene e butilene danno così, entrambi, il toluolo :

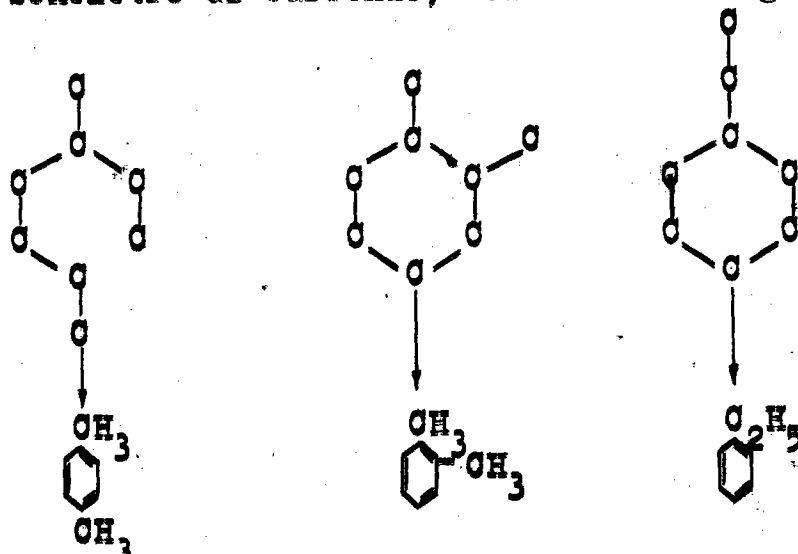




Il butilene dimero dà, l'uno accanto all'altro, il paraxilolo, l'ortoxilolo e l'etilbenzolo. Ci si accorge di ciò subito se si scrive il gruppo dimero :



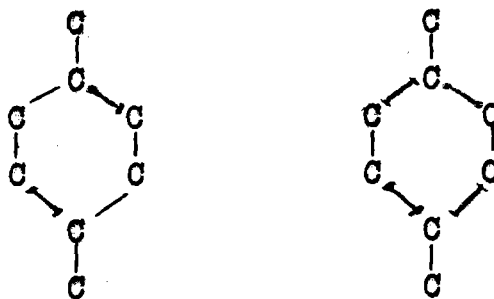
come scheletro di carbonio, nei tre modi seguenti :



Abbiamo ottenute : 55% p-xilolo  
26% o-xilolo  
19% etilbenzolo;

con una perdita di cracking nel corso dell'aromatizzazione soltanto piccola (10% circa). Il p-xilolo è oggi giorno una materia prima molto ricercata per la sintesi dell'acido tereftalico e della fibra sintetica "terilene",

costituita da un superpoliestere dell'acido tereftalico e dell'etilenglicole. Dato che, come ho avuto occasione di dimostrarVi, secondo il nostro procedimento il butilene è ottenibile a partire dall'etilene, e di conseguenza il p-xilolo esso stesso può essere prodotto a partire dall'etilene, il terilene, se lo si desidera, è ottenibile completamente a partire dall'etilene. Tutto questo appare di una logica chiarissima se si osservano i simboli.



I tratti di congiunzione rossi hanno una parte nel corso della sintesi catalitica alluminio-organica, quelli di congiunzione azzurri, invece, nel corso della aromatizzazione. La sintesi dell'acido tereftalico a partire dal butilene passa per 3 stadi, quella a partire dall'etilene per 4 stadi. Il p-xilolo è difficile da separare dalla frazione xilolo del catrame ordinario, perchè vi è contenuto in quantità piccole e il suo isolamento è reso difficile dalla presenza del metaxilolo. Il punto essenziale del nuovo procedimento è dato dal fatto che si ottiene una frazione xilolo di partenza esente da m-xilolo e molto ricca in p-xilolo.

Con questa breve esposizione delle applicazioni della nuova reazione, per risolvere il problema di sintesi di grande attualità, vorrei concludere la mia comunicazione sulla sintesi alluminio-organica.

Questo vasto campo ha potuto essere esaurientemente esaminato e studiato in tutte le direzioni in un lasso di tempo relativamente breve, grazie all'aiuto entusiastico e infaticabile dei miei collaboratori.

All'inizio delle ricerche il Dr. Kans- Georg Gellert ha svolto un lavoro particolarmente importante e decisivo, in seguito hanno lavorato, con molto successo, su problemi parziali, la signorina Dr.ssa Külhorn, il Sig. Dr. Nagel, il Sig. Martin, Dr. Kurt Meyer, Dr. Sauer e Sig. Zosel.

Sono infinitamente grato a tutti loro, per la collaborazione abile e devota.

---

Il Prof. Ziegler ha tenuto, precedentemente sullo stesso argomento due conferenze in Germania, e precisamente :

- il 14 maggio 1952 al Max-Planck Institut für Kohlenforschung, Mülheim (Ruhr) conferenza pubblicata su : Brennstoff Chemie - 25 giugno 1952 pag. 193 sotto il titolo : "Nuovo tipo di trasformazioni catalitiche delle olefine";
- il 19 maggio 1952 alla Riunione Generale della "Gesellschaft Deutscher Chemiker" a Francoforte/Meno, conferenza pubblicata su : "Angewandte Chemie" n° 12-21 giugno 1952 p. 323, sotto il titolo : "Sintesi allumino-organica nel campo degli idrocarburi olefinici".
- Sostanzialmente uguali le 3 conferenze, differiscono per qualche dettaglio, in particolare quella tenuta al Max-Planck-Institut.

### DISCUSSIONE

- Si chiede se la sintesi metallo-organica illustrata può essere applicata anche a composti vinilici in cui vi siano gruppi diversi come COOH, CN, Cl, nella catena ed in particolare gruppi contenenti ossigeno.

Il Prof. Ziegler risponde che in genere la sintesi non è possibile in presenza di gruppi contenenti ossigeno. Per quanto si riferisce al cloro fa presente che questo, attraverso la formazione di cloruro di alluminio, determina una serie di reazioni ben diverse dalla sintesi descritta.

- Si chiede se è possibile avere, da acetilene ed etilene per condensazione, una sintesi che porti direttamente a butadiene.

Il Prof. Ziegler risponde che non è possibile perchè l'acetilene reagisce in modo diverso. Del resto la sintesi di cui ha riferito, del butadiene dall'etilene, consta nella sua seconda parte, deidrogenazione del butilene a butadiene, di un processo ben noto ed industrialmente risolto ed applicato su vasta scala industriale negli S.U.

- Si chiede se la sintesi esposta per gli alluminio-alchili possa verificarsi anche con altri metallo-alchili.

Il Prof. Ziegler risponde di no. La sintesi è caratteristica per l'alluminio e con altri metalli il processo non potrebbe avere carattere catalitico perchè i loro alchilati non sono stabili. Il successo di questa sintesi è dovuto alla grande stabilità, in particolare, dei composti dell'alluminio con due alchili ed un idrogeno :  $AlH(\text{alchile})_2$  (idruri di alluminio-dialchile).



*per prof. Natta*

Prof. Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler, Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 2.

Verfahren zur Polymerisation und Mischpolymerisation von Olefinen.

Durch die Patentanmeldungen Z 3799 IVc/39c, Z 3862 IVc/39c, Z 3882 IVc/39c, Z 3941 IVc/39c und Z 3942 IVc/39c sind Katalysatoren bekannt geworden, mit denen man Äthylen unter außerordentlich milden Bedingungen der Temperatur und des Drucks zu hochwertigem kunststoffartigen Polyäthylen polymerisieren kann. Es wurde jetzt gefunden, daß man mit Katalysatoren gleicher oder ähnlicher Art auch die Homologen des Äthylens in kunststoffartige Polymere umwandeln kann. Dies trifft insbesondere zu für das Propylen, und dies ist sehr überraschend, weil die Umwandlung von reinem Propylen in einen echten Polypropylen-Kunststoff bisher noch niemals in der Literatur beschrieben worden ist. Die polymerisierende Wirkung der Katalysatoren ist jedoch nicht auf das Propylen beschränkt; es können auch dessen Homologe, wie Butylen, Penten, Hexen oder auch Isobutylen, in gleicher Weise polymerisiert werden. Allerdings ist die Polymerisierbarkeit des Isobutylens zu einem kunststoffartigen Isobutylen mit Hilfe von andersartigen Katalysatoren an und für sich bekannt. Im Zuge des erfindungsgemässen Verfahrens ist sie jedoch besonders wertvoll, weil die Polymerisationskatalysatoren ganz allgemein auch in Mischungen von Olefinen wirken und dann zu Mischpolymerisaten führen. Als Komponente für derartige Mischpolymerisate kommt auch das Äthylen in Frage. Es ist somit nach dem erfindungsgemässen Verfahren auch möglich, Mischpolymerisate von Äthylen mit Propylen, Äthylen mit Isobutylen, Äthylen mit n-Butylen herzustellen, ebenso wie natürlich auch Mischpolymerisate von Propylen mit Isobutylen, n-Penten usw.

Die in den Patentanmeldungen Z 3799 IVc/39 c, Z 3862 IVc/39c, Z 3882 IVc/39 c, Z 3941 IVc/39c und Z 3942 IVc/39 c beschriebenen Katalysatoren werden bekanntlich durch Zusammenmischen von gewissen metallorganischen Verbindungen, insbesondere organischen Verbindungen des Aluminiums mit Verbindungen des Ti, Zr, Hf, Th, U, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W hergestellt. Von den vielen in dieser Weise herzustellenden Katalysator-Kombinationen sind die aktivsten diejenigen, die sich aus Titan-tetrachlorid oder allgemein Titan-tetrahalogeniden und den entsprechenden Zirkonverbindungen herstellen lassen. Die aktivsten Katalysatoren für die Äthylen-Polymerisation sind zugleich die wirksamsten für die Polymerisation bzw. Mischpolymerisation der Äthylen-Homologen.

Im ganzen verläuft die Polymerisation der Äthylen-Homologen langsamer und offenbar schwieriger als diejenige des Äthylens. In der Regel empfiehlt es sich, die Äthylen-Homologen in der flüssigen Phase, d.h. in Form der flüssigen Olefine selbst oder ihrer Mischungen miteinander oder mit indifferenten Lösungsmitteln zu verwenden. Das notwendige Temperaturgebiet dabei ist 30-150°, zweckmäßig 60-80°. Auf die Geschwindigkeit des Polymerisationsablaufs und auf das Molekulargewicht der entsprechenden Polymeren bzw. Mischpolymeren ist das anfangs gewählte Mengenverhältnis zwischen Titan- bzw. Zirkonhalogenid und metallorganischer Verbindung von Einfluß. Die aktivsten Katalysatoren werden dann erhalten, wenn man im Fall der Verwendung von Aluminiumtrialkylen das Molverhältnis zwischen Titan- bzw. Zirkonhalogenid und der Aluminiumverbindung zwischen 1 : 1 und etwa 1 : 12 variiert. Dabei führen die an Aluminiumtrialkyl reicheren Mischungen zu Polymerisaten von höherem Molekulargewicht. Geht man bei der Herstellung der Katalysatoren von anderen organischen Aluminiumverbindungen aus als von Aluminiumtrialkyl, so sind diese Mengenverhältnisse etwas andere. Z.B. geht man bei der Verwendung von Diäthylaluminiumchlorid zweckmäßig nicht unter das Verhältnis von 2 Diäthylaluminiumchlorid : 1 Titan-tetrachlorid oder Zirkontetrachlorid herunter. Verwendet man statt der Aluminiumalkyle andere Metallalkylverbindungen, so sind die

Verhältnisse ähnlich, jedoch sind jeweils die besonderen, durch die wechselnde Wertigkeit der betreffenden Metalle bedingten Verhältnisse sinngemäss zu beachten.

Wie schon in den eingangs zitierten Patentanmeldungen dargelegt, ist die Wirkung der aluminium-organischen oder allgemeiner metallorganischen Verbindungen auf die Metallhalogenide in erster Linie als eine Reduktion aufzufassen. Die Polymerisationskatalysatoren sind Verbindungen des Ti, Zr, Hf, Th, U, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W in einer niedrigeren als der höchsten Wertigkeit. Daher können die Polymerisationskatalysatoren ganz generell auch durch Behandlung von Titan-, Zirkon- usw. -Halogenid mit Reduktionsmitteln in Abwesenheit von Sauerstoff unter Ausschluss von Wasser hergestellt werden, z.B. durch Behandlung der genannten Metallverbindungen mit Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallen oder deren Hydriden, auch mit Mischungen oder Legierungen derartiger Metalle. Die Reduktion ist auch mit Komplexverbindungen der genannten Metallhydride mit Aluminiumhydrid, Borhydrid, Boralkylen oder -arylen sowie Alkyl- oder Arylborsäureestern möglich. Jedoch ist die Herstellung der Polymerisationskatalysatoren unter Verwendung von organischen Verbindungen des Aluminiums in der Regel vorzuziehen, weil sie besonders einfach zu bewerkstelligen ist und ausserordentlich glatt verläuft.

### Beispiele

#### Beispiel 1

*zugproh. 2*  
In eine Lösung von <sup>0,05 moli</sup> 5,7 g Aluminiumtriäthyl in 250 ccm Fischer-Tropsch-Dieselöl, das zweckmässig vorher durch Hydrierung von den ungesättigten Bestandteilen befreit und anschließend über Natrium destilliert worden ist, läßt man in einer Stickstoffatmosphäre unter Rühren <sup>0,025 moli</sup> 4,75 g Titan-tetrachlorid einlaufen und rührt eine Stunde bei Zimmertemperatur. Es bildet sich eine Suspension eines festen braun-schwarz gefärbten Stoffes in dem Dieselöl. Man überführt diese Suspension des so hergestellten Katalysators in einen mit Stickstoff gefüllten 5 ltr.-Rührautoklaven, in dem sich bereits 1 ltr. des gleichen Dieselöls befindet und preßt 600 g gut

getrocknetes und luftfreies Propylen auf. Man steigert die Temperatur unter Rühren bis auf  $70^{\circ}$ , wobei sich zunächst ein Druck von maximal 21 Atm. ausbildet. Der Druck fällt im Verlauf von 72 Stunden auf 11 Atm. ab. Man läßt das noch nicht umgesetzte Propylen aus dem noch warmen Autoklaven ab und gewinnt 225 g Propylen zurück. Nach dem Öffnen findet man im Autoklaven eine breiige Suspension eines festen Propylen-Polymerisats in dem Dieselöl, die durch Anteile des Katalysators noch dunkel gefärbt ist. Man saugt das Propylen vom Lösungsmittel ab, wäscht mit Aceton das Dieselöl heraus und erwärmt unter Rühren das Polymere mit methanolischer Salzsäure. Dabei wird es farblos. Man saugt wiederum ab, wäscht zunächst mit Wasser die Salzsäure heraus, darauf mit Aceton die Feuchtigkeit und trocknet. Aus der Dieselölmutterlauge des Autoklaveninhalts kann man durch Zugabe von Aceton noch gewisse Anteile des Propylenpolymeren ausfällen. Sie werden in gleicher Weise aufgearbeitet. Man erhält insgesamt 338 g Polypropylen. Das erhaltene körnige feste Polypropylen läßt sich bei  $140^{\circ}$  zu biegsamen, in dünner Schicht durchsichtigen, in dicker Schicht opak durchscheinenden Folien verpressen.

Der neue Kunststoff ist durch ein sehr charakteristisches Infrarot-Spektrum ausgezeichnet, das als Anlage 1 dieser Anmeldung beiliegt.

25 Beispiel 2 (*α-Butylene*)

Man verfährt gemäss Beispiel 1, ersetzt aber das Propylen durch eine gleiche Menge alpha-Butylen oder einer an alpha-Butylen reichen  $C_4$ -Kohlenwasserstoff-Fraktion. Das zu erhaltende Poly-n-Butylen ist äußerlich dem Poly-Propylen ähnlich, jedoch etwas weicher.

Beispiel 3: *Cop. Ethylen-propylene.*

Man verfährt zunächst gemäss Beispiel 1, hält jedoch durch Verbindung des Autoklaven mit einem Druck-Äthylen-Vorratsbehälter und vorsichtige Regulierung des Ventils zusätzlich in dem Autoklaven einen Äthylen-Partialdruck von 1-3

Atm. aufrecht. Man kontrolliert zweckmässig die Zusammensetzung der flüssigen Phase durch Entnahme kleiner Proben und Gasanalyse. Es soll sich in der Flüssigkeit Äthylen in einer Menge von zweckmäßig einigen Prozenten des Propylens befinden, da das Äthylen rascher polymerisiert als das Propylen. Auch bei diesen Versuch wird ein festes Polymeres erhalten, das sich zu Folien verpressen läßt, deren Eigenschaften etwa zwischen denen des Polyäthylens und des Polypropylens liegen.

Beispiel 4 *Cop. Propylene-Äthylene*

10 50 ccm Dieselöl, 3,5 g Diäthyl-aluminium-monochlorid und 0,44 g Titan-tetrachlorid dienen in diesem Fall als Katalysator. Der Katalysator wird unter Stickstoff in 2 1/2 ltr. Dieselöl gelöst; alsdann leitet man eine gut getrocknete und von Sauerstoff befreite Mischung von 12 Vol.-% Propylen und  
15 88 Vol.-% Äthylen gasförmig bei Atmosphärendruck ein. Man erwärmt auf etwa 70° und steigert im Verlauf von 8 Stunden die Temperatur allmählich bis auf 90°. Es scheidet sich ein unlösliches Polymeres fein-pulverig ab, wodurch der Inhalt des Rührgefässes allmählich dicker wird. Nach 8 Stunden Reaktionszeit wurde der Versuch abgebrochen, und es wurden nach dem  
20 Abfiltrieren 168 g eines festen, farblosen Kunststoffes erhalten, der im wesentlichen zwar die Eigenschaften des Polyäthylens zeigte, in dem jedoch unzweifelhaft auch Propylen mit einpolymerisiert war, wie sich aus dem I.R.-Spektrum erkennen ließ. In Anlage 2 sind die Absorption eines in gleicher Weise aus Äthylen allein gewonnenen Polymeren und diejenige des Mischpolymerisats gemäß diesem Beispiel in dem Bereich 1382  
25 cm<sup>-1</sup> nebeneinander abgebildet. An der angekreuzten Stelle besitzt das Mischpolymerisat eine Absorptionsbande mehr, die für die Methylverzweigung charakteristisch ist. Diese Absorptionsbande findet sich auch in dem Hochdruck-Polyäthylen, das nachgewiesenermaßen einen gewissen Verzweigungsgrad aufweist. Die gleiche Folgerung, daß sich bei Gegenwart von Polyäthylen ein Mischpolymerisat herausbildet, kann man auch aus einer  
30 sorgfältigen Stoffbilanz ziehen, wenn man die aus dem Reaktionsgefäß austretenden Gase durch Tiefkühlung wiedergewinnt. Man stellt dann leicht fest, daß in dem Polymerisat etwa 10  
35 % Propylen einpolymerisiert sein müssen.

Beispiel 5 *Op. Ethylen-Vinylcyclohexen (?)*

Man verfährt zunächst wie in Beispiel 4 angegeben, ver-  
setzt jedoch die Mischung von Dieselöl und Katalysator mit  
250 ccm 1-Vinylcyclohexen-(4) (Produkt der thermischen Dimeri-  
5 sation von Butadien). Darauf leitet man reines Äthylen ein.  
Der Versuch verläuft äußerlich ähnlich wie eine Herstellung  
von Polyäthylen gemäß Patentanmeldung Z 3941 IVc/39c, jedoch  
10 erfolgt die Äthylenaufnahme merklich langsamer. Nach 9 Stun-  
den Versuchsdauer hatten sich 120 g eines Polymeren gebildet,  
das äußerlich wie Polyäthylen aussah, in das jedoch nach dem  
Ergebnis der I.R.-Analyse ein zunächst nicht genau anzugeben-  
der Anteil Vinylcyclohexen einpolymerisiert war. Dies läßt  
15 sich daran erkennen, daß eine aus dem Polymeren gepreßte  
Folie von 120-140  $\mu$  Schichtdicke eine I.R.-Absorptionsbande  
bei 658  $\text{cm}^{-1}$  zeigt, die sich im I.R.-Spektrum der aus reinem  
Äthylen analog zu gewinnenden Polymeren nicht vorfindet. Die-  
se Bande ist für die Doppelbindung im Cyclohexen-Ring charak-  
teristisch. Daß es sich bei dieser I.R.-Absorption nicht aber  
20 um die Wirkung eines Restanteils gelösten Vinylcyclohexens  
handelt, kann man daraus ersehen, daß die I.R.-Aufnahme dem  
Polymerisats die sehr charakteristischen Banden der Vinyl-  
gruppe nicht aufweist. Es liegt somit ein echtes Mischpoly-  
merisat von offenbar viel Äthylen mit wenig Vinylcyclohexen  
vor. Das Mischpolymere zeigt gegenüber dem reinen, analog  
25 hergestellten Polyäthylen eine deutlich verstärkte Festigkeit  
und höhere Erweichungstemperatur. Möglicherweise ist es in  
einem schwachen Ausmaß über Brücken vernetzt, die durch die  
ungesättigten Cyclohexen-Seitenketten vermittelt werden.

In den hier angeführten Beispielen sind in erster Linie  
30 Katalysatoren aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumtriäthyl  
bzw. Diäthylaluminiumchlorid angewandt worden. Ganz ähnliche  
Ergebnisse lassen sich erhalten mit z.B. Aluminiumtrioctyl,  
Dipropylaluminiumfluorid, Aluminiumtriisobutyl, Aluminiumdi-  
isobutylhydrid, Äthoxydiäthylaluminium, Natrium-aluminiumte-  
35 traäthyl, Lithiumaluminiumdiisobutyldihydrid. Ebenso werden  
ähnliche Katalysatoren aus Zirkontetrachlorid und den eben  
genannten Verbindungen erhalten. Zweckmäßig nimmt man dabei  
die Katalysatorherstellung in einer Kugelmühle vor, da das  
Zirkontetrachlorid ein in Kohlenwasserstoffen schwerlöslicher

fester Stoff ist, der sich an der Oberfläche bei der Reaktion mit den Aluminiumverbindungen mit einer undurchdringlichen Kruste der schwerlöslichen katalytisch wirkenden Stoffe überzieht, die durch Vermahlen in der Kugelmühle immer wieder freigelegt werden müssen.

#### Beispiel 6

In einer kleinen, für das Arbeiten unter Stickstoff eingerichteten Kugelmühle oder besser Schwingkugelmühle von 150 ccm Inhalt wurden 30 ccm luftfreies und über Natrium destilliertes, durch Hydrierung völlig abgesättigtes Fischer-Tropsch-Dieselöl, 17,1 g Aluminiumtriäthyl und 11,7 g Zirkontetrachlorid zusammengebracht und 24 Stunden lang intensiv vermahlen. Es entstand eine dicke schwarze Suspension, die mit 1 Liter des gleichen Dieselöls vermischt und unter Stickstoff in einen 5-Liter-Rührautoklaven eingefüllt wurde. Alsdann preßte man bei Raumtemperatur 590 g Propylen auf, setzte das Rührwerk in Gang und erhitze auf 80°. Im Verlaufe von 50 Stunden fiel der Druck von anfänglich 23 Atm. auf 14,2 Atm. ab. Die Reaktion, die noch nicht ganz zu Ende war, wurde jetzt abgebrochen. Man ließ erkalten und entspannte das überschüssige Propylen. Es wurden 190 g Propylen zurückerhalten. Der Autoklaveninhalt war ein dicker schwarzer Brei, der nach Zusatz von Aceton und Absaugen an der Luft farblos wurde. Die Reste des Katalysators wurden durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure extrahiert. Nach erneutem Auswaschen mit Aceton und Trocknen erhielt man 400 g eines weißen, flockigen Polypropylens, das sich gut zu Folien verpressen und auf der Walze zu einem Fell verarbeiten ließ.

#### Beispiel 7:

Es wurde zunächst eine Katalysatormischung aus 250 ccm Dieselöl, 17,1 g Aluminiumtriäthyl und 4,75 g Titan-tetrachlorid hergestellt und diese dann zusammen mit 1390 g Isobutylen

*0,15 mol  
apparat 6*

*0,025 mol*

*8g/h*

*23g/g Al(St)<sub>3</sub>*

in einen mit Stickstoff gefüllten 5-Liter-Rührauto-  
klav eingefüllt. Es wurde dann auf 40° erwärmt und der  
jetzt 5 Atm. betragende Druck um zusätzlich 4 Atm. Äthy-  
len erhöht. Die Äthylenabsorption beginnt sofort unter  
5 spontaner Temperatursteigerung auf 55°. Man hält einen  
Äthylenpartialdruck von 4 Atm. aufrecht. Nach insgesamt  
6 Stunden waren 143 g Äthylen aufgenommen. Das Ventil  
zum Äthylenvorrat wurde jetzt geschlossen und solange  
nachgerührt, bis der Druck nur noch 5 Atm. betrug. Dann  
10 ließ man abkühlen und entspannte das überschüssige Isobuty-  
len. Im Autoklav verblieb ein zunächst noch schwarz ge-  
färbter Brei, der mit Aceton versetzt, abgesaugt und gründ-  
lich gewaschen wurde. Die weitere Verarbeitung erfolgte  
gemäß Beispiel 6. Man erhielt schließlich 216 g Polymere,  
15 d.h. es mussten ca. 60 g Isobutylene in das Polymere mitein-  
polymerisiert sein; wie die Infrarotaufnahme des Mischpoly-  
merisats zeigt, die von der eines reinen Polyäthylens stark  
verschieden ist.

#### Beispiel 8

20 17,5 g Natriumhydrid-Bortriäthyl in 200 ccm Toluol  
(hergestellt durch Erwärmen von Natriumhydrid mit Bortriäthyl  
in Toluol bis zur Lösung des Natriumhydrids) und 7,5 g *liquido* 0,04 mol/l  
Titan-tetrachlorid wurden unter Stickstoff in einem Rührauto-  
klaven vermischt. Dann wurden 500 g Propylen aufgepreßt,  
25 auf 70-80° erwärmt und gerührt. Der Druck fiel innerhalb  
von 30 Stunden von 20 Atm. auf 11 Atm. ab. Man arbei-  
tet dann nach Beispiel 6 auf. Das Ergebnis ist ähnlich. 9

#### Beispiel 9

30 Analog Beispiel 6 werden 23 g Magnesium-Aluminium-Le-  
gierung der Zusammensetzung  $Mg_3Al_2$  (grob zerstoßen) in  
100 ccm Hexan mit 8,8 g Titan-tetrachlorid 36 Stunden lang  
intensiv vermahlen. Nach dieser Zeit lässt sich in Proben der  
geklärten Lösung kein  $TiCl_4$  mehr nachweisen. Die erhaltene  
grau-schwarze Katalysator-Suspension wurde gemäß Beispiel 6  
35 mit Propylen weiterbehandelt. Aus 790 g Propylen wurden ne-



ben 130 g unveränderten Propylen 660 g eines kunststoff-  
artigen Polypropylens erhalten, das den nach Bei-  
spiel 1 oder 6 erhältlichen Polymeren ähnlich ist.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen mit mehr als zwei Kohlenstoffatomen für sich, in Mischung miteinander und/oder in Mischung mit Äthylen, dadurch gekennzeichnet, daß als Polymerisationserreger Stoffe benutzt werden, die aus Halogeniden der Art  $MeX_n$ , worin Me ein Metall aus der Gruppe Ti, Zr, Hf, Th, U, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, In, Sn, Pb, Bi, Po, At, Rn, vorzugsweise Ti oder Zr und n die Wertigkeit des Metalls bedeuten soll, durch Reduktion in Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser hergestellt werden.

*negle es. nur  
in neue Luft*

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel organische Aluminiumverbindungen der allgemeinen Form  $R_1R_2AlR_3$  benutzt werden, worin  $R_1$  und  $R_2$  gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste bedeuten,  $R_3$  gleichfalls ein Kohlenwasserstoffrest, Wasserstoff, Halogen oder eine Alkoxygruppe sein kann.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Reduktionsmittel metallorganische Komplexverbindungen der Form  $A[AlR_2XY]$  verwendet, worin A ein Alkalimetall, R zwei gleiche oder verschiedene Kohlenwasserstoffreste, X und Y jedes für sich ebenfalls einen Kohlenwasserstoffrest oder Wasserstoff bedeuten sollen.

Teste consegnate dal prof Ziegler  
a M. Müller il 18 dic 54 Gell

30.4.1957

M  
Herrn Prof. Dr. Karl ZIEGLER  
MAX PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG  
M Ü L H E I M (Ruhr)  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Rif. n. 947/rl

Lieber Herr Ziegler,

Ich bedauere es lebhaft, dass es mir nicht möglich war, Sie während Ihres Aufenthaltes in Mailand zu sehen und bei Ihrem Besuch auf der hiesigen Mustermesse zu begleiten. Ich hoffe jedoch, dass sich bald eine andere Gelegenheit ergeben wird, Sie in Mailand oder Mülheim zu treffen.

In der Anlage übersende ich Ihnen die Kopie eines Briefes, den ich an das "Journal of the American Chemical Society" übersandt habe.

Mit vielen Grüßen

Ihr

Giulio Natta

Beil/

11. Oktober 1955

391  
A. Vanni

Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler  
Max Plank-Institut für Kohlenforschung  
Mülheim (Ruhr)  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Lieber Herr Ziegler,

Die Druckfahnen Ihres Artikels fuer die Zeitschrift "La Chimica e l'Industria", die Ihnen Prof. Pino am 17. September in meiner Abwesenheit per Luftpost zugesandt hatte, waren erst am Mittwoch, den 5. Oktober in Mailand angekommen. Sogleich nach ihrer Ankunft habe ich an die Redaktion der Zeitschrift telephonierte, doch war das Heft leider schon gedruckt, sodass die Korrekturen nicht mehr ausgeführt werden konnten.

Es scheint mir, dass der grösste Teil der Korrekturen Herrn Dr. von Kreislers - zumindest jene rein sprachlicher Natur - auch weggelassen werden können, und auch die anderen erscheinen nicht unbedingt erforderlich, da diese den Sinn der Sätze nicht ändern.

Falls Sie es jedoch fuer notwendig halten sollten, die Korrekturen ausführen zu lassen, ist die Redaktion der "La Chimica e l'Industria" bereit, im nächsten Heft ein "errata corrige" zu drucken, des Inhalts, dass die Korrekturen der Autoren infolge einer Verzögerung durch die Post in der Veröffentlichung nicht ausgeführt werden konnten und dass diese nunmehr angegeben werden.

Es kann Sie vielleicht interessieren dass unsere Arbeiten die zum Teil auf dem Gebiet der Polymerisation fortgesetzt werden, unvorhergesehene Resultate erbrachten, insbesondere auf dem Gebiet der Polymeren die wir "Syndiotaktisch" nennen? Diese enthalten ebenfalls tertiäre Kohlenstoffatome und besitzen eine sehr hohe Regularität in der Struktur infolge des Vorliegens langer Folgen von Kohlenstoffatomen die alternierend Rechts- und Linkskonfigurationen besitzen. Die Gründe, die zu den verschiedenen Konfigurationstypen der Ketten führen, erscheinen noch nicht vollständig geklärt.

Viele herzliche Grüsse an Sie und Ihre Gattin

(G. Natta)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

② MULHEIM (RUHR), den 30.9.1955.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

(473)

*1. Vorname*

Herrn  
Prof. G. Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico  
Mailand  
Piazza Leonardo da Vinci 32

Lieber Herr Natta!

Herr Pino sandte mir in Ihrem Auftrag die Korrektur des von Ihnen liebenswürdigerweise ins Italienische übersetzten Manuskriptes. Ich danke Ihnen und Herrn Dr. Pino sehr herzlich für Ihre Bemühungen. Herr Dr. v. Kreisler hat die beiden Texte nochmals vergleichen lassen und darauf einige wenige, unbedeutende Korrekturen vorgeschlagen, die auf dem Korrekturbogen eingetragen sind.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

MOLHEIM (RUHR), den 29.9.1955.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Firma  
Montecatini  
z. Hd. v. Herrn Dr. Ing. G. Ballabio  
Settore Idrocarburi e Derivati  
Direzione  
Mailand (134)  
Via F. Turati 18



Sehr geehrter Herr Dr. Ballabio!

Ich danke Ihnen bestens für Ihren Brief vom 12.9.1955. Ihre Anfrage, ob das Aluminiumtriisobutyl in seinem jetzigen Zustand der beste Katalysator für die Herstellung von Polyäthylen sei, kann ich nicht unmittelbar beantworten, da sie gar nicht richtig gestellt ist.

Das Aluminiumtriisobutyl hat bei uns dadurch besondere Bedeutung gewonnen, dass wir es nach dem neuen Verfahren aus Aluminium, Wasserstoff und Olefinen zuerst und besonders leicht in grösseren Mengen herstellen konnten. Da es ausserdem möglich ist, durch Zusammenerhitzen von anderen Olefinen mit Aluminiumtriisobutyl beliebige andere Aluminiumtrialkyle zu machen, wobei das Isobutyl wieder frei wird, so war es für uns gleich der Schlüssel zur Eröffnung weiterer Gebiete der aluminiumorganischen Chemie.

Später haben wir gefunden, dass man nach einem etwas modifizierten Verfahren auch beliebige andere Aluminiumtrialkyle in ähnlicher Weise herstellen kann, z. B. Aluminiumtriäthyl aus Aluminium, Äthylen und Wasserstoff. Das Wesen dieser neuen Modifikation können Sie aus dem beiliegenden Sonderdruck entnehmen.

Allen diesen Methoden zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen ist eines gemeinsam, nämlich dass man zu Beginn eine gewisse Menge des gewünschten Reaktionsproduktes schon haben muss. Wenn man daher die neue Methode der Herstellung von Aluminiumalkylen irgendwo einführen will, dann muss man zunächst eine gewisse Menge eines solchen Aluminiumalkyls haben. Soweit ich die Verabredung zwischen Herrn Ing. Giustiniani und mir verstanden habe, sollte in Ihren Betrieben zunächst einmal überhaupt die neue Methode zur Herstellung der Aluminiumtrialkyle eingeführt werden. Sie wollten mit dem am besten funktionierenden Triisobutyl anfangen. Die Ihnen übergebene Menge Aluminiumtriisobutyl sollte Ihnen diesen Anfang gemäss unserem Verfahren erleichtern. Davon ausgehend könnten Sie dann leicht weiter zur Herstellung von anderen Aluminiumalkylen übergehen.

Sie sehen hieraus, dass meiner Meinung nach die Frage, ob aus Aluminiumtriisobutyl die besten Katalysatoren zu machen seien, gar nicht zur Diskussion stand. Selbstverständlich können Sie aus Aluminiumtriisobutyl ausgezeichnete Polymerisationskatalysatoren machen, und besonders vielversprechend scheinen die Katalysatoren zu sein, die durch Vermischen von

Diisobutylaluminiumchlorid mit Titan-tetrachlorid entstehen. Das Diisobutylaluminiumchlorid kann leicht aus dem Aluminium-triisobutyl und Aluminiumchlorid erhalten werden. Die Frage aber, ob die Eigenschaften des erhaltenen Polyäthylens als Kunststoff durch den Übergang von Aluminiumtriäthyl zum Aluminiumtriisobutyl etc. besonders günstig beeinflusst werden, kann ich Ihnen weder positiv noch negativ beantworten. Ich weiss nur, dass eine Reihe meiner amerikanischen Lizenznehmer von vornherein mit dem Aluminiumtriisobutyl angefangen hatten, und daß Sie mit den so hergestellten Katalysatoren ausgezeichnete Erfolge hatten.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

Anlage



Max-Planck-Institut  
fuer Kohlenforschung

Muelheim-Ruhr, 29.9.55

Soc. Montecatini  
All'attenzione del  
sig. dr. ing. G. Ballabio  
Settore Idrocarburi  
Milano

Egregio Signor Dr. Ballabio,

La ringrazio molto per la Sua lettera del 12.9.55. Alla Sua domanda se l'alluminotriisobutile allo stato attuale sia il migliore catalizzatore per la produzione di polietilene, non posso dare una risposta diretta perchè non è formulata giustamente.

L'alluminotriisobutile ha acquistato per noi una speciale importanza per il fatto che in primo luogo con il nuovo procedimento noi lo potevamo produrre da alluminio, idrogeno e olefine, e con particolare facilità in quantitativi maggiori. Poichè inoltre è possibile, riscaldando altre olefine insieme con l'alluminotriisobutile, fare qualsiasi altri alluminotriialchili, mentre l'isobutilene diventa nuovamente libero, esse è stato per noi anche la chiave per aprire vasti campi della chimica alluminio-organica.

Successivamente abbiamo trovato che con un procedimento un po' modificato si possono produrre in modo simile anche qualsivoglia altri alluminotriialchili, come ad es. il trietile di alluminio da alluminio, etilene e idrogeno. Lei potrà rilevare la natura di questa nuova modifica dall'estratto allegato.

Tutti questi metodi per la produzione di alluminotriialchili hanno una cosa in comune, e cioè che all'inizio si deve già poter disporre di una certa quantità del prodotto di reazione desiderato. Pertanto, volendo introdurre in qualche luogo il nuovo metodo di produzione di alluminotriialchili, si deve per prima cosa avere una certa quantità di un tale alluminotriialchile. Per quanto io abbia capito l'accordo fra il sig. ing. Giustiniani e me, nei Suoi impianti si doveva per intanto introdurre in genere il nuovo metodo per la produzione degli alluminotriialchili. Lei voleva incominciare col triisobutile che funziona nel modo migliore. Il quantitativo consegnatoLe di alluminotriisobutile doveva facilitare questo inizio con il nostro procedimento. Partendo da qui, Lei potrebbe poi passare facilmente alla produzione di altri alluminotriialchili.

Da quanto sopra Lei vedrà che secondo il mio parere era fuori discussione la questione se dall'alluminotriisobutile si possano fare i catalizzatori migliori. Naturalmente dall'alluminotriisobutile Lei può fare eccellenti catalizzatori di polimerizzazione, e particolarmente promettenti sembrano essere quei catalizzatori che provengono dal mescolamento di cloruro di diisobutilalluminio con tetracloruro di titanio. Il cloruro di diisobutilalluminio può essere ottenuto facilmente dall'alluminotriisobutile e cloruro di alluminio. Ma alla domanda se le proprietà del polietilene ottenute come materia plastica vengono influenzate in modo particolarmente favorevole col passaggio dall'alluminotrietile all'alluminotriisobutile ecc., non posso rispondere nè positivamente nè negativamente. Io so soltanto che diversi miei licenziatari americani nel principio hanno incominciato coll'alluminotriisobutile e che essi hanno avuto eccellenti successi con i catalizzatori così prodotti.

Con i migliori saluti,

dev.mo Suo

(Prof.Dr.K.Ziegler)

ubw/trad.  
4.10.55

287  
17 September 1955  
Ziegler

Herrn Prof. Dr. K. Ziegler  
Max-Planck - Institut fuer  
Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm Platz 1  
Muelheim (Ruhr)

Sehr geehrter Herr Ziegler,

Im Auftrag der Redaktion der Zeitschrift "La Chimica e l'Industria" sende ich Ihnen anbei zur Durchsicht die Druckfahnen Ihrer Arbeit, die vereinbarungsgemäss in die italienische Sprache uebersetzt worden ist. Ich möchte Sie bitten die korrigierten Fahnen alsbald zurücksenden zu wollen, da die Veröffentlichung der Arbeit im Oktoberheft der genannten Zeitschrift vorgesehen ist.

Mit besten Grüssen

p. Prof. G. Natta

P.S. Ich moechte Sie bitten die Zahl der gewünschten Sendedrucke auf der Druckfahnen zu vermerken.

Anlage: Druckfahnen und Manuskripte

## POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE E NE ALTRE OLEFINE

Prof. Dr. Karl Högler, Dr. E. Holzkamp, Dr. H. Breil e Dr. H. Martin (\*).

Max Planck - Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

El nostre nuove tipo di polimerizzazione dell'etilene, sul quale sono apparse già molte notizie preliminari (1) più e meno attendibili nella letteratura tedesca ed internazionale non richiede l'applicazione di pressioni superiori ad una atmosfera <sup>mer</sup> può essere effettuato anche a pressioni totali e parziali inferiori all'atmosfera.

Essa è stata scoperta durante prove eseguite con lo scopo di trovare delle sostanze che, aggiunte all'alluminio trietile, svolgano un'azione simile a quella del nichel. Come è noto, il nichel catalizza la cosiddetta "reazione di spostamento".



che è diventata importante per lo sviluppo della polimerizzazione "guidata" dell'etilene ed  $\alpha$ -olefine superiori. In tale reazione, dopo formazione di un alluminio alchile superiore da alluminio-trietile ed etilene, si libera da quest'ultimo la catena alchilica sotto forma di olefine per azione dell'etilene in presenza di nichel (2).

Esaminando sistematicamente il comportamento dei diversi elementi del sistema periodico, per trovare degli "analoghi del nichel" per quanto riguarda questa reazione, i tre primi degli Al. sono

(\*) I miei collaboratori sono indicati nell'ordine della loro collaborazione al lavoro.

(1) *cf. z. B. Kschy. Chem. u. Technik* 1955, 41, 127; *Chemie-Ing.-Techn.* 27, 230 (1955); *Chem.Engng. News* 33, 2152 (1955); *Ind. Engng. Chem.* 47, *Incs. Aprile*, 11 A (1955); *Rubber u. Plastics Age* 36, 30 (1955).

(2) *Brennstoffchem.* 35, 321 (1954)

sopramentionati troveremo delle combinazioni, che esercitano una funzione catalitica spiccatissima sulla polimerizzazione dell'etilene.

In seguito ad una suddivisione del lavoro, resasi necessaria dopo queste osservazioni, H. Martin ha allora trovate e sviluppato il "processo a pressione normale" specialmente per quanto riguarda la possibilità di influire sul peso molecolare medio. I primi prodotti ottenuti avevano un peso molecolare di 100.000 ("determinato" viscosimetricamente) e non si lasciavano lavorare così facilmente come il polietilene preparato mediante il processo ad alta pressione. Si è poi osservato durante un esame approfondito che è possibile influire molto fortemente sul peso molecolare, senza alterare sostanzialmente la velocità del processo (resa/volume tempo), modificando relativamente poco il modo di preparazione e la composizione del catalizzatore. Il procedimento copre così in modo assai regolare il campo dei pesi molecolari da 20.000 circa a 3.000.000 circa. Il nuovo polietilene possiede un alto grado di cristallinità (3) ed è, a quanto pare, praticamente del tutto lineare (nelle spettrali infrarosse non si trovano gruppi metilici). I tipi di polimero con peso molecolare da circa 100.000 a 300.000 assomigliano nelle loro proprietà alle superpoliamidi, quelli col più alto peso molecolare invece al Teflon, specialmente per quanto riguarda il modo di lavorazione e di foggatura (naturalmente differiscono nella combustibilità). Il fatto che certi tipi del nostro polimero risultano stirabili e forniscono ottime fibre simili a quelle delle superpoliamidi, era già stato da noi osservato nei primi dieci giorni in cui si occupammo del nostro polietilene.

Per quanto riguarda la teoria del processo di polimerizzazione è da osservare, che si possono escludere, con ogni probabilità,

---

(3) Per le ricerche roentgenografiche dei nostri preparati, ringraziamo molto il Prof. Natta, Milano

*meccanismi a catena in di tipo radicalico che di tipo cationico.*  
~~sia una catena radicalica che un meccanismo cationico a catena.~~

Probabilmente si tratta di un meccanismo anionico, eventualmente del tipo di una molto rapida sintesi metallorganica a stadi successivi. Non si può escludere però che la polimerizzazione non corrisponda a nessuna dei tre schemi usuali.

Già all'inizio delle nostre ricerche avevamo potuto dimostrare che risulta possibile la copolimerizzazione fra l'etilene e le  $\alpha$ -olefine.

La polimerizzazione di un'  $\alpha$ -olefina pura non riuscì in una prima prova orientativa. Ciò non significava molto, poiché avevamo lavorato in condizioni simili a quelle impiegate per l'etilene, mentre era possibile ammettere che fra l'etilene e le  $\alpha$ -olefine esistessero certe differenze di comportamento. Per un sistematico lavoro sulla polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine,

ci sembrò opportuno un cambiamento della tecnica operativa per la quale dovevamo dapprima attressarci. Perciò rinandammo le ricerche sulle  $\alpha$ -olefine nell'interesse di un più rapido sviluppo del processo del polietilene a pressione normale. Dopo esserci procurati delle apparecchiature adatte e con l'impiego di condizioni alquanto diverse, noi trovammo successivamente che anche le pure  $\alpha$ -olefine, possono essere polimerizzate mediante i nostri catalizzatori senza particolari difficoltà.

Noi avevamo fatto conoscere per tempo il nostro procedimento per il polietilene a un nostro licenziatario, e circa due mesi e mezzo dopo G.Natta, in collaborazione con tale licenziatario, ha iniziato delle ricerche sull'azione dei nostri catalizzatori per il polietilene sulle  $\alpha$ -olefine, ed ha, in seguito, nel corso di alcuni mesi, rapidamente sviluppato la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine. G.Natta in questi ultimi tempi ha ripetutamente riferite sopra i suoi lavori (4), ed ha reso noto che è rin-

(4) J. Amer. Chem. Soc. 77, 1708 (1955). J. Polymer Sci. 16, 143 (1955)  
Atti Accad. naz. Lincei, Mem. (VIII). 4, II ser. - 19; 61; 73  
(1955). Proc. 4<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Section IV/s  
Preprint 13.

scite di individuare, nelle poli- $\alpha$ -olefine, due diversi tipi di polimeri, dei quali l'uno è confermato secondo un principio storico di uniformità ed è caratterizzato da eccezionali ed inaspettate proprietà. I suoi sforzi furono diretti nel senso di condurre la polimerizzazione in modo tale da ottenere la maggiore quantità possibile di questi nuovi interessanti prodotti.

G.Natta ha avuto la particolare cortesia di chiamare gli agenti di polimerizzazione inizialmente usati "catalizzatori-Ziegler" (5) indicando così lealmente il punto di partenza del suo lavoro. Egli ha infine modificato questi "catalizzatori Ziegler" in base al sopra indicato punto di vista.

Secondo comunicazioni private di G.Natta, il nuovo tipo di polimerizzazione è possibile anche con catalizzatori di diversa natura. Questi catalizzatori di altre tipi erano, secondo recenti informazioni dalla stessa fonte, meno bene utilizzabili di quegli altri sistemi catalitici i cui primi esemplari scoperti avevano dato le spunte a queste ricerche.

Nei desideriamo, d'accordo con il Prof. Natta, nella nostra prima pubblicazione su questo campo di lavoro, chiarire i sopra descritti rapporti fra le ricerche nostre e quelle condotte da Natta.

---

(5) L'espressione è presa dalla domanda di brevetto italiano n° 7749/54, non ancora pubblicato, a noi concessito.

POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE E DI ALTRE OLEFINE

Prof. Dr. Karl Sieglar, Dr. H. Holstkamp, Dr. H. Kreil e Dr. H. Martin (\*).

Max Planck - Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr.

*Il nichel rispetto a...*  
 Durante prove eseguite con lo scopo di trovare delle sostanze che, aggiunte all'alluminio trietile, svolgano un'azione simile a quella del nichel ~~è stato scoperto~~ <sup>7 mesi</sup> il nuovo tipo di polimerizzazione dell'etilene, sul quale sono apparse già molte <sup>notizie</sup> pubblicazioni preliminari (1) più e meno attendibili nella letteratura tedesca ed internazionale; ~~questo metodo~~ <sup>questo</sup> non richiede l'applicazione di una pressione superiore ad una atmosfera, ~~per i quali sono necessarie pressioni totali e parziali molto inferiori~~ <sup>per i quali sono necessarie pressioni totali e parziali molto inferiori</sup> ~~all'atmosfera~~.  
 Come è noto, il nichel catalizza la cosiddetta "reazione di spostamento":



una reazione che è diventata importante per lo sviluppo della polimerizzazione "guidata" dell'etilene ed  $\alpha$ -olefine superiori, <sup>in tutti</sup> ~~reazioni molto più~~ <sup>depo</sup> ~~formazione di un alluminio alchilico~~ <sup>reazione</sup> ~~lo da alluminio trietile ad etilene, si ottiene, in assenza~~ <sup>di etilene</sup> ~~la catena sotto~~ <sup>di etilene</sup> forma di olefine per ~~ossido di etilene~~ <sup>ossido di etilene</sup> in presenza di nichel (2).

Esaminando sistematicamente <sup>il campo</sup> ~~il sistema~~ <sup>periodico</sup> ~~per trovare~~ <sup>degli</sup> "analoghi del nichel" per quanto riguarda questa reazione, i tre primi degli A. soprannominati <sup>to verso</sup> ~~la~~ <sup>combinazioni</sup> ~~che~~ <sup>consentono</sup> ~~consentono~~ <sup>una</sup> ~~reazione~~ <sup>reazione</sup> catalitica ~~specifica~~ <sup>specifica</sup> sulla polimerizzazione dell'etilene.  
 Nel corso di una ~~serie~~ <sup>serie</sup> di ~~esperienze~~ <sup>esperienze</sup> sul ~~tema~~ <sup>tema</sup>, sono necessarie le

(\*) I miei collaboratori sono indicati nell'ordine della loro collaborazione al lavoro.  
 (1) cfr. p.es. Hoch. Chem. u. Technik 1953, 41, 127; Chem. Ing. Techn. 27, 230 (1955); Chem. Engng. News 33, 2452 (1955); Ind. Engng. Chem. 47, Chem. Abstr. 11 A (1955); Rubber & Plastics Age 36, 349 (1955).  
 (2) Brennstoffchem. 35, 321 (1954)

*Il nichel rispetto a...*  
*di diversi elementi del...*

*la qualità...*





risponda a nessuno dei tre usuali coheni,

Già all'inizio delle nostre ricerche avevamo potuto dimostrare che risulta possibile la copolimerizzazione fra l'etilene e le  $\alpha$ -olefine.

La polimerizzazione di un'  $\alpha$ -olefina pura non riuscì in una prima prova orientativa.

Ciò non significava molto, poiché avevamo lavorato in condizioni simili a quelle impiegate per l'etilene, mentre era <sup>possibile</sup> ~~certamente~~ <sup>con migliore</sup> ~~partire dall'idea~~ che fra l'etilene e le  $\alpha$ -olefine esistessero certe differenze di comportamento. Per un sistematico lavoro sulla polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine, ci sembrò opportuno un cambiamento della tecnica operativa per la quale dovevamo <sup>dapprima</sup> ~~intanto~~ attenerci. Perciò rimandammo le ricerche sulle  $\alpha$ -olefine nell'interesse di un più rapido sviluppo del processo del polietilene a pressione normale. Dopo esserci procurati dalle apparecchiature adatte e con l'impiego di condizioni <sup>di lavoro</sup> ~~alquanto~~ <sup>non troppo</sup> ~~multificate~~ <sup>pure</sup>, noi trovammo che anche la  $\alpha$ -olefina ~~può~~ <sup>può</sup> essere polimerizzata mediante i nostri catalizzatori senza particolari difficoltà.

Nei seguenti fatti commemorare per tempo il nostro procedimento per il polietilene a un nostro licenziatario, e circa due mesi e mezzo dopo G. Natta, in collaborazione con tale licenziatario, ha iniziato delle ricerche sull'azione dei nostri catalizzatori per il polietilene sulle  $\alpha$ -olefine, ed ha, in seguito, nel corso di alcuni mesi, rapidamente sviluppato la polimerizzazione delle  $\alpha$ -olefine. G. Natta in questi ultimi tempi ha ripetutamente riferite sopra i suoi lavori (4), ed ha reso noto che è riuscito di individuare, sulle poli- $\alpha$ -olefine, due diversi tipi di polimeri, dei quali l'uno è conformato secondo un principio <sup>di similitudine</sup> ~~storico~~ ~~uniforme~~ ed è caratterizzato da eccezionali ed inaspet-

(4) J. Amer. Chem. Soc. 77, 1708 (1955). J. Polymer Sci. 16, 143 (1955) Atti Acad. Naz. Lincei, Mem. (VIII). 4, II ser. - 19; 61; 73 (1955). Proc. 4<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Section IV/c Preprint 13.

tate proprietà. I suoi sforzi <sup>furono</sup> diretti nel senso di condurre la polimerizzazione in modo tale da ottenere la maggiore quantità possibile di questi nuovi interessanti prodotti.

G. Natta ha avuto la particolare cortesia di chiamare gli agenti di polimerizzazione inizialmente usati "catalizzatori-Ziegler" (5) indicando così loamento il punto di partenza del suo lavoro.

Egli ha infine modificato questi "catalizzatori Ziegler" in base al sopra <sup>indica</sup> elemento punto di vista.

Secondo comunicazioni private di G. Natta, il nuovo tipo di polimerizzazione è possibile anche con catalizzatori di diversa natura. Questi catalizzatori di altre tipi erano, ~~fine a questo~~ <sup>come</sup> tempo fa, secondo <sup>le</sup> informazioni dalla stessa fonte, meno bene utilizzabili di quegli altri sistemi catalizzanti i cui primi esemplari scoperti avevano dato le spinte a queste ricerche.

Noi desideriamo, d'accordo con il Prof. Natta, nella nostra prima pubblicazione su questo campo di lavoro, chiarire il sopra descritti rapporti fra le ricerche nostre e quelle condotte da Natta.

---

(5) L'espressione è presa dalla domanda di brevetto italiano n° 7749/54, non ancora pubblicato, a noi consegnata.

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

② MULHEIM (RUHR), den 5.8.1955  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta,  
Istituto di Chimica  
Industriale del Politecnico  
Piazza Leonardo da Vinci 32  
Milano

Lieber Herr Natta!

Beliegend erhalten Sie mit bestem Dank Ihr Exemplar  
meines Vortragsmanuskripts zurück.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

*K. Ziegler*

Anlage

Die Polymerisation <sup>eines</sup> ~~reiner~~  $\alpha$ -Olefins gelang in einem ersten orientierenden Versuch zunächst nicht. Das besagte nicht viel, da wir unter ähnlichen Bedingungen wie mit Äthylen gearbeitet hatten und man davon ausgehen durfte, dass zwischen Äthylen und den  $\alpha$ -Olefinen gewisse ~~Unterschiede~~ Unterschiede im Verhalten bestehen würden. Für eine planmässige Bearbeitung der Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine erschien uns eine Umstellung der Versuchstechnik zweckmässig, auf die wir uns zunächst einzurichten hatten. Daher stellten wir die Beschäftigung mit den  $\alpha$ -Olefinen zurück im Interesse einer raschen Entwicklung des Normal-Druck-  
*(und Anwendung) (unter) Bedingungen*  
Polyäthylens. Nach Beschaffung geeigneter Apparaturen fanden wir dann, dass auch reine  $\alpha$ -Olefine ohne besondere Schwierigkeiten durch unsere Katalysatoren polymerisiert werden können.

*etwas anders*

Etwa 2 1/2 Monate nach der sehr frühzeitigen Bekanntgabe unseres Polyäthylen-Prozesses an einen unserer Lizenznehmer hat G. Natta in Zusammenarbeit mit diesem Lizenznehmer Versuche über die Einwirkung unserer Polyäthylen-Katalysatoren auf  $\alpha$ -Olefine aufgenommen und anschliessend im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine rasch entwickelt. G. Natta hat in der letzten Zeit mehrfach über seine Arbeiten berichtet und mitgeteilt, dass es ihm gelungen sei, in Poly- $\alpha$ -Olefinen zwei verschiedene Typen von Polymeren nachzuweisen, von denen der eine nach einem einheitlichen sterischen Prinzip aufgebaut ist und sich durch bemerkenswerte und unerwartete Eigenschaften auszeichnet. Seine Bemühungen gingen dahin, die Polymerisation so zu leiten, dass möglichst viel von diesen interessanten neuen Produkten entsteht.

F 2)

*Zitate!*

Herr G. Natta hatte die besondere Liebeshwürdigkeit, die zunächst verwandten Polymerisationserreger "Ziegler-Katalysatoren"<sup>3)</sup> zu nennen und damit den Ausgangspunkt seiner Arbeit loyal zu kennzeichnen. Er hat diese "Ziegler-Katalysatoren" aus dem angedeuteten Gesichtspunkt heraus anschliessend modifiziert.

*N.B! Es ist in Deutschen wissenschaftliche Arbeiten üblich, alle Titel etc fortzusetzen und nur die Namen zu schreiben.*

Privatmitteilungen G. Nattas zufolge ist die neuartige Polymerisation auch mit ganz anders gearteten Katalysatoren möglich. Diese ~~andersartigen~~ <sup>andersartigen</sup> Katalysatoren waren nach Informationen aus der gleichen Quelle noch vor kurzem weniger gut brauchbar,

F ge

3) Der Ausdruck ist einer uns bekannten, noch nicht publizierten Patentanmeldung entnommen.

2)



## RIASSUNTO

Gli AA. riferiscono sulla natura della catalisi e sui catalizzatori impiegati nel processo Ziegler per la produzione di polietilene a pressione atmosferica, e sulla possibilità di ottenere polimeri aventi, a piacere, pesi molecolari compresi tra poche migliaia ed alcuni milioni caratterizzati da un'alta cristallinità.

Riferiscono poi come i catalizzatori trovati dagli AA. per la polimerizzazione dell'etilene siano applicabili alla copolimerizzazione dell'etilene con alfa-olefine e come essi abbiano consentito a G.Natta e collaboratori di realizzare per la prima volta la polimerizzazione di alfa-olefine pure per la produzione di due nuovi tipi di polimeri, che differiscono per la diversa configurazione sterica delle loro macromolecole.

Nota di Redazione :

Siamo lieti di pubblicare queste prime notizie che il Prof. Ziegler ha inviate contemporaneamente a questa nostra rivista ed al "Zeit. angewandte Chemie" sul suo nuovo processo di polimerizzazione dell'etilene, che tanta risonanza ha avuto in Europa e negli S.U.A.

L'interesse di tale procedimento è dovuto al fatto che esso opera a pressioni ordinarie, mentre i polietilene prodotti con i processi derivati dai brevetti della Imperial Chemical Ind. vengono ottenuti a pressioni di oltre 1.000 At.

In Italia si è già iniziata su scala sperimentale una produzione di polietilene lineare col procedimento Ziegler che viene denominato "Rotene", mentre rimane il nome "Fortene" per i polietilene ramificati.



DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD  
 DR. SIEBENEICHER DR.-ING. TH. MEYER

Per Hilboten! KÖLN

Herrn

Prof. Dr. Dr. Karl Sieglor  
 Max-Planck-Institut  
 für Kohlenforschung

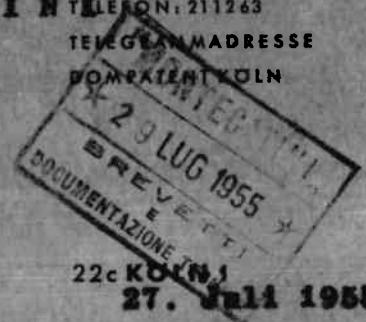
Mülheim-Ruhr  
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Herrn

Dr. de Varda  
 i.Pa. MONTecatini  
 Brevetti

Milano (134)  
 Via F. Turati, 10

DEICHMANNHAUS  
 AM HAUPTBAHNHOF  
 TELEFON: 211263  
 TELEGRAMMADRESSE  
 KOMPATENT KÖLN



Ihr Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unser Zeichen  
 v.K./M.

BETRIFFT: Vertrag Sieglor / Montecatini.

Sehr verehrter Herr Professor!  
 Sehr geehrter Herr Doktor de Varda!

Ich beziehe mich auf mein gestriges Schreiben und nehme zu meinem Vertragsentwurf noch wie folgt Stellung.

- 1.) Da der neue Vertrag an Stelle des Vertrages vom 21.1.1953 tritt, habe ich die bereits erfüllten Leistungen als solche und nicht als Verpflichtungen angeführt. Ich habe auch Bestimmungen des ursprünglichen Vertrages weggelassen, die offensichtlich überholt sind, wie die Bestimmungen der Ziffern 8 und 10.
- 2.) Ich habe es für richtig gehalten, den Vertrag in 5 grosse Teile zu teilen.
- 3.) In § 1 Absatz 3 ist noch die bisherige Regelung enthalten. Ich bitte die Firma Montecatini zu prüfen, ob sie diese Regelung nicht entsprechend den Vorschlägen meines Exposés vom 21.2.1955, Teil II, auf Seite 3, die in der Besprechung am 21. und 22.2.1955 besprochen wurden, ändern will.

Unter Berücksichtigung der bisherigen Entwicklung könnte dann der Absatz 3 wie folgt lauten:

"Die ausschliessliche Lizenz für Italien bezieht sich auf die Herstellung der Erzeugnisse auf dem Vertragsgebiete in Italien. Zur Einfuhr und zum Verkauf der Vertragserzeugnisse in Italien sind ausser Montecatini alle Lizenznehmer von Ziegler berechtigt, in deren Vertragsgebiet Montecatini einführen und verkaufen darf. Montecatini darf die Vertragserzeugnisse in alle Staaten ausser Deutschland einführen und verkaufen."

Ich bemerke, dass ich mich für diese Lösung ausschliesslich aus juristischen Gründen einsetze, um eine möglichst grosse Einheitlichkeit im Vertragssystem in der ganzen Welt zu erzielen, und verweise darauf, dass ursprünglich in den beiden Generallizenzverträgen in Italien und Grossbritannien die Bestimmung enthalten war, dass auch die Einfuhr und der Vertrieb der Erzeugnisse im Vertragsgebiete nur der Generallizenznehmer hat. Die Firma Petro Chemicals Ltd. hat einer Änderung des Vertrages zugestimmt, wonach diese Bestimmung abgeändert wurde entsprechend allen anderen Verträgen dahin, dass jeder Lizenznehmer in die Vertragsgebiete aller der Lizenznehmer einführen darf, deren Einfuhr in sein Vertragsgebiet er zulässt.

Mit scheint, dass es aber der Firma Montecatini als grösstem Chemie-Konzern des europäischen Kontinents wichtiger wäre, überallhin exportieren zu können und dafür eine Einfuhr nach Italien zuzulassen, als umgekehrt lediglich in Italien verkaufen, dafür aber die Einfuhr nach Italien verbieten zu dürften.

- 4.) Um zukünftige Schwierigkeiten bei der Auslegung des Begriffes "gemeinsame Erfindung" zu vermeiden, habe ich in § 6 Ziffer e) eine Definition gegeben, in der ich die 3 möglichen Fälle angeführt habe. Gegen die beiden ersten werden beide Parteien sicherlich keine Bedenken haben. Die dritte ist eine Erweiterung der Bestimmungen des § 9 Absatz 1, die paritätisch aufgezogen ist und zu deren Annahme ich beiden Parteien dringend rate.
- 5.) Im § 7 Absatz 1 Satz 2 habe ich an Stelle des Vorsitzenden des Gerichtshofes in der Hauptstadt des in Frage kommenden Landes nach dem Entwurf von Montecatini vom 5.3.1955 den Vorsitzenden des obersten Gerichtshofes angeführt; denn

sicherlich war das gemeint. Sicher wollte Montecatini nicht, dass die Bestellung des Schiedsrichters etwa in Deutschland durch den Präsidenten des Landgerichts Bonn getroffen wird, sondern den Präsidenten des Bundesgerichtshofes in Karlsruhe, und Ähnlich.

- 6.) In der Definition der Aufgabe des Schiedsrichters in dem Entwurf von Montecatini bestand ein Widerspruch insoweit, als er sein Urteil im Sinne der Gerechtigkeit fällen und die Angelegenheit freundschaftlich beilegen sollte. M.E. kann er entweder die Angelegenheit freundschaftlich beilegen oder, wenn sie sich freundschaftlich nicht beilegen lässt, ein unanfechtbares Urteil fällen. Meine Fassung beseitigt diesen Widerspruch.
- 7.) Ich habe mich bemüht, für die Aufgaben der beiden Schiedsrichter nach § 7 Absatz 1 einerseits und § 7 Absatz 2 andererseits möglichst die gleiche Formulierung zu wählen.
- 8.) Gemäss den Richtlinien vom 13.3.1955 ist der Punkt B 4) des Entwurfes vom 5.3.1955 offen geblieben. In der letzten Verhandlung in Mailand konnte sich Herr Professor Ziegler zur Annahme dieses Paragraphen nicht entschliessen. Ich bitte die Firma Montecatini, hiervon Abstand zu nehmen und auch in bezug auf Patente, die sich auf patentierte neue Produkte beziehen, der allgemeinen Regelung der §§ 7 und 8 zuzustimmen.

Diese Regelung ist ohnehin ungewöhnlich insoweit, als sie dem Inhaber des abhängigen Patents mit dem grösseren erfindерischen Beitrag gegenüber dem beherrschenden Patent das Recht gibt, das Patent zu verwerten, und ihn lediglich verpflichtet, dem Inhaber des beherrschenden Patents einen Anteil an der Verwertung einzuräumen. Zwar sehe ich die Zweckmässigkeit dieser Massnahme ein, man sollte aber nicht übertreiben und nicht Produktpatente unter allen Umständen im Gegensatz zu den Rechtsbegriffen der ganzen Welt praktisch unabhängig machen, wenn sie rechtlich abhängig sind.

9.) In beiden Absätzen des § 9 habe ich lediglich die Frist von 10 Monaten aufgenommen, die auch in allen deutschen Verträgen enthalten ist. In der Mehrzahl der älteren ausserdeutschen Verträge ist überhaupt keine Frist angegeben. Gewohnheitsgemäss bekommen die Lizenznehmer, die diese Verträge haben, die Anmeldungen bei Einreichung dieser Anmeldungen in ihren Vertragsgebieten, also eher später als 10 Monate. In den neueren ausserdeutschen Verträgen ist ebenfalls die Frist von 10 Monaten enthalten; sie soll auch in die zukünftigen Verträge aufgenommen werden.

10.) Im § 15, Seite 11, letzter Absatz, habe ich die Verpflichtung von Montecatini, an 4 amerikanische Firmen Lizenzen zu erteilen, auch auf Canada erstreckt. Ich hoffe, dass die Firma Montecatini sich damit einverstanden erklärt, da auch die 4 Grundverträge sich auf U.S.A. und Canada beziehen, diese beiden Staaten ein einheitliches wirtschaftliches Gebiet bilden und eine Diskrepanz zwischen den Lizenznehmern in beiden Staaten zu grossen wirtschaftlichen, aber auch juristischen Schwierigkeiten führen könnte.

Andererseits habe ich klar zum Ausdruck gebracht, dass die Verpflichtung sich nur auf einfache Lizenzen bezieht, während die Richtlinien allgemein von Lizenzen sprechen.

11.) Ich habe es für richtig gehalten, im § 17 ausdrücklich die Dauer des Vertrages anzugeben.

12.) Schliesslich bitte ich Sie noch, im § 9, Absatz 2 einen sinnentstellenden Schreibfehler zu berichtigen. Es muss selbstverständlich in Zeilen 2 und 3 heissen: "der mitgeteilten ersten Patentanmeldung" und nicht "der ersten mitgeteilten Patentanmeldung". Gemeint ist die erste Anmeldung im Sinne des Unionsvertrages.

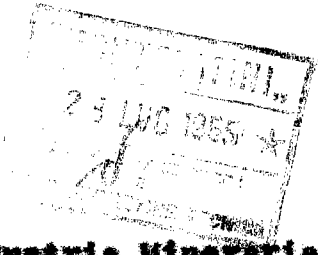
Die Aufstellung der Patentanmeldungen folgt.

Mit freundlichen Grüssen



Pool  
L. M

VERTRAG



zwischen

**MONTecatINI Societa Generale per l'Industria Mineraria e Chimica, Milano, Via Filippo Turati, 18, im Folgenden kurz "Montecatini" genannt,**

und

**Herrn Professor Dr. Dr. e.h. Karl Ziegler, Direktor des Max-Planck-Instituts-Instituts für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, im Folgenden kurz "Ziegler" genannt.**

Ziegler verfügt über Kenntnisse und Erfahrungen, Patente und Patentanmeldungen auf dem Gebiete der Umsetzung von Olefinen unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren.

Montecatini und Ziegler haben am 21.1.1953 einen Vertrag unterzeichnet, auf Grund dessen Ziegler Montecatini eine ausschliessliche Lizenz für Italien für die Grundverfahren zur Umsetzung von Olefinen unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren und für die damit verbundenen und daraus entwickelten Nebenverfahren erteilt. Über die Rechte und Pflichten der Parteien enthält dieser Vertrag zahlreiche Bestimmungen.

Im Laufe der bisherigen Vertragsbeziehungen hat es sich als zweckmässig erwiesen, den seinerzeit geschlossenen Vertrag klarzustellen und zu ergänzen. Über diese Klarstellungen und Ergänzungen wurden am 13.3.1955 von den vertragsschliessenden Parteien verbindliche Richtlinien zur Abänderung des Abkommens vom 21.1.1953 vereinbart, die in ihrem Teil II auf einen Vertragsentwurf Bezug nehmen, den Montecatini mit Schreiben vom 5.3.1955 Herrn Patentanwalt Dr.-Ing. von Kreisler übersandt hat. In der Ziffer 7 dieses Vertragsentwurfes, mit dem sich die Parteien einverstanden erklärt

haben, wurde vereinbart, so bald als möglich die Änderungen zusammen mit den verbleibenden Bestimmungen des Vertrages vom 21.1.1953 zu einem neuen Vertrage zu vereinigen, der den Vertrag vom 21.1.1953 ersetzt wird. In Erfüllung dieser Bestimmung vereinbarten die Vertragsschliessenden folgende Bestimmungen, die an Stelle des Vertrages vom 21.1.1953 treten.

I.  
Lizenz.

§ 1

Ziegler hat am 21.1.1953 Montecatini eine ausschliessliche Lizenz für Italien für die Grundverfahren zur Umsetzung von Olefinen unter Verwendung von metallorganischen Katalysatoren und für die damit verbundenen und daraus entwickelten Nebenverfahren erteilt. Diese Generallizenz gilt auch für alle anderen Verfahren, die nach dem 21.1.1953 und bis zum Vertragsablauf auf dem Gebiete der Umsetzung von Olefinen unter Verwendung von metallorganischen Verbindungen als Katalysatoren von Ziegler entwickelt worden sind oder entwickelt werden.

Als metallorganische Verbindungen sind Verbindungen gemeint, in denen wenigstens eine Valenz eines Metallatoms mit einem Kohlenstoffatom verbunden ist.

Die ausschliessliche Lizenz für Italien bezieht sich auf die Herstellung und den Verkauf der Erzeugnisse auf dem Vertragsgebiete in Italien und deren Einfuhr nach Italien.

Montecatini ist berechtigt, Unterlizenzen in Italien für die genannten Grund- und Nebenverfahren nach eigenem Ermessen zu erteilen.

Ein Verzeichnis der deutschen Patente und Patentanmeldungen, die sich auf die lizenzierten Grundverfahren und Nebenverfahren beziehen, ist diesem Vertrage beigelegt.

§ 2

Montecatini hat Ziegler den Betrag von DM 600.000,-- (in Worten: sechshunderttausend Deutsche Mark) in zwei Teilzahlungen von je DM 300.000,-- (in Worten: dreihunderttausend Deutsche Mark) gezahlt.

Montecatini wird laufend Lizenzgebühren Ziegler zahlen, und zwar

- a) 4 % des Wertes der jährlichen Gesamtproduktion bis zu einem Wert der Jahresproduktion von 100 Millionen Lit. (in Worten: einhundert Millionen Lit.).
- b) 3 % des Wertes der jährlichen Gesamtproduktion, die den Betrag von 100 Millionen Lit. (in Worten: einhundert Millionen Lit.) übersteigt.

Die angegebene Grenze von 100 Millionen Lit. (in Worten: einhundert Millionen Lit.) bezieht sich auf den Wert der italienischen Währung am 31.1.1953 und wird im Falle einer Wertveränderung um mehr als 25 % entsprechend abgeändert.

Die Lizenzgebühr muss für alle Produkte, sowohl Endprodukte als auch Zwischenprodukte, bezahlt werden, die unmittelbar nach den diesem Abkommen zugrunde liegenden Verfahren hergestellt werden, ganz gleich, ob für sie eine Rechnung ausgestellt wird oder nicht.

Die Lizenzgebühr für die verkauften Produkte wird auf Grund des Gesamtbetrages der für die jährlich verkauften, nach dem Grund- und den Nebenverfahren hergestellten Produkte ausgestellten Rechnungen abzüglich der üblichen Rabatte, Skonti, Provisionen usw. berechnet.

Der Wert für die Zwischenprodukte, für die keine Rechnungen ausgestellt worden sind, wird auf Grund der Produktionsgesamtkosten zuzüglich 30 % berechnet. Sollte dies in einzelnen Fällen zu einem für einen der Vertragspartner unbilligen Ergebnis führen, so werden sich die Parteien freund-

schaftlich über eine Änderung dieses prozentualen Zuschlages verständigen.

Von den jeweils jährlich anstehenden Lizenzgebühren wird die Hälfte bis zur Erreichung eines Gesamtbetrages von RM 300.000,-- (in Worten: dreihunderttausend Deutsche Mark) abgezogen. Diese Abzüge werden von der ersten Überweisung der Lizenzgebühren bis zur Erreichung dieses Gesamtbetrages vorgenommen.

Die jährlich fälligen Lizenzgebühren werden im Laufe des Februar des auf das Abrechnungsjahr folgenden Jahres bezahlt.

### § 3

Sollte Montecatini Xylole und Äthylbenzol durch Aromatisierung von 2-Äthyl-hexen-1 herstellen, das nach Verfahren von Ziegler gewonnen wird, so wird die Lizenzgebühr nach dem Wert der genannten Endstoffe bemessen. Hierbei ist es gleichgültig, ob Montecatini von fertigem Butylen oder Butylen ausgeht, das von Montecatini nach Verfahren von Ziegler hergestellt wird.

## II.

### Ansicht von Informationen.

### § 4

Um Montecatini in den Stand zu setzen, die lizenzierten Verfahren in Italien zu verwerten, wird Ziegler Montecatini alle technischen und wissenschaftlichen Unterlagen zur Verfügung stellen, die in seinem Besitz sind.

Ziegler wird Montecatini persönlich beraten und erklärt sich bereit, seine Mitarbeiter zur Beratung zur Verfügung zu stellen. Montecatini übernimmt die Reise- und Aufenthaltskosten, die Ziegler oder seinen Mitarbeitern bei dieser Beratung entstehen.



Ziegler erklärt sich bereit, Fachleute von Montecatini in seine Laboratorien aufzunehmen und sie über die Durchführung der Verfahren nach diesem Abkommen zu unterrichten oder unterrichten zu lassen. Die Reise- und Aufenthaltskosten dieser Fachleute von Montecatini hat Montecatini zu tragen.

§ 5

Beide Parteien verpflichten sich, gegenseitig alsbald jede Einzelheit und jeden Kunstgriff unentgeltlich mitzuteilen und zur Verfügung zu stellen, die in das Gebiet des Vertrages fallen, um die Entwicklung und Erfüllung des Vertrages bestmöglich zu gewährleisten. Diese Mitteilungen beziehen sich auf die mit den Begriffen "know-how" oder "tour de main" bezeichneten Erfahrungskomplexe und schliessen alle zum Patent angemeldeten Erfindungen aus.

III.

Patente. Allgemeine Bestimmungen.

§ 6

- a) Jede von Ziegler auf dem Gebiete und während der Dauer des Vertrages gemachte Erfindung ist in der Montecatini unter § 1 erteilten Generallizenz einbegriffen.
- b) Jede von Montecatini auf dem Vertragsgebiete gemachte Erfindung ist ausschliesslich Eigentum von Montecatini und darf von Montecatini in Italien und im Auslande frei verwertet werden. Montecatini räumt bereits jetzt Ziegler eine Option als bevorzugtem Erwerber der Lizenzrechte an diesen Erfindungen für Deutschland ein.

Falls Montecatini im Auslande Lizenznehmern von Ziegler Lizenzen erteilen sollte, so wird sie keine unbilligen Forderungen stellen sowie Wünsche, die Ziegler gegebenenfalls in bezug auf die Lizenzbedingungen aussern sollte, berücksichtigen.

- e) Erfindungen, die Montecatini und Ziegler gemeinsam machen sollten, werden auf beide Namen in der ganzen Welt angemeldet und gemeinsam verwertet werden. Als gemeinsame Erfindungen werden Erfindungen verstanden, die in gemeinsamen Laboratorien oder von Angestellten von Montecatini und Ziegler oder seinen Mitarbeitern gemeinsam gemacht werden oder Kombinationen betreffen, von denen mindestens ein Element, das der Allgemeinheit nicht zugänglich ist, von der einen, mindestens ein anderes Element, das der Allgemeinheit <sup>ebenfalls</sup> nicht zugänglich ist, von der anderen Partei stammen.

§ 7

Bestehen zwischen den Parteien Meinungsverschiedenheiten über die Abhängigkeit einer jüngeren, nach dem 1.1.1955 zum Patent in irgendeinem Lande angemeldeten, auf dem Vertragsgebiete liegenden Erfindung der einen Partei von einem älteren, nach dem 1.1.1955 angemeldeten, in diesem Lande bestehenden gültigen Patent der anderen Partei, so wird die Feststellung, ob eine Abhängigkeit besteht oder nicht, von einem das gemeinsame Vertrauen der Parteien genießenden Patentanwalt des Landes, in dem die strittigen Patente oder Patentanmeldungen angemeldet sind, getroffen. Mangels eines Einverständnisses wird dieser Patentanwalt vom Vorsitzenden des obersten Gerichtshofes des in Frage kommenden Landes ernannt werden. Der von den Parteien gewählte oder auf diese Weise ernannte Patentanwalt wird sein unanfechtbares Urteil im Sinne der Gerechtigkeit ohne Berücksichtigung formeller Prozeßfragen fällen oder dazu beitragen, die über die zu beurteilende Frage bestehende Meinungsverschiedenheit freundschaftlich beizulegen. Sein Schiedsspruch wird den Umfang der etwa vorhandenen Abhängigkeit sowie den Wichtigkeitsgrad der entsprechenden erfinderischen Beiträge feststellen.

Der Inhaber des Patentes, das auf Grund dieses Schiedsspruches den grösseren erfinderischen Beitrag beinhaltet, wird das Recht haben, das Patent, auch wenn es abhängig ist, im betreffenden Lande zu verwerten, z.B. durch Erteilung von Lizenzen, auch bevor eine Verständigung unter den Parteien bezüglich der Entschädigung des Inhabers des beherrschenden

Patentes erfolgt ist. Der Anteil an dieser Verwertung, den der Inhaber des abhängigen Patents dem Inhaber des beherrschenden Patents zu zahlen hat, soll im gemeinsamen Einverständnis festgesetzt werden. Mangels einer Einigung wird der Anteil durch einen weder italienischen noch deutschen, von der Internationalen Handelskammer in Paris zu ernennenden Schiedsrichter festgesetzt, der sein unanfechtbares Urteil im Sinne der Gerechtigkeit ohne Berücksichtigung formeller Prozessfragen fällen oder dazu beitragen wird, die über die zu beurteilende Frage bestehende Meinungsverschiedenheit freundschaftlich beizulegen.

§ 8

Die Vertragspartner verpflichten sich, in ihren nach Abschluss dieses Vertrages abgeschlossenen Verträgen auf dem Vertragsgebiete mit dritten Lizenznehmern diesen die Verpflichtung aufzuerlegen, die ihnen erteilten Lizenzen nicht dazu zu gebrauchen, um die Ausübung der von Ziegler oder Montecatini patentierten Erfindungen zu verhindern, falls diese letzten von einem oder mehreren der Patente abhängig sind, an denen die Lizenznehmer eine Lizenz erworben haben, aber diesen gegenüber den höheren erfinderischen Beitrag im Sinne des § 7 beinhalten.

§ 9

Beide Parteien verpflichten sich, sich gegenseitig den Text der Patentanmeldungen, die die Erfindungen gemäß § 6 betreffen, binnen 10 Monate nach der Einreichung der ersten Patentanmeldung mitzuteilen.

Die Vertragspartner verpflichten sich weiterhin, für eine Dauer von 10 Monaten nach dem Einreichungstage der ersten mitgeteilten Patentanmeldung keinerlei Patentanmeldungen für Erfindungen einzureichen, die irgendwie erfinderische Prinzipien verwenden, die in den mitgeteilten Patentanmeldungen erstmalig enthalten sind.

§ 10

Ziegler wird die Verwaltung seiner italienischen Patente, die auf seinen Namen angemeldet werden und bestehen bleiben, Montecatini übergeben. Montecatini übernimmt die Kosten der Erwirkung, Aufrechterhaltung und Verwaltung der Patente. Montecatini wird Ziegler über die Bezahlung der Jahresgebühren unterrichten.

Sollte Montecatini ein Patent nicht aufrechterhalten wollen, so wird sie Ziegler unterrichten und ihm das Recht einräumen, die Jahresgebühr selbst zu bezahlen. In diesem Falle scheidet dieses Patent aus vorliegendem Vertrage aus.

§ 11

Ziegler und Montecatini verpflichten sich, sich gegenseitig in Patentschutzangelegenheiten in Italien beizustehen.

Montecatini wird Ziegler über Patentverletzungen in Italien unterrichten.

Beide Parteien haben in jedem Falle das Recht zu erklären, ob sie an der Verfolgung des Patentverletzers interessiert sind oder nicht. Ist nur eine Partei interessiert, so trägt sie die Kosten des Verfahrens und erhält die daraus gegebenenfalls entstehende Entschädigung. Sind beide Parteien interessiert, so teilen sie sich in die Kosten und in die Entschädigung. Die Pflicht, sich gegenseitig zu unterstützen, bleibt in jedem Falle für beide Parteien dieselbe.

IV.

Patente. Sonderbestimmungen.

§ 12

Über folgende 7 Anmeldungen von Montecatini und über folgende Anmeldungen von Ziegler werden folgende Sonderbestimmungen getroffen.

<u>Datum der Anmeldung</u>	<u>Anmeldungs- Nummer</u>	<u>Titel</u>
8. 6. 1954	7749/54	Hohe lineare und kristallini- sche Polymere.
27. 7. 1954	10037/54	Herstellung von linearen Hochpolymeren mit regelmässi- ger Struktur aus $\alpha$ -Olefinen.
6. 8. 1954	10511/54	Elastomere aus Propylen.
15. 11. 1954	15014/54	Herstellung von linearen Hochpolymeren aus Äthylen.
3. 12. 1954	15927/54	Herstellung von Polymeren der $\alpha$ -Olefine mit bevorzug- ter Struktur.
16. 12. 1954	27586	Verfahren zur Polymerisier- ung von Propylen.
16. 12. 1954	27587	Selektive Polymerisierung von $\alpha$ -Olefinen mittels Ka- talyse, die Metalle der IV., V. und VI. Gruppe des periodischen Systems enthalten.

<u>Datum der Anmeldung</u>	<u>Anmeldungs- Nummer</u>	<u>Titel</u>
3. 8. 1954	Z 4348 IVe/39	Verfahren zur Polymerisier- ung und Mischpolymerisier- ung von Olefinen

§ 13

Die Anmeldung mit dem amtlichen Zeichen 10511/54 (Montecatini-Zeichen U 64) ist ausschliesslich Eigentum von Montecatini, die darüber überall allein verfügen darf.

§ 14

Die Anmeldung mit dem amtlichen Zeichen 15014/54 (Montecatini-Zeichen U 72) ist in Italien ausschliesslich Eigentum von Montecatini, die allein darüber verfügen darf.

Ausserhalb Italiens ist die Anmeldung ausschliesslich Eigentum von Ziegler, der allein darüber verfügen darf.

Bei Anmeldung von Patenten durch Ziegler sind die italienischen Erfinder (Professor Natta und gegebenenfalls Mitarbeiter) als Erfinder zu nennen.

§ 15

Über die Anmeldungen mit den amtlichen Zeichen 7749/54 (Montecatini-Zeichen U 59), 10037/54 (Montecatini-Zeichen U 63), Z 4345 IVe/39 e (Ziegler-Zeichen A 35), 12927/54 (Montecatini-Zeichen U 73), 27585 (Montecatini-Zeichen U 63a) und 27587 (Montecatini-Zeichen U 73a) wird folgende Regelung getroffen.

a) In Italien ist Montecatini ausschliessliche Eigentümerin und Verfügungsberechtigte. Sie wird die Anmeldung A 35 auf die Namen Ziegler und Montecatini unter Nennung der deutschen Erfinder (Ziegler und gegebenenfalls Mitarbeiter) auf ihre Kosten anmelden.

Montecatini hat für die Ausübung aller 6 Anmeldungen in Italien keinerlei Lizenzen an Ziegler zu zahlen.

b) In Deutschland ist Ziegler ausschliesslicher Eigentümer und Verfügungsberechtigter. Patente auf die 6 Montecatini-Anmeldungen werden auf die Namen Montecatini und Ziegler unter Nennung der italienischen Erfinder auf Kosten von Ziegler eingereicht.

c) In allen Staaten ausserhalb Italiens und Deutschlands werden die 6 Anmeldungen mit Ausnahme folgender Teile einem Pool zugeteilt:

α) Die in den Anmeldungen von Montecatini beanspruchten neuen Produkte, soweit sie mit anderen Katalysatoren als Ziegler-Katalysatoren oder als eisenhaltigen Katalysatoren hergestellt werden. Unter Ziegler-Katalysatoren werden Kombinationen von metallorganischen Verbindungen des Aluminium, Magnesiums, Zinks und der Alkalimetalle mit Verbindungen der Metalle der Nebengruppen der 4. bis 6. Gruppe des periodischen Systems, einschliesslich Thorium und Uran, verstanden.

**β) In den Stammmeldungen von Montecatini beanspruchte Anwendungen dieser Produkte zur Herstellung von Textilfasern und von Elastomeren.**

Montecatini ist ausschliessliche Eigentümerin und Verfügungsberechtigte für die Ausnahmgebiete zu α) und zu β), zu β) auch für Deutschland.

**γ) Mischpolymerisate des Äthylens mit anderen Olefinen, die mehr als 50 % Äthylen im Mischpolymerisat enthalten und nach der Anmeldung Z 4348 IVa/39 hergestellt werden. Besteht über den Gehalt an Äthylen im Mischpolymerisat Meinungsverschiedenheit, so gilt die Methode zur Polymerisation und Analyse als Schiedsmethode, bei der eines der Ausgangsolefine mit radioaktiven Isotopen indiziert wird.**

Ziegler ist ausschliesslicher Eigentümer und Verfügungsberechtigter des Ausnahmgebietes zu γ).

Die 6 Anmeldungen werden in allen Staaten ausserhalb Italiens und Deutschlands auf die Namen Montecatini und Ziegler angemeldet. Es werden die Erfinder der Stammmeldungen genannt.

Die Anmeldungen werden über Patentanwalt Dr.-Ing. von Kreisler in Köln eingereicht, der im gemeinsamen Interesse beider Teile handeln wird. Er wird beide Parteien auf dem laufenden halten und im vollen Einverständnis mit ihnen handeln. Die Kosten für die Anmeldung, Aufrechterhaltung und Verwaltung der Patente werden von den Parteien je zur Hälfte getragen.

Die Verwertung der Auslandspatente ausserhalb Italiens und Deutschlands erfolgt durch Montecatini unter Berücksichtigung der Wünsche von Ziegler. Im Falle von Meinungsverschiedenheiten trifft Montecatini allein die Entscheidung über den Abschluss und die Bedingungen der Verträge. Montecatini verpflichtet sich jedoch, einfache Lizenzen in U.S.A. und Canada den Lizenznehmern von Ziegler

- 1.) Goodrich-Gulf Chemicals, Inc., Pittsburgh,
- 2.) The Dow Chemical Company, Midland,

sowie auf Wunsch von Ziegler seinen Optionsnehmern

- 3.) Union Carbide and Carbon Corporation, New York,
- 4.) Esso Research and Engineering Company, New York,

zu erteilen.

Die Erlöse aus der Verwertung der Patente ausserhalb Deutschlands und Italiens werden zwischen den Parteien halbiert. Ziegler braucht jedoch von den bereits von den 4 genannten US-Firmen geleisteten Zahlungen keine Anteile an Montecatini zu zahlen. Zukünftige Zahlungen auch dieser Firmen fallen unter den allgemeinen Verteilungsschlüssel.

#### § 16

Die Patentanmeldungen E 4371 IVe/39 e und E 4374 IVe/39 e von Ziegler, die die Polymerisation von Äthylen betreffen, fallen unter diesen Vertrag, obwohl die Polymerisation nicht mit metallorganischen Verbindungen, sondern mit reinen anorganischen Katalysatoren durchgeführt wird.

#### V.

#### Allgemeine Bestimmungen.

#### § 17

Der Vertrag bleibt für die Gültigkeitsdauer der in anliegenden Verzeichnis angeführten italienischen Grundpatente 6850 und 6851 vom 21.6.1951, das ist längstens bis zum 20.6.1966, in Kraft. Nach Ablauf oder Ungültigwerden dieser Grundpatente werden sich die beiden Parteien über den Wert der dann noch gültigen Schutzrechte verständigen und gegebenenfalls neue Abmachungen treffen.



§ 18

Wenn nach Ablauf einer angemessenen Frist eine Bestimmung des wahren Wertes der Verfahren möglich ist, wird Ziegler auf Wunsch von Montecatini die Frage prüfen, ob seine Ansprüche aus diesem Vertrage durch eine einmalige grössere Zahlung abgeleistet werden können.

§ 19

Sollte dieser Vertrag durch höhere Gewalt aufgelöst werden, so bleibt jede Partei im Besitze der erhaltenen oder erworbenen Rechte.

§ 20

Die aus diesem Vertrage entstehenden Rechte und Pflichten gelten ohne weiteres auch für die Rechtsnachfolger beider Parteien.

§ 21

Die aus diesem Vertrage in Italien entstehenden Steuerlasten werden von Montecatini, die in Deutschland entstehenden Steuerlasten werden von Ziegler übernommen.

§ 22

Streitigkeiten aus diesem Vertrage entscheidet ein Schiedsgericht, in das jede der Parteien einen Schiedsrichter entsendet. Die Schiedsrichter einigen sich über die Person des Obmanns. Kommt eine Einigung nicht zustande, oder weigert sich eine Partei, einen Schiedsrichter zu ernennen, so wird der Obmann und gegebenenfalls der Schiedsrichter von der Internationalen Handelskammer in Paris bestimmt.

Mailand, den

Mülheim-Ruhr, den

MONTECATINI Società  
Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica

Professor Dr. Dr. e.h.  
Karl Ziegler  
Direktor des Max-Planck-In-  
stituts für Kohlenforschung

Milano 18 Luglio 1955 <sup>224</sup>

STUDIO  
DELL'AVVOCATO MARIO LUZZATI  
PIAZZA S. AMBROGIO, 8 - TEL. 80.05.37  
MILANO (349)

Egregio Signore  
Prof. Giulio NATTA  
Via Mario Pagano 54  
M I L A N O

PROF. ZIEGLER

Egregio Professore,

faccio seguito alla nostra conversazione telefonica per restituirLe il materiale che mi ha dato.

Le confermo il mio accordo sulla seguente linea di condotta:

risposta puramente verbale in occasione dell'incontro di Zurigo sulla falsariga della minuta da Lei passatami e datata 15 corrente, sul cui contenuto sono d'accordo.

In sostanza il Prof. Ziegler si preoccupa moltissimo di apparire l'inventore originario. Una pura e semplice ragione di prestigio ispira quindi le sue lettere.

Preferirei ad ogni modo che la lettera Ziegler 13 Luglio restasse senza risposta scritta e questo per evitare conseguenze negative nell'ipotesi, che io escluderei, che quella lettera abbia un falso scopo di natura brevettuale.

Le raccomando di conservare gelosamente tale lettera Ziegler 13 Luglio 1955 che potrebbe esserci utile in futuro soprattutto poichè, sia pure indirettamente, ammette che il Prof. Ziegler abbia dovuto accettare il punto di vista Montecatini. In sostanza il Professore non è ancora riuscito a trangugiare quel riconoscimento.

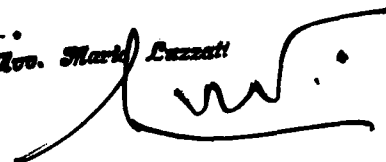
Gradisca i miei migliori saluti.

allegati vari

ML/sp

copia della presenta al Sig. Ing. Giustiniani.

*Avv. Mario Luzzati*



8. 7. 1955

Herrn Prof. Dr. K. Ziegler  
Max-Planck-Institut fuer  
Kohlnforschung  
Mülheim (Ruhr)

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Lieber Herr Ziegler,

Ich danke Ihnen fuer Ihren Brief vom 4. d. M. und beeile mich, Ihren Brief ohne Verzögerung zu beantworten.

Ich habe Ihren Artikel überprüft und bin gerne bereit diesen ins Italienische zu uebersetzen und die Veröffentlichung in der Zeitschrift "La Chimica e l'Industria" zu besorgen. Es ergibt sich jedoch die Notwendigkeit den ~~den~~ letzten Abschnitt des Textes gemäß der Abfassung, die ich Ihnen beifüge, abzuändern. Ich nehme an, dass Sie ohne weiteres mit meinen Abänderungen einverstanden sind, die andererseits der bestmöglichen realen Entwicklung unserer Beziehungen entsprechen.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

Giulio Natta

1 Anlage

Konzept zur Abänderung des letzten Abschnitts der Veröffentlichung  
von Herrn Prof. Ziegler ueber die Äthylen-Polymerisation

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, dass Mischpolymerisation zwischen Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen möglich ist. Die Polymerisation reiner  $\alpha$ -Olefine schien gemäss ersten Versuchen nicht zu gehen, weshalb ihre Untersuchung im Interesse einer raschen Entwicklung des Normaldruck - Polyäthylens zunächst zurückgestellt wurde. Später fanden wir dann, dass sie mit einigen unserer Katalysatoren auch leicht gelingt. Wenige Monate nach unserer Entdeckung der neuen Polyäthylen-Katalysatoren hat G.Natta in Zusammenarbeit mit einem unserer Lizenznehmer die Untersuchungen ueber die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine rasch entwickelt, wobei er zunächst Katalysatoren des von uns fuer die Äthylen-Polymerisation entwickelten Typs und anschliessend sowohl modifizierte als auch ganz anders geartete verwandte. Prof. Natta hat in einigen Veröffentlichungen gezeigt, dass sich bei dieser Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine zwei Typen von Polymeren bilden können, deren Struktur er ermittelte und deren physikalische Eigenschaften er beschrieb.

Wir moechten, im Einvernehmen mit Herrn Prof.Natta, in unserer ersten Veröffentlichung ueber dieses Arbeitsgebiet die oben beschriebenen Zusammenhänge zwischen unseren Untersuchungen und denen von Prof.Natta durchgeführten klarstellen.

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Prof. Dr. Guilio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico  
Piazza Leonardo da Vinci, 32 - Milano.  
Italien

MÜLHEIM (RUHR), den  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

4.7.55/sg.

77

77  
Ziegler

Lieber Herr Natta !

Ich erhielt heute eine Serie von Sonderdrucken von Ihnen und danke Ihnen bestens für Ihre Liebenswürdigkeit.

Im Zusammenhang mit diesen Ihren Publikationen möchte ich das Folgende mit Ihnen klären:

Sie werden sich erinnern, dass Sie mir bei unserem letzten Gespräch in Mailand versprochen, bei Bekanntgabe Ihrer neuen Dinge auf den Zusammenhang mit unserem Polyäthylen-Verfahren hinzuweisen.

In den Publikationen ist das, soweit ich feststellen kann, bisher noch nicht geschehen. Ich habe aber volles Verständnis dafür, warum das bisher unterblieben ist. Ich selbst hatte ja noch gar nichts Authentisches publiziert, und Sie besaßen daher keine Möglichkeit, mich zu zitieren.

Ich beabsichtige nun, eine Zuschrift in der "Zeitschrift für Angewandte Chemie" zu veröffentlichen, in der ich ein wenig von unserem Polyäthylen-Prozess erzähle, und in der ich auch auf die Polyolefine eingehe. Ich will nun meinerseits mich auf Ihre Arbeiten beziehen und den Zusammenhang Ihrer Ergebnisse mit unserer Vorarbeit erwähnen; denn nachdem Sie vor mir veröffentlichten, kann ich Sie ja jetzt sehr leicht zitieren.

Ich lege Ihnen den Text der geplanten Zuschrift bei und bitte Sie, mir mitzuteilen, ob er Ihnen in der vorgeschlagenen Form richtig erscheint. Ich würde es auch begrüßen, wenn eine italienische Übersetzung meiner Notiz auch in einer italienischen Zeitschrift, vielleicht in "La Chimica e l'Industria", erscheinen könnte. Hätten Sie die grosse Liebenswürdigkeit, die Übersetzung ins Italienische zu vermitteln? An wen wäre das Manuskript einer solchen Arbeit zu senden?

Ich wäre Ihnen für eine baldige Stellungnahme sehr dankbar.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

K. Ziegler

(Prof. Dr. K. Ziegler)

1 Anlage!

8. 7. 1955

85

Herrn Prof. Dr. K. Ziegler  
Max-Planck-Institut fuer  
Kohlenforschung  
Mülheim (Ruhr)

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Lieber Herr Ziegler,

Ich danke Ihnen fuer Ihren Brief vom 4.d.M. und beeile mich, Ihren Brief ohne Verzögerung zu beantworten.

Ich habe Ihren Artikel überprüft und bin gerne bereit diesen ins Italienische zu übersetzen und die Veröffentlichung in der Zeitschrift "La Chimica e l'Industria" zu besorgen. Es ergibt sich jedoch die Notwendigkeit den letzten Abschnitt des Textes gemäß der Abfassung, die ich Ihnen beifüge, abzuändern. Ich nehme an, dass Sie ohne weiteres mit meinen Abänderungen einverstanden sind, die andererseits der bestmöglichen realen Entwicklung unserer Beziehungen entsprechen.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

Giulio Natta

N. 1 Anlage

Konzept zur Abänderung des letzten Abschnitts der Veröffentlichung von Herrn Prof. Ziegler ueber die Äthylen-Polymerisation

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, dass Mischpolymerisation zwischen Äthylen und -Olefinen möglich ist. Die Polymerisation reiner -Olefine schien gemäss ersten Versuchen nicht zu gehen, weshalb ihre Untersuchung im Interesse einer raschen Entwicklung des Normaldruck - Polyäthylens zunächst zurückgestellt wurde. Später fanden wir dann, dass sie mit einigen unserer Katalysatoren auch leicht gelingt. Wenige Monate nach unserer Entdeckung der neuen Polyäthylen-Katalysatoren hat G.Natta in Zusammenarbeit mit einem unserer Lizenznehmer die Untersuchungen ueber die Polymerisation der -Olefine rasch entwickelt, wobei er zunächst Katalysatoren des von uns fuer die Äthylen-Polymerisation entwickelten Typs und anschliessend sowohl modifizierte als auch ganz anders geartete verwandte. Prof. Natta hat in einigen Veröffentlichungen gezeigt, dass sich bei dieser Polymerisation der -Olefine zwei Typen von Polymeren bilden können, deren Struktur er ermittelte und deren physikalische Eigenschaften er beschrieb.

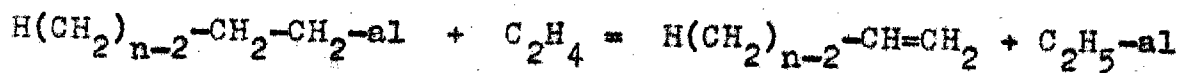
Wir moechten, im Einvernehmen mit Herrn Prof.Natta, in unserer ersten Veröffentlichung ueber dieses Arbeitsgebiet die oben beschriebenen Zusammenhänge zwischen unseren Untersuchungen und denen von Prof.Natta durchgeführten klarstellen.

POLYMERISATION VON AETHYLEN UND ANDEREN OLEFINEN

Von Prof. Dr. Karl Ziegler, Dr. E. Holskamp, Dr. H. Breil und Dr. H. Martin (x)

Aus dem Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Aethylen, ueber die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte in der in- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drucke als 1 Atm. anzuwenden braucht, man sogar mit Drucken oder Partialdrucken von weit weniger als 1 Atm. arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden, Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. "Verdrängungsreaktion"



ein Vorgang, der fuer die Entwicklung der "gelenkten" Polymerisation des Aethylens zu höheren Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Aethylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Aethylen abspaltet. Bei einer systematischen Durchmusterung des Periodischen Systems nach "Nickel-analogen" mit Bezug auf diese Reaktion stiessen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Aethylenpolymerisation ausueben. Im Zuge einer nach dieser Beobachtung notwendig gewordenen Arbeitsteilung hat H. Martin dann den "Normaldruck-prozess" gefunden und entwickelt, insbesondere im Hinblick auf die Beeinflussung des durchschnittlichen Molekulargewichts. Die ersten erhaltenen Produkte hatten (viscosimetrisch "bestimmte") Molgewichte von etwa 300.000 und liessen sich nicht so einfach verarbeiten wie das Hochdruckpolyäthylen. Beim ausführlichen Studium wurde dann erkannt, dass relativ geringfügige Änderungen in der Katalysatorherstellung und Zusammensetzung das Molekulargewicht sehr stark beeinflussen, ohne an der Geschwindigkeit des Prozesses (Raum-Zeit-Ausbeute) etwas wesentliches zu ändern. So ueberdeckt das Verfahren heute ziemlich gleichmäßig den Molekulargewichtsbereich von etwa 20.000 bis zu etwa 3.000.000. Das neue Polyäthylen besitzt einen hohen Grad von Kristallinität wie sind Herrn Prof. G. Natta in Mailand fuer die Röntgen-untersuchung unseres Polyäthylen sehr dankbar und ist

(x) Meine Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitwirkung an der Arbeit genannt

K. Ziegler



besitzt einen hohen Grad von Kristallinität<sup>(+)</sup> und ist offenbar praktisch völlig linear (im I.R.-Spektrum keine Methylgruppen nachweisbar). Die Typen mit  $M = \text{ca. } 100.000 - 300.000$  ähneln in den Eigenschaften den Superpolyamiden, die höchstmolekularen dem Teflon, insbesondere hinsichtlich der Art der Verarbeitung und Formgebung (natürlich sind sie brennbar). Die Tatsache, dass gewisse Sorten unseres Polyäthylens reckbar und ausgezeichnete, den Superpolyamidfäden ähnliche Fäden geben, haben wir schon in den ersten 10 Tagen der Beschäftigung mit unserem Polyäthylen erkannt.

Zur Theorie des Polymerisationsprozesses ist zu sagen, dass eine Radikalkette oder ein kationischer Kettenmechanismus mit grosster Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Vielleicht liegt ein anionischer Mechanismus, eventuell in der Abart einer sehr schnellen studenweisen metallorganischen Synthese vor. Es erscheint aber auch nicht unmöglich, dass die Polymerisation keinem der drei ueblichen Schemen entspricht.

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, dass Mischpolymerisation zwischen Äthylen und -Olefinen möglich ist. Die Polymerisation reiner -Olefine schien gemäss ersten Versuchen schwieriger zu gehen, weshalb ihre Untersuchung im Interesse einer raschen Entwicklung des Normaldruck-Polyäthylens zunächst zurückgestellt wurde. Später fanden wir dann, dass sie mit unseren Katalysatoren auch leicht gelingt. Als Berater eines unserer Lizenznehmer hat G.Natta wenige Wochen nach der Entdeckung der neuen Äthylen-Polymerisation von uns alle Einzelheiten unserer Methode erfahren. Er hat dann zunächst genau mit unseren Polyäthylenkatalysatoren, anschliessend mit etwas abgewandelten Typen die schönen Untersuchungen ueber Poly- -olefine ausgeführt, ueber die er in der letzten Zeit mehrfach berichtete.) Da mangels einer authentischen Publikation von uns Herrn Natta eine Zitierung unserer Vorarbeit bisher nicht möglich war, stellen wir im Einverständnis mit ihm diese Zusammenhänge hiermit klar.

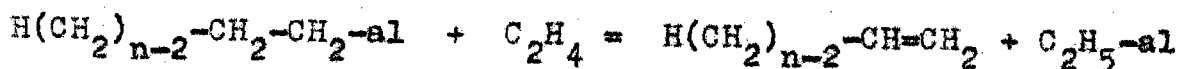
(+) Wir sind Herrn Prof.G.Natta, Mailand für die Roentgen untersuchung unserer Polyäthylens sehr dankbar.

POLYMERISATION VON AETHYLEN UND ANDEREN OLEFINEN

Von Prof. Dr. Karl Ziegler, Dr. E. Holskamp, Dr. H. Breil und Dr. H. Martin (x)

Aus dem Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Aethylen, ueber die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte in der in- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drucke als 1 Atm. anzuwenden braucht, man sogar mit Drucken oder Partialdrucken von weit weniger als 1 Atm. arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden, Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. "Verdrängungsreaktion"



ein Vorgang, der fuer die Entwicklung der "gelenkten" Polymerisation des Aethylens zu höheren -Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Aethylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Aethylen abspaltet. Bei einer systematischen Durchmusterung des Periodischen Systems nach "Nickel-analogen" mit Bezug auf diese Reaktion stiessen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Aethylenpolymerisation ausüben. Im Zuge einer nach dieser Beobachtung notwendig gewordenen Arbeitsteilung hat H. Martin dann den "Normaldruck-prozess" gefunden und entwickelt, insbesondere im Hinblick auf die Beeinflussung des durchschnittlichen Molekulargewichts. Die ersten erhaltenen Produkte hatten (viscosimetrisch "bestimmte") Molekulargewichte von etwa 300.000 und liessen sich nicht so einfach verarbeiten wie das Hochdruckpolyäthylen. Beim ausführlichen Studium wurde dann erkannt, dass relativ geringfügige Änderungen in der Katalysatorherstellung und Zusammensetzung das Molekulargewicht sehr stark beeinflussen, ohne an der Geschwindigkeit des Prozesses (Raum-Zeit-Ausbeute) etwas wesentliches zu ändern. So ueberdeckt das Verfahren heute ziemlich gleichmäßig den Molekulargewichtsbereich von etwa 20.000 bis zu etwa 3.000.000. Das neue Polyäthylen besitzt einen hohen Grad von Kristallinität wie sind Herrn Prof. S. Natta, Mailand fuer die Röntgenuntersuchung unserer Polyäthylen sehr dankbar und ist

(x) Meine Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitwirkung an der Arbeit genannt

K. Ziegler

besitzt einen hohen Grad von Kristallinität<sup>(+)</sup> und ist offenbar praktisch völlig linear (im I.R.-Spektrum keine Methylgruppen nachweisbar). Die Typen mit  $M = \text{ca. } 100.000 - 300.000$  ähneln in den Eigenschaften den Superpolyamiden, die höchstmolekularen dem Teflon, insbesondere hinsichtlich der Art der Verarbeitung und Formgebung (natürlich sind sie brennbar). Die Tatsache, dass gewisse Sorten unseres Polyäthylens reckbar und ausgezeichnete, den Superpolyamidfäden ähnliche Fäden geben, haben wir schon in den ersten 10 Tagen der Beschäftigung mit unserem Polyäthylen erkannt.

Zur Theorie des Polymerisationsprozesses ist zu sagen, dass eine Radikalkette oder ein kationischer Kettenmechanismus mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Vielleicht liegt ein anionischer Mechanismus, eventuell in der Abart einer sehr schnellen stufenweisen metallorganischen Synthese vor. Es erscheint aber auch nicht unmöglich, dass die Polymerisation keinem der drei üblichen Schemen entspricht.

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, dass Mischpolymerisation zwischen Äthylen und -Olefinen möglich ist. Die Polymerisation reiner -Olefine schien gemäss ersten Versuchen schwieriger zu gehen, weshalb ihre Untersuchung im Interesse einer raschen Entwicklung des Normaldruck-Polyäthylens zunächst zurückgestellt wurde. Später fanden wir dann, dass sie mit unseren Katalysatoren auch leicht gelingt. Als Berater eines unserer Lizenznehmer hat G.Natta wenige Wochen nach der Entdeckung der neuen Äthylen-Polymerisation von uns alle Einzelheiten unserer Methode erfahren. Er hat dann zunächst genau mit unseren Polyäthylenkatalysatoren, anschliessend mit etwas abgewandelten Typen die schönen Untersuchungen ueber Poly- -olefine ausgeführt, ueber die er in der letzten Zeit mehrfach berichtete.) Da mangels einer authentischen Publikation von uns Herrn Natta eine Zitierung unserer Vorarbeit bisher nicht möglich war, stellen wir im Einverständnis mit ihm diese Zusammenhänge hiermit klar.

---

(+) Wir sind Herrn Prof.G.Natta, Mailand für die Röntgenuntersuchung unseres Polyäthylens sehr dankbar.

28

Milano, 15.6.1955

Herrn  
Prof. E. Sieglar  
Max Planck Institut fuer  
Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm Platz, 1  
Wilmhelm/Saar.

Sehr geehrter Herr Professor !

In Ihrem an Herrn Ing. Orsoni gerichteten Schreiben vom 24.1.55, wiesen Sie, in Beantwortung einer Frage des Herrn Ing. Orsoni betreffs der Kugelschmelzen zur Herstellung von Alkylaluminiumverbindungen, auf die Möglichkeit hin, dass das ganze Problem auf eine neue hervorragende Weise gelöst werden könnte u. zwar durch direkte Reaktion des geschmolzenen fein pulverisierten Aluminium mit Wasserstoff und Olefin.

Zu jener Zeit war dieses höchst interessante Verfahren zwar noch nicht vollkommen ausgearbeitet, sodass es nicht möglich war Herrn Dr. Lazzari unseres Forschungsinstitutes von Novara, der zu jener Zeit Ihr Institut in Wilmhelm besuchte, die Einzelheiten zu zeigen.

Ich vermute, dass in der Zwischenzeit bedeutende Fortschritte in der Entwicklung des Verfahrens erreicht wurden. In Bezug auf dessen sehr vorteilhafte Anwendung haben wir bereits, auch seitens einiger Ihrer Lizenznehmer, die an dem kürzlich stattgefundenen Welt-Petroleum-Kongress teilgenommen haben, Andeutungen gehört.

Wir haben natürlich lebhaftes Interesse die Einzelheiten des in Rede stehenden Verfahrens zu kennen und, in Abwesenheit des Herrn Ing. Orsoni - der sich gegenwärtig in den U.S.A. befindet -, erlaube ich mir bei Ihnen anzufragen ob Sie es für möglich halten, dass Herr Dr. Lazzari, (der Programm gefolgt, nach Wilmhelm kommen muss, um eine gewisse Menge Al-Triisobutyl

./.

15.6.55

- 2 -

in Empfang zu nehmen), das Verfahren im Betrieb geneigt und dessen Einzelheiten dargelegt werden können.

Im voraus bestens dankend, mit freundlichen  
Grüßen

Ihr sehr ergebener

(Dr. Ing. Piero Ciustini)

Herrn  
Ing. Orsoni  
i/Fa. Montecatini  
- Settore Progetti e Studi -

Via F. Turati, 18  
M i l a n o, Italien

*Trippler*

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Vielen Dank für Ihren Brief vom 21. März 1955, worin Sie wegen der Kugelmühle anfragen. Ich glaube, Sie werden dieses Entwicklungsstadium unserer Versuche überspringen können. Es ist meinem Mitarbeiter, Herrn Dr. Zosel, gelungen, das ganze Problem viel einfacher zu lösen durch Zerstäuben von geschmolzenem Aluminium aus einer Düse heraus. Das so gewonnene Aluminium haben wir bereits mit Olefinen und Wasserstoff zu Aluminium-alkylen umgesetzt, und die Reaktionsgeschwindigkeit war dabei noch höher als bei dem Material aus der Kugelmühle. Unsere Berechnungen haben ergeben, daß die Energiekosten pro kg Aluminium in der endgültigen reaktionsfähigen Form bei dem neuen Verfahren nur etwa 1/100 von denen des alten Verfahrens in der Kugelmühle sind. Die pro kg Aluminium notwendige Zeit ist nur etwa 1/200 der bei dem Verfahren in der Kugelmühle notwendigen Zeit. Wir selbst wollen gerade unseren gesamten Betrieb auf das neue Zerstäubungsverfahren umstellen und benutzen die Kugelmühle nur noch solange, bis wir die Zerstäubung in einer endgültigen grösseren Apparatur vornehmen können. Unsere derzeitige Vorrichtung ist uns noch zu behelfsmässig.

Im übrigen verfolgt Herr Dr. Zosel z. Zt. noch einen zweiten aussichtsreichen Weg, nämlich die Zerstäubung des geschmolzenen Aluminiums mit Hilfe einer schnell umlaufenden Zentrifuge. Vorversuche mit einem niedrig schmelzenden Metall (Zinn-Blei-Legierung) haben ausgezeichnete Ergebnisse gehabt. Natürlich muss wegen des viel höheren Schmelzpunkts des Aluminiums zunächst eine Spezialvorrichtung gebaut werden. Der Vorteil dieses Zentrifugenverfahrens würde darin bestehen, dass man das zur Zerstäubung notwendige Gas nicht mehr braucht. Allerdings sind die Verhältnisse in einem Gasstrom die folgenden:

Für die Reaktion zwischen Aluminium, Wasserstoff und Olefin wird ohnehin Wasserstoff gebraucht. Zerstäubt man mit Wasserstoff unter einigen Atmosphären Druck, so ist der Wasserstoffverbrauch für die Zerstäubung etwa 1/10 des für die chemische Reaktion ohnehin notwendigen Wasserstoffs. Man kann also sehr leicht ein Verfahren ersinnen, bei dem ein Teil des für die Reaktion ohnehin notwendigen komprimierten Wasserstoffs abgezweigt und im Kreislauf für die Zerstäubung verwandt wird. Sehr große zusätzliche Kosten für die Kompression dieses Zerstäubungswasserstoffs sind kaum zu erwarten. Wir glauben, daß diese beiden letzten Entwicklungsmöglichkeiten mit der Zerstäubung aus der Düse mittels Wasserstoff oder mittels einer Zentrifuge die letzte technische Schwierigkeit beseitigt haben, die vielleicht der Anwendung des neuen Verfahrens im großen entgegenstand, solange wir noch auf die Kugelmühle angewiesen waren.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr

*W. Ziegler*

19. Februar 1955

Herrn Prof. Dr. K. Ziegler  
Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung  
Muelheim (Ruhr)

Kaiser Wilhelm-Platz 1

Sehr geehrter Herr Prof. Ziegler,

Ich hätte Ihnen sofort nach unserer Begegnung in Mülheim schreiben wollen, um Sie fuer den so freundlichen Empfang die ich in Gelegenheit meines Vortrages ueber die Oxosynthese erhielt, zu danken. Ich bitte Sie zu entschuldigen wenn ich es nicht früher gemacht habe, aber ich hatte eine sehr grosse Arbeit um mein Institut von dem ich, nach dem Tode des Prof. Levi, der im vorigen Dezember geschah, die vollständige Direktion habe, wieder zuorganisieren.

Ich habe vom Ing. De Varda und vom Ing. Orsoni ueber die interessanten Ergebnisse die Sie in der Darstellung von Katalysatoren erhielten, gehört. Unsere Forschungen befassen sich jetzt mit dem Studium der Eigenschaften der Polymeren der  $\alpha$ -Olefinen und mit der Moeglichkeit Polymeren die eine besonders regelmässige Struktur besitzen, mit der Anwendung verschiedener Methoden heterogener Katalyse, zu erhalten.

Ich sende Ihnen deshalb auch eine "Communications to the Editor" des Journals of the American Chemical Society, in dem einige Eigenschaften der Polymeren die eine besonders regelmässige Struktur haben, beschrieben sind.

Fuer einige dieser Polymere sind wir nun, mit XStrahlen-Untersuchungen, zur völligen Bestimmung der Struktur, gekommen.

Obwohl wir beweisen konnten, dass es moeglich ist, Polymeren die alle asymmetrische Atomen mit derselben Konfiguration besitzen, auch durch Katalyse mit typischen kationischen Mechanismus (z.B. mit  $\text{BF}_3$  in Abwesenheit von Schwermetallen) herzustellen, haben wir in jenem Brief nicht auf die theoretische Erklärung des katalytischen

Mechanismus der Synthese jener Polymeren mit regelmaessiger Struktur und auch nicht auf den angewandten Katalysatoren, angewiesen.

Ich habe mich schon in fruheren Zeiten mit der heterogenen Katalyse befasst, und finde die Moeglichkeit die erlaubt die Katalyse auf die Darstellung von Stoffe die eine besondere Struktur haben, zu fuehren; vom wissenschaftlichen Standpunkt aus sehr interessant.

Ich habe gehoert dass Sie sich einige Wochen Ferien nehmen werden. Im Fall dass Sie auch in diesem Jahr entscheiden wuerden, in Italien zu kommen, wuerde ich mich sehr freuen Sie sehen zu duerfen.

In der Hoffnung Sie recht bald zu sehen, sende ich Ihnen meine herzliche Gruesse

Ihr sehr ergebener



MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Ing. Orsoni  
c/o. Montecatini  
- Settore Progetti e Studi -

M i l a n o  
Via F. Turati, 18

② MOLHEIM (RUHR), den 5. 2. 55/Sg.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

*Em. Ziegler*

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich danke Ihnen bestens für Ihr Schreiben vom 21.1.55. Selbstverständlich bin ich gern bereit, Ihren Herrn Dr. Lazzari bei uns in die neue Herstellungsmethode für Aluminium-alkyle einzuarbeiten.

Wir haben ohnehin vor, unsere kleine Anlage in der nächsten Zeit wieder ins Laufen zu bringen. Zur Zeit liegt sie still, weil unser Bedarf an Aluminium-triisobutyl - wir haben einen Vorrat von etwa 100 kg stehen - zunächst gedeckt war.

Ich werde hier im Institut Auftrag geben, daß man Sie verständigt, sobald der beste Zeitpunkt für die Reise des Herrn Lazzari gekommen ist. Ich selbst bin ab Mitte nächster Woche für 4 Wochen verreist.

Ich möchte in dem Zusammenhang noch ausführen, daß wir uns sehr intensiv damit beschäftigen, eine neue einfache Methode für die Zerstäubung und Aktivierung des Aluminiums zu finden. Ich glaube, daß uns das in Kürze gelingen wird, und dann würde die Vorbehandlung des Aluminiums in der Kugelmühle überflüssig werden. Bis wir soweit sind, könnte Herr Dr. Lazzari natürlich nur unser derzeitiges Verfahren sehen, das sich immer noch der Kugelmühle bedient.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*  
(Prof. Dr. Karl Ziegler)

Prof. Natta

8.1.55

Herrn  
Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max Planck - Institut  
für Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm - Platz, 1  
Muelheim / Ruhr  
(Deutschland)

dv/ma

Betreff: Italienische Patentanmeldungen:

Ut.74 - Entsprechend den drei deutschen Anmeldungen Z 3941, Z 4603  
und Z 4604 -

Ut.75 - Entsprechend der deutsche Anmeldung Z 3942 -

---

Sehr geehrter Herr Professor !

Wir bestätigen dass, auf Grund der durch Ihren Patent-Anwalt erhaltenen Weisungen, innerhalb des 19 dies.Mon. zwei italienische Patentanmeldungen, den obgenannten deutschen Patentanmeldungen entsprechend, von Patentanwalt Racheli eingereicht werden werden. Die uns von Ing.Racheli unterbreitete Übersetzungen sind wörtlich den zwei von Dr. Kreisler vorbereiteten Texten entsprechend.

Wir werden darauf achten, dass diese nicht als Zusatzpatente der italienischen Patentanmeldung, Nr.26.518 des 19/10/54 (unser Zeichen F.128) angemeldet werden, sondern als unabhängige Patente, und dass für die Anmeldung Ut.74 auch die Prioritäten der deutschen Anmeldungen Z 4603 des 11.12.1954 und Z 4604 des 13.12.54 beansprucht werden.

Bei Überprüfung des von Ihnen gesandten Textes, der drei deutschen Einzelpatentanmeldungen entspricht, haben wir bemerkt, dass Ihrerseits auch die Polymerisation des Äthylens, mittels Aluminiumalkylverbindungen und Eisen Sais Katalysatoren beschrieben und beansprucht worden ist. Wir halten es für richtig Sie zu benachrichtigen, dass unsererseits ein Patent über die Äthylenspolymerisation, bei Gegenwart von aus Aluminiumalkyl-Verbindungen und Eisen (III) Sais gebildeten Katalysatoren am 15.11.1954 in Italien angemeldet wurde.

Das gleichzeitige Bestehen der beiden Patentanmeldungen in Italien, wo keine Vorprüfung existiert, kann an sich vorläufig weder Schwierigkeiten noch Hindernisse bewirken, wenigstens bis die Patente nicht erteilt und ausgegeben werden, was sehr wahrscheinlich nicht vor dem nächsten Sommer stattfinden wird.

./.

8/1/55.

..... 2)

Wir sind jedoch überzeugt dass nicht nur der obenangeführte Fall, aber auch die, aus den am 8 Juni, am 27 Juli und am 3 August 1954 hinterlegten italienischen und deutschen Patentanmeldungen entstandene, Situation, eine baldige und gegenseitig befriedigende Lösung finden werden.

Hochachtungsvoll !

"MONTECATINI"

*f.to Osomi Gelli*

I begin Ziegler

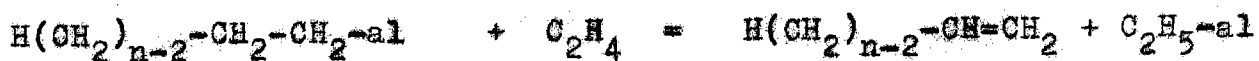
POLYMERISATION VON ÄTHYLEN UND ANDEREN OLEFINEN.

---

Von Prof. Dr. Karl Ziegler, Dr. E. Holzkamp, Dr. H. Breil und Dr. H. Martin<sup>x)</sup>

Aus dem Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a.d. Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Äthylen, über die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte ) in der in- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drucke als 1 Atm. anzuwenden braucht, man sogar mit Drucken oder Partialdrucken von weit weniger als 1 Atm. arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden, Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. „Verdrängungsreaktion“



ein Vorgang, der für die Entwicklung der „gelenkten“ Polymerisation des Äthylens zu höheren  $\alpha$ -Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Äthylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Äthylen abspaltet. Bei einer systematischen Durchmusterung des Periodischen Systems nach „Nickelanalogen“ mit Bezug auf diese Reaktion stiessen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Äthylenpolymerisation ausüben. Im Zuge einer nach dieser Beobachtung notwendig gewordenen Arbeitsteilung hat H. Martin dann den „Normaldruck-prozess“ gefunden und entwickelt, insbesondere im Hinblick auf die Beeinflussung des durchschnittlichen Molekulargewichts. Die ersten erhaltenen Produkte hatten (viscosimetrisch „bestimmte“) Molegewichte von etwa 300.000 und liessen sich nicht so einfach verarbeiten wie das Hochdruckpolyäthylen. Beim ausführlichen Studium wurde dann erkannt, dass relativ geringfügige Änderungen in der Katalysatorherstellung und Zusammensetzung das Molekular-

---

x) Meine Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitwirkung an der Arbeit genannt.

K. Ziegler.

)

gewicht sehr stark beeinflussen, ohne an der Geschwindigkeit des Prozesses (Raum-Zeit-Ausbeute) etwas wesentliches zu ändern. So überdeckt das Verfahren heute ziemlich gleichmässig den Molekulargewichtsbereich von etwa 20.000 bis zu etwa 3.000.000. Das neue Polyäthylen besitzt einen hohen Grad von Kristallinität<sup>x)</sup> und ist offenbar praktisch völlig linear (im I.R.-Spektrum keine Methylgruppen nachweisbar). Die Typen mit  $M = \text{ca. } 100.000 - 300.000$  ähneln in den Eigenschaften den Superpolyamiden, die höchstmolekularen dem Teflon, insbesondere hinsichtlich der Art der Verarbeitung und Formgebung (natürlich sind sie brennbar). Die Tatsache, dass gewisse Sorten unseres Polyäthylens reckbar und ausgezeichnete, den Superpolyamidfäden ähnliche Fäden geben, haben wir schon in den ersten 10 Tagen der Beschäftigung mit unserem Polyäthylen erkannt.

Zur Theorie des Polymerisationsprozesses ist zu sagen, daß eine Radikalkette oder ein kationischer Kettenmechanismus mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Vielleicht liegt ein anionischer Mechanismus, eventuell in der Abart einer sehr schnellen stufenweisen metallorganischen Synthese vor. Es erscheint aber auch nicht unmöglich, dass die Polymerisation keinem der drei üblichen Schemen entspricht.

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, daß Mischpolymerisation zwischen Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen möglich ist. Die Polymerisation reiner  $\alpha$ -Olefine schien gemäss ersten Versuchen schwieriger zu gehen, weshalb ihre Untersuchung im Interesse einer raschen Entwicklung des Normaldruck-Polyäthylens zunächst zurückgestellt wurde. Später fanden wir dann, dass sie mit unseren Katalysatoren auch leicht gelingt. Als Berater eines unserer Lizenznehmer ~~umständen heraus~~ hat G. Natta wenige Wochen nach der Entdeckung der neuen Äthylen-Polymerisation von uns alle Einzelheiten unserer Methode erfahren. Er hat dann zunächst genau mit unseren Polyäthylenkatalysatoren, anschliessend mit etwas abgewandelten Typen die schönen Untersuchungen über Poly- $\alpha$ -olefine ausgeführt, über die er in der letzten Zeit mehrfach berichtete). Da mangels einer authentischen Publikation von uns Herrn Natta eine Zitierung unserer Vorarbeit bisher nicht möglich war, stellen wir im Einverständnis mit ihm diese Zusammenhänge hiermit klar.

)  
)

x) Wir sind  
sehr Prof. G.  
Natta, Mailand  
für die Röntgen-  
untersuchung  
unseres Poly-  
äthylens sehr  
dankbar.

### III B. m. G. Natta

Die Polymerisation eines reinen alpha-Olefins gelang in einem ersten orientierenden Versuch zunächst nicht. Das besagte nicht viel, da wir unter ähnlichen Bedingungen wie mit Aethylen gearbeitet hatten und man davon ausgehen durfte, dass zwischen Aethylen und den alpha-Olefinen gewisse Unterschiede im Verhalten bestehen würden. Für eine planmäßige Bearbeitung der Polymerisation der alpha-Olefine erschien uns eine Umstellung der Versuchstechnik zweckmässig, auf die wir uns zunächst einzurichten hatten. Daher stellten wir die Beschäftigung mit den alpha-Olefinen zurück im Interesse einer raschen Entwicklung des Normal-Druck-Polyäthylens. Nach Beschaffung geeigneter Apparaturen (und Anwendung bestimmter Bedingungen) fanden wir dann, dass auch reine alpha-Olefine ohne besondere Schwierigkeiten durch unsere Katalysatoren polymerisiert werden können.

Etwa 2 1/2 Monate nach der sehr frühzeitigen Bekanntgabe unseres Polyäthylenprozesses an einen unserer Lizenznehmer hat G. Natta in Zusammenarbeit mit diesem Lizenznehmer Versuche über die Einwirkung unserer Polyäthylenkatalysatoren auf alpha-Olefine aufgenommen und anschliessend im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der alpha-Olefine rasch entwickelt. G. Natta hat in der letzten Zeit mehrfach über seine Arbeiten berichtet (1) und mitgeteilt, dass es ihm gelungen sei, in Poly-alpha-Olefinen zwei verschiedene Typen von Polymeren nachzuweisen, von denen der eine nach einem einheitlichen sterischen Prinzip aufgebaut ist und sich durch bemerkenswerte und unerwartete Eigenschaften auszeichnet. Seine Bemühungen gingen dahin, die Polymerisation so zu leiten, dass möglichst viel von diesen interessanten neuen Produkten entsteht.

G. Natta hatte die besondere Liebeshuldigung, die zunächst verwandten Polymerisationserreger "Ziegler-Katalysatoren" (°) zu

---

Der Ausdruck ist einer uns bekannten, noch nicht publizierten Patentanmeldung entnommen.

nennen und damit den Ausgangspunkt seiner Arbeit loyal zu kennzeichnen . Er hat diese " Ziegler - Katalysatoren " aus dem ange-deuteten Gesichtspunkt heraus anschliessend modifiziert .

Privatmitteilungen G. Natta zufolge ist die neuartige Polymerization auch mit ganz anders gearteten Katalysatoren moeglich. diese andersgearteten Katalysatoren waren nach Informationen aus der gleichen Quelle noch vor kurzem weniger gut brauchbar, als diejenigen Katalysatorsysteme, deren erst entdeckte Vertreter diese Untersuchung angeregt haben . Wir moechten , im Einvernehmen mit Herrn Prof. Natta , in unserer ersten Veroeffentlichung ueber dieses Arbeitsgebiet die oben beschriebenen Zusammenhänge zwischen unserer Untersuchungen und den von Herrn Prof. Natta durchgefuehrten klarstellen.

- I) G. Natta - "Atti Acc. Naz. Lincei , Memorie (VIII), 4 , 6I-7I (I955)
- 2) G. Natta - " J. of Polymer Science " ( XVI) , I43. (I955)
- 3) G. Natta ; P. Pino ; P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio - J. of Am. Chem. Soc. 77 , I708 ( I955)
- 4) G. Natta , P. Corradini "Atti Accademia Nazionale Lincei"- Memorie 4, VIII, 73-80 ( I955) ; Rendiconti Acc. Naz. Lincei VIII, I8, I9 ( I955)
- 5) G. Natta , P. Corradini, "Die Makromolekular Chemie" I6, 77-80 ( I955)



Die Polymerisation eines reinen alpha-Olefins gelang in einem ersten orientierenden Versuch zunächst nicht. Das besagte nicht viel, da wir unter ähnlichen Bedingungen wie mit Aethylen gearbeitet hatten und man davon ausgehen durfte, dass zwischen Aethylen und den alpha-Olefinen gewisse Unterschiede im Verhalten bestehen würden. Für eine planmäßige Bearbeitung der Polymerisation der alpha-Olefine erschien uns eine Umstellung der Versuchstechnik zweckmässig, auf die wir uns zunächst einzurichten hatten. Daher stellten wir die Beschäftigung mit den alpha-Olefinen zurück im Interesse einer raschen Entwicklung des Normal-Druck-Polyäthylens. Nach Beschaffung geeigneter Apparaturen und Anwendung bestimmter Bedingungen fanden wir dann, dass auch reine alpha-Olefine ohne besondere Schwierigkeiten durch unsere Katalysatoren polymerisiert werden können.

Etwa 2 ~~1/2~~ Monate nach der sehr frühzeitigen Bekanntgabe unseres Polyäthylenprozesses an einen unserer Lizenznehmer hat G.Natta in Zusammenarbeit mit diesem Lizenznehmer Versuche über die Einwirkung unserer Polyäthylenkatalysatoren auf alpha-Olefine aufgenommen und anschliessend im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der alpha-Olefine rasch entwickelt. G.Natta hat in der letzten Zeit mehrfach über seine Arbeiten berichtet (1) und mitgeteilt, dass es ihm gelungen sei, in Poly-alpha-Olefinen zwei verschiedene Typen von Polymeren nachzuweisen, von denen der eine nach einem einheitlichen sterischen Prinzip aufgebaut ist und sich durch bemerkenswerte und unerwartete Eigenschaften auszeichnet. Seine Bemühungen gingen dahin, die Polymerisation so zu leiten, dass möglichst viel von diesen interessanten neuen Produkten entsteht.

G.Natta hatte die besondere Liebeshwürdigkeit, die zunächst verwandten Polymerisationserreger "Ziegler-Katalysatoren" (2) zu

---

Der Ausdruck ist einer uns bekannten, noch nicht publizierten Patentanmeldung entnommen.

nennen und damit den Ausgangspunkt seiner Arbeit loyal zu kennzeichnen . Er hat diese " Ziegler - Katalysatoren " aus dem ange-deuteten Gesichtspunkt heraus anschliessend modifiziert .

Privatmitteilungen G. Natta zufolge ist die neuartige Polymerization auch mit ganz anders gearteten Katalysatoren moeglich. diese andersgearteten Katalysatoren waren nach Informationen aus der gleichen Quelle noch vor kurzem weniger gut brauchbar, als diejenigen Katalysatorsysteme, deren erst entdeckte Vertreter diese Untersuchung angeregt haben . Wir moeg<sup>n</sup>ten , im Einvernehmen mit Herrn Prof. Natta , in unserer ersten Veroeffentlichung ueber dieses Arbeitsgebiet die oben beschriebenen Zusammenhaenge zwischen unserer Untersuchungen und den von Herrn Prof. Natta durchgefuehrten klarstellen.

- 1) G. Natta - "Atti Acc. Naz. Lincei , Memorie (VIII), 4 , 61-71 (1955)
- 2) G. Natta - " J. of Polymer Science " ( XVI ) , 143. (1955)
- 3) G. Natta ; P. Pino ; P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio - J. of Am. Chem. Soc. 77 , 1708 ( 1955)
- 4) G. Natta , P. Corradini "Atti Accademia Nazionale Lincei"- Memorie 4, VIII, 18-80 ( 1955) ; Rendiconti Acc. Naz. Lincei VIII, 18, 19 ( 1955)
- 5) G. Natta , P. Corradini, "Die Makromolekular Chemie" 16, 77-80 ( 1955)

## Polymerisation des Aethylens und anderer Olefine

Die Autoren berichten ueber die bei einem neuen Prozess zur Produktion von Polymeren des Aethylens bei Atmosphaerendruck angewandten Katalysatoren und ueber die Natur dieser Katalyse; ferner ueber die Moeglichkeit Polymeren zu erhalten, die nach Belieben Molekulargewichte im Bereich ~~zwischen~~<sup>zwischen</sup> wenigen Tausenden und einigen Millionen besitzen und die einen hohen Kristallisationsgrad aufweisen.

Sie berichten sodann darueber, wie die von den Autoren fuer die Aethylenpolymerisation gefundenen Katalysatoren, auch fuer die Copolymerisation des Aethylens mit alpha-Olefinen angewendet werden koennen und wie es G.Natta und Mitarbb.mit Hilfe dieser Katalysatoren moeglich war zum ersten Mal die Polymerisation von reinen ~~einigen~~ alpha-Olefinen zur Gewinnung von zwei neuen Typen von Polymeren, die sich voneinander durch die verschiedenartige sterische Konfiguration ihrer Makromolekuele unterscheiden, zu realisieren.

The A.A. give a summary of their studies on the nature of the catalytic process and of the catalysts used in a new process for the production of polyethylene at atmospheric pressure, and on the possibility of producing highly crystalline polymers having molecular weight from a few ~~thousands~~ <sup>X</sup> ~~thousands~~ to several millions.

The catalysts used by the A.A. for the polymerisation of ~~ethylene~~ <sup>www</sup> ~~ethylene~~ ethylene may be used for the copolymerisation of ethylene with  $\alpha$ -olefins. These catalysts have enabled G. Natta and coworkers to polymerise for the first time pure  $\alpha$ -olefins, <sup>to</sup> ~~which~~ give new types of polymers different from the others for their sterical configuration of their macromolecules

Les auteurs réfèrent sur la nature de la catalyse et des catalyseurs employés dans un nouveau procédé pour la production de polyéthylène à pression atmosphérique et sur la possibilité d'obtenir des polymères ayant, à loisir, des poids moléculaires compris entre quelques milliers et quelques millions, caractérisés par une haute cristallinité.

Ils reportent en outre le fait que les catalyseurs sont applicables à la copolymérisation de l'éthylène avec les alpha-oléfinés et comme ils aient pu permettre à G.Natta et coll. de réaliser pour la première fois la polymérisation d'alpha-oléfinés purs pour la production de deux nouveaux types de polymères, qui diffèrent l'un de l'autre par la diverse configuration stérique de leurs macromolécules.

Dupli  
18 SET 1955

Fertene  
Dell'Asst  
88

KARL ZIEGLER, E. HOLZKAMP, H. BREIL e H. MARTIN (\*)

## Polimerizzazione dell'etilene e di altre olefine

Gli AA. riferiscono sulla natura della catalisi e sui catalizzatori impiegati in un nuovo processo per la produzione di polietilene a pressione atmosferica, e sulla possibilità di ottenere polimeri aventi, a piacere, pesi molecolari compresi tra poche migliaia ed alcuni milioni, caratterizzati da un'alta cristallinità.

Riferiscono poi come i catalizzatori trovati dagli AA. per la polimerizzazione dell'etilene siano applicabili alla copolimerizzazione dell'etilene con alfa-olefine e come essi abbiano consentito a G. NATTA e collaboratori di realizzare per la prima volta la polimerizzazione di alfa-olefine pure per la produzione di due nuovi tipi di polimeri, che differiscono per la diversa configurazione sterica delle loro macromolecole.

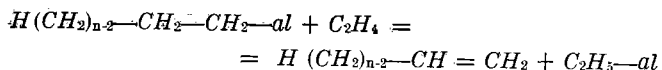
Siamo lieti di pubblicare queste prime notizie che il prof. ZIEGLER ha inviato contemporaneamente a questa nostra rivista ed alla «Angewandte Chemie» sul suo nuovo processo di polimerizzazione dell'etilene, che tanta risonanza ha avuto in Europa e negli S.U.A.

L'interesse di tale procedimento è dovuto al fatto che esso opera a pressione ordinaria, mentre i polietilene prodotti con i processi derivati dai brevetti della Imperial Chemical Industries vengono ottenuti a pressioni di oltre 1.000 at.

In Italia si è già iniziato su scala sperimentale una produzione di polietilene lineare col procedimento Ziegler che viene denominato «Rotene», mentre rimane il nome «Fertene» per i polietilene ramificati.

### LA REDAZIONE

10  
Il nostro nuovo processo di polimerizzazione dell'etilene, sul quale sono apparse già molte notizie preliminari (1), più o meno attendibili, nella letteratura tedesca ed internazionale, non richiede l'applicazione di pressioni superiori ad una atmosfera, ma può essere effettuato anche a pressioni totali o parziali inferiori all'atmosfera. Esso è stato scoperto durante prove eseguite con lo scopo di trovare delle sostanze che, aggiunte all'alluminio-trietile, svolgano un'azione simile a quella del nichel. Come è noto, il nichel catalizza la cosiddetta «reazione di spostamento»:



che è diventata importante per lo sviluppo della polimerizzazione «guidata» dell'etilene ad  $\alpha$ -olefine superiori. In tale reazione, dopo formazione di un alluminio-alchile superiore da alluminio-trietile ed etilene, si libera da quest'ultimo la catena alchilica sotto forma

di olefina per azione dell'etilene in presenza di nichel (2).

Esaminando sistematicamente il comportamento dei diversi elementi del sistema periodico, per trovare degli «analoghi del nichel» per quanto riguarda questa reazione, i tre primi degli AA. sopramenzionati trovarono delle combinazioni, che esercitano una reazione catalitica spiccatissima sulla polimerizzazione dell'etilene.

In seguito ad una suddivisione del lavoro, resasi necessaria dopo queste osservazioni, H. MARTIN ha allora trovato e sviluppato il «processo a pressione normale» specialmente per quanto riguarda la possibilità di influire sul peso molecolare medio. I primi prodotti ottenuti avevano un peso molecolare di 300.000 («determinato» viscosimetricamente) e non si lasciavano lavorare così facilmente come il polietilene preparato mediante il processo ad alta pressione. Si è poi osservato durante un esame approfondito che è possibile influire molto fortemente sul peso molecolare, senza alterare sostanzialmente la velocità del processo (resa/volume tempo), modificando relativamente poco il modo di preparazione e la composizione del catalizzatore. Il procedimento copre così in modo assai regolare il campo dei pesi molecolari da 20.000 circa a 3.000.000 circa. Il nuovo polietilene possiede un alto grado di cristallinità (3) ed è, a quanto pare, praticamente del tutto lineare (nello spettro infrarosso non si trovano gruppi metilici). I tipi di polimero con peso molecolare da circa 100.000 a 300.000 assomigliano nelle loro proprietà alle superpoliammidi, quelli con peso molecolare più alto invece al Teflon, specialmente per quanto riguarda il modo di lavorazione e di forgiatura (naturalmente differiscono nella combustibilità). Il fatto che certi tipi del nostro polimero risultano stirabili e forniscono ottime fibre simili a quelle delle superpoliammidi, era già stato da noi osservato nei primi dieci giorni in cui ci occupammo del nostro polietilene.

Per quanto riguarda la teoria del processo di polimerizzazione è da osservare che si possono escludere

(\*) I collaboratori sono indicati nell'ordine della loro partecipazione al lavoro.

(1) cfr. p. es. *Nachr. Chem. u. Technik* 41, 127 (1955); *Chemie Ing. Techn.* 27, 230 (1955); *Chem. Engng. News* 33, 2152 (1955); *Ind. Engng. Chem.* 47, fasc. Aprile, 11A (1955); *Rubber a. Plastics Age* 36, 349 (1955).

(2) *Brennstoffchem.* 35, 321 (1954).

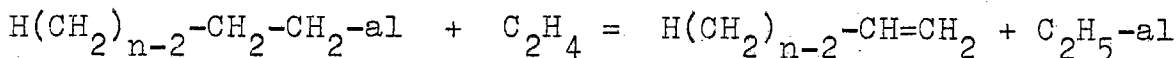
(3) Per le ricerche roentgenografiche i nostri preparati, ringraziamo molto il prof. Natta, Milano.

# POLYMERISATION VON AETHYLEN UND ANDEREN OLEFINEN

Von Prof. Dr. Karl Ziegler, Dr. E. Holskamp, Dr. H. Breil und Dr. H. Martin<sup>(x)</sup>

Aus dem Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Aethylen, ueber die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte in der in- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drucke als 1 Atm. anzuwenden braucht, man sogar mit Drucken oder Partialdrucken von weit weniger als 1 Atm. arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden, Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. "Verdrängungsreaktion"



ein Vorgang, der fuer die Entwicklung der "gelenkten" Polymerisation des Aethylens zu höheren  $\alpha$ -Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Aethylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Aethylen abspaltet. Bei einer ~~systematischen~~ systematischen Durchmusterung des Periodischen Systems nach "Nickel-analogen" mit Bezug auf diese Reaktion stiessen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Aethylenpolymerisation ausueben. Im Zuge einer nach dieser Beobachtung notwendig gewordenen Arbeitsteilung hat H. Martin dann den "Normaldruck-prozess" gefunden und entwickelt, insbesondere im Hinblick auf die Beeinflussung des durchschnittlichen Molekulargewichts. Die ersten erhaltenen Produkte hatten (viscosimetrisch "bestimmte") Molgewichte von etwa 300.000 und liessen sich nicht so einfach verarbeiten wie das Hochdruckpolyäthylen. Beim ausführlichen Studium wurde dann erkannt, dass relativ geringfügige Änderungen in der Katalysatorherstellung und Zusammensetzung das Molekulargewicht sehr stark beeinflussen, ohne an der Geschwindigkeit des Prozesses (Raum-Zeit-Ausbeute) etwas wesentliches zu ändern. So ueberdeckt das Verfahren heute ziemlich gleichmäßig den Molekulargewichtsbereich von etwa 20.000 bis zu etwa 3.000.000. Das neue Polyäthylen ~~besitzt einen hohen Grad von Kristallinität wie sind Herrn Prof. G. Natta, Mailand fuer die Roentgen-untersuchung unserer Polyäthylen sehr dankbar und ist~~

(x) Meine Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitwirkung an der Arbeit genannt

K. Ziegler



besitzt einen hohen Grad von Kristallinität<sup>(+)</sup> und ist offenbar praktisch völlig linear (im I.R.-Spektrum keine Methylgruppen nachweisbar). Die Typen mit  $M = \text{ca. } 100.000 - 300.000$  ähneln in den Eigenschaften den Superpolyamiden, die höchstmolekularen dem Teflon, insbesondere hinsichtlich der Art der Verarbeitung und Formgebung (natürlich sind sie brennbar). Die Tatsache, dass gewisse Sorten unseres Polyäthylens reckbar und ausgezeichnete, den Superpolyamidfäden ähnliche Fäden geben, haben wir schon in den ersten 10 Tagen der Beschäftigung mit unserem Polyäthylen erkannt.

Zur Theorie des Polymerisationsprozesses ist zu sagen, dass eine Radikalkette oder ein kationischer Kettenmechanismus mit grosster Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Vielleicht liegt ein anionischer Mechanismus, eventuell in der Abart einer sehr schnellen stufenweisen metallorganischen Synthese vor. Es erscheint aber auch nicht unmöglich, dass die Polymerisation keinem der drei ueblichen Schemen entspricht.

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, dass Mischpolymerisation zwischen Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen möglich ist. Die Polymerisation reiner  $\alpha$ -Olefine schien gemäss ersten Versuchen schwieriger zu gehen, weshalb ihre Untersuchung im Interesse einer raschen Entwicklung des Normaldruck-Polyäthylens zunächst zurückgestellt wurde. Später fanden wir dann, dass sie mit unseren Katalysatoren auch leicht gelingt. Als Berater eines unserer Lizenznehmer hat G.Natta wenige Wochen nach der Entdeckung der neuen Äthylen-Polymerisation von uns alle Einzelheiten unserer Methode erfahren. Er hat dann zunächst genau mit unseren Polyäthylenkatalysatoren, anschliessend mit etwas abgewandelten Typen die schönen Untersuchungen ueber Poly- $\alpha$ -olefine ausgeführt, ueber die er in der letzten Zeit mehrfach berichtete. Da mangels einer authentischen Publikation von uns Herrn Natta eine Zitierung unserer Vorarbeit bisher nicht möglich war, stellen wir im Einverständnis mit ihm diese Zusammenhänge hiermit klar.

(+) Wir sind Herrn Prof. G.Natta, Mailand für die Roentgen untersuchung unserer Polyäthylens sehr dankbar.

# Aluminium in der organischen Chemie

Arbeiten des  
Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung  
Mülheim/Ruhr

ANGEWANDTE CHEMIE

VERLAG CHEMIE · GMBH · WEINHEIM / BERGSTR.

**Herstellung von Aluminiumalkylen  
und Dialkylaluminiumhydriden**  
(Zuschrift 1)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. H. G. GELLERT,  
Dr. K. ZOSEL, Dr. W. LEHMKUHL  
und cand. chem. W. PFOHL

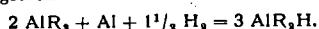
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die Entdeckung der Addition von Äthylen und dessen mono- bzw. 1,1-disubstituierten Homologen an Aluminiumhydrid unter glatter Bildung von Aluminiumtriäthyl bzw. dessen höheren Homologen mit ausschließlich primär gebundenem Aluminium<sup>1)</sup> ist für die Herstellung von Aluminiumalkylen ohne praktische Bedeutung, da Aluminiumhydrid nicht direkt, sondern nur auf einem kostspieligen Umweg zugänglich ist. Es wurde jetzt gefunden, daß man unter bestimmten, leicht einzuhaltenden Bedingungen Olefine, Wasserstoff und Aluminium unmittelbar zu Aluminiumalkylen zusammenlagern kann.

Beispiele:

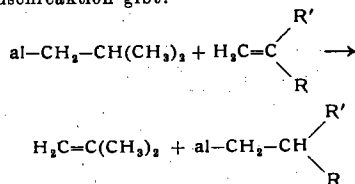
- 1.)  $Al + 3 C_2H_4 + 1\frac{1}{2} H_2 \rightarrow Al(C_2H_5)_3$
- 2.)  $Al + 3 H_2C=CH-CH_3 + 1\frac{1}{2} H_2 \rightarrow Al(CH_2-CH_2-CH_3)_3$
- 3.)  $Al + 3 H_2C=C(CH_3)_2 + 1\frac{1}{2} H_2 \rightarrow Al(CH_2-CH(CH_3)_2)_3$

Die Reaktion erfordert Temperaturen (~120 °C), bei denen in den Fällen 1) und 2) die eingesetzten Olefine mit den Reaktionsprodukten weiterreagieren können, so daß nur 3) ohne weiteres geht. Es lassen sich aber auch die Vorgänge 1) und 2) glatt durchführen, wenn man folgende Beobachtung ausnutzt: Aluminium, Aluminiumtrialkyle und Wasserstoff vermögen miteinander bei über 100 °C wie folgt unter Bildung von Dialkylaluminiumhydriden zu reagieren:



Da Dialkylhydride bei weit unter 100 °C rasch Olefine zu Aluminiumtrialkylen addieren, lassen sich Wasserstoff und Aluminium einerseits, Olefin andererseits in getrennten Reaktionsstufen bei verschiedenen Temperaturen einführen und die angegebenen Komplikationen sind nicht möglich. Man kann auch in einer Stufe arbeiten, wenn man durch geeignete Maßnahmen dafür sorgt, daß in der Reaktionsmischung stets freies Aluminiumdialkylhydrid vorhanden ist. Setzt man das Olefin nicht schneller zu, als sich das Dialkylhydrid nachbildet, so verschwindet das Olefin sehr rasch aus der Reaktionsmischung und wiederum sind Sekundärreaktionen nicht möglich. (Zum Schluß kann man sinngemäß entweder Dialkylhydride oder Aluminiumtrialkyle erzeugen<sup>2)</sup>).

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Aluminiumalkylen nutzt die Tatsache aus, daß das nach 3) spielend leicht herstellbare Aluminiumtriisobutyl beim Erwärmen mit Olefinen die folgende Austauschreaktion gibt:



(al =  $\frac{1}{3}$  Al, R = Kohlenwasserstoff-Rest, R' = H oder Kohlenwasserstoff-Rest).

Aluminiumtrialkyle und -dialkylhydride sind durch diese Reaktionen die am leichtesten zugänglichen metallorganischen Verbindungen geworden.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 215]

**Elektrolytische Abscheidung von Aluminium**  
(Zuschrift 2)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. LEHMKUHL  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die bereits kurz beschriebene<sup>3)</sup> flüssige Komplexverbindung  $NaF \cdot 2Al(C_2H_5)_3$  bzw.  $Na[Al(C_2H_5)_3F] \cdot Al(C_2H_5)_3$  ist ein vorzüglicher Leiter des elektrischen Stroms und liefert an der Kathode auch bei Anoden aus unreinem Aluminium ein hochreines 99,999-

<sup>1)</sup> Diese Ztschr. 64, 323 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 589, 91 [1954],

<sup>2)</sup> Diese Verfahren sind Gegenstand einer Reihe in- und ausländischer Patentanmeldungen.

<sup>3)</sup> Diese Ztschr. 67, 213 [1955]; DBP 925 348; 931 107.

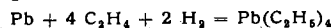
proz. Aluminium. Man kann so Aluminiumüberzüge auf Fremdmetallen herstellen, die sich durch weitgehende Porenfreiheit bei hoher chemischer Resistenz auszeichnen, also eine sehr gute Schutzwirkung besitzen<sup>4)</sup>. Man kann weiter Aluminium raffinieren<sup>5)</sup> in einem Verfahren, das technologisch der elektrolytischen Kupferraffination analog ist. Der Energiebedarf pro kg Aluminium ist mit 2 bis 3 kW/h etwa  $\frac{1}{7}$  von dem des „Dreischichtenverfahrens“. Der Elektrolyt ist mittels des Verfahrens der vorangehenden Notiz sehr leicht zugänglich. Ein Nachteil ist die Luftempfindlichkeit des Elektrolyten, der in geeigneter Weise (Abdecken mit Paraffinöl, Schutzgas) Rechnung getragen werden muß. Verbrauch an Elektrolyt tritt praktisch nicht ein.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 216]

**Ein neues Verfahren zur Herstellung  
von Bleitetraäthyl**  
(Zuschrift 3)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. LEHMKUHL  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Verwendet man bei der voranstehend beschriebenen Elektrolyse Anoden aus Blei<sup>5)</sup>, so bildet sich anodisch quantitativ Bleitetraäthyl. Es ist im Elektrolyten schwer löslich, läuft von der Anode herunter und sammelt sich unten als flüssige Schicht an, die leicht – auch kontinuierlich – abgezogen werden kann. Das kathodisch abgeschiedene Aluminium wird gemäß der 1. hier stehenden Zuschrift mit Äthylen und Wasserstoff wieder in Aluminiumtriäthyl zurückverwandelt, das im Kreislauf in den Elektrolyten zurückgeführt wird. Der Bruttoprozeß ist also



d. h. die zunächst nur für Aluminiumalkyle mögliche direkte Herstellung aus Metall, Olefin und Wasserstoff ist über die zwischengeschaltete Elektrolyse auch auf das Blei<sup>6)</sup> auszudehnen (mit einer Reihe von anderen Metallen ist das Ergebnis analog<sup>6)</sup>).

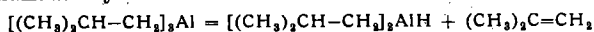
Bei Beachtung besonderer Maßnahmen kann man auch Erzeugung von Bleitetraäthyl und Raffination von Aluminium miteinander kombinieren<sup>6)</sup>, d. h. man geht mit Hüttenaluminium bei der Herstellung des Aluminiumtriäthyls in den Prozeß ein und geht laufend mit dem wesentlich wertvolleren „Raffinat“ (99,99 % Aluminium) aus dem Prozeß heraus. Der Wertzuwachs des Raffinats deckt etwa die Kosten für Äthylen und Wasserstoff. Pro kg Bleitetraäthyl sind dann noch nötig: 665 g Blei neben einigen wenigen kW/h. Das bisherige Verfahren gemäß  $PbNa_4 + 4 ClC_2H_5 = Pb(C_2H_5)_4 + 4 NaCl$  erfordert pro kg  $Pb(C_2H_5)_4$  665 g Blei, 800 g Chloräthyl und 330 g Natrium. (Die Ausbeute auf  $Na + C_2H_5Cl$  bezogen beträgt etwa 90 %). Außerdem wird eine Pb-Na-Legierung mit nur 10 bis 20 % Natrium angewandt. Es bleibt daher Blei übrig, das jeweils wiedergewonnen und in den Prozeß zurückgeführt werden muß.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 217]

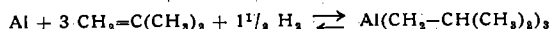
**Eine Möglichkeit zur ausschließlichen  
chemischen Raffination von Aluminium**  
(Zuschrift 4)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER und Dr. H. G. GELLERT  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Das nach Gleichung 3) der ersten hier publizierten Zuschriften leicht zugängliche Aluminiumtriisobutyl verliert beim Erhitzen auf 150 °C leicht 1 Mol Isobutylen und geht in Diisobutylaluminiumhydrid über



Das Diisobutylhydrid zerfällt bei ca. 250 °C glatt in Aluminium, Isobutylen und Wasserstoff. Die Gleichung 3) der ersten Zuschrift kann demnach als reversibler Vorgang gemäß



beschrieben werden. Bei tiefer Temperatur (~120 °C) und unter Druck löst sich das Aluminium auf, bei hoher und unter Abführung der Zersetzungsgase scheidet es sich wieder ab. Die Hilfsstoffe (Wasserstoff, Isobutylen) werden ohne Verlust wiederverhalten. Hierauf sollte sich ein Raffinationsverfahren für Aluminium grün-

<sup>4)</sup> DP-Anm. Z. 4338 VIa/40c.

<sup>5)</sup> Vgl. F. Hein u. a., Z. anorg. allg. Chem. 141, 161, 188–89, 190, 224 [1924]; ebenda 158, 153–64, 171–73 [1926]. F. Hein, diese Ztschr. 51, 503 [1938].

<sup>6)</sup> Zum Patent angemeldet.

den lassen<sup>7)</sup>, dessen technologisches Analogon etwa die Gewinnung von Carbonylisen oder Carbonylnickel wäre. Auch für die Erzeugung von Aluminium-Spiegeln auf erhitzten Oberflächen eignet sich die Zersetzung des Aluminium-diisobutylhydrids<sup>7)</sup>.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 218]

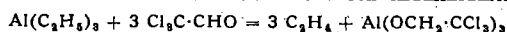
## Dialkylaluminiumhydride und Aluminiumtriisobutyl als Reduktionsmittel statt Lithiumaluminiumhydrid (Zuschrift 5)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. KURT SCHNEIDER und Dr. JOSEF SCHNEIDER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die in Zuschrift 1) und Zuschrift 4) beschriebenen außerordentlich einfachen neuen Herstellungsmöglichkeiten für Dialkylaluminiumhydride bzw. Diisobutylaluminiumhydrid regten zu einer ausführlichen Untersuchung der Eignung dieser Stoffe als Reduktionsmittel an. Dabei zeigte sich folgendes: Die Verbindungen  $R_2AlH$  führen — in der Mehrzahl der Fälle sehr glatt — zu denselben Produkten, wie sie auch mit  $LiAlH_4$  erhalten werden können. Normal tritt aber nur eine Al—H-Bindung pro Mol des Dialkylhydrids in Reaktion, d. h. für die Reduktion von z. B. Estern zu Alkoholen benötigt man 2 Mol Dialkylhydrid. Komplikationen durch die am Aluminium noch verbleibenden Alkylreste treten fast nie auf, da gegenüber Carbonyl- und ähnlichen Gruppen regelmäßig nur die erste Al—C-Bindung in Aluminiumtrialkylen reaktionsfähig ist und weitere Al—C-Bindungen nicht mehr reagieren, falls die erste Valenz nicht mehr an C, sondern z. B. an O oder N gebunden ist.

Die Isobutyl-Verbindungen  $[(CH_3)_2CH-CH_2]_2AlH$  und  $[(CH_3)_2CH-CH_2]_3Al$  reagieren gegenüber bestimmten Aldehyden einfach wie eine Mischung von Isobutylen und  $AlH_3$ , d. h. es werden 3 Mol der Aldehyde pro Mol der Isobutyl-Verbindung zu Alkoholen reduziert. Die Reaktion ist der von H. Meerwein<sup>8)</sup> und Mitarbb. beobachteten Reduktion des Chlorals durch Aluminiumtriäthyl



analog, hat aber eine weitere Gültigkeit. Ähnlich glatt wie mit Chloral reagieren die Isobutyl-Verbindungen noch mit aromatischen Aldehyden und mit ungesättigten Aldehyden vom Typ des Zimtaldehyds (was Aluminiumtriäthyl nicht tut).

Auch soweit (iso)  $(C_4H_9)_2AlH$  mit anderen Carbonyl-Verbindungen als den eben genannten nur im Verhältnis 1:1 reagiert, ist (iso)  $(C_4H_9)_3Al$  sein vollwertiges Äquivalent. Bei der Reaktion wird dann 1 Mol Isobuten abgestoßen.

Die auf 2 H-Atome berechneten Reduktionsäquivalente sind:

bei	normal	bei $Cl_3C-CHO$ , Ar-CHO, Ar-CH=CH-CHO
iso. $(C_4H_9)_2Al$	198 g	66 g
iso. $(C_4H_9)_3AlH$	131 g	43,7 g
$(C_2H_5)_2AlH$	86 g	28,7 (nur bei $Cl_3C-CHO$ )

Das analoge Reduktionsäquivalent des  $LiAlH_4$  ist 9,5, doch sei darauf aufmerksam gemacht, daß dies niedrige Äquivalent keineswegs ohne Einschränkung gilt. Es gibt viele Reaktionen, bei denen man nicht 4, sondern nur 2 oder gar 1 Reduktionsäquivalent des  $LiAlH_4$  ausnutzt<sup>9)</sup>. In einem solchen für  $LiAlH_4$  besonders ungünstigen Fall entsprechen sich 86 g  $(C_2H_5)_2AlH$  und 38 g  $LiAlH_4$  (2,26:1) bei einem (prinzipiell denkbaren) Preisverhältnis der Reduktionsmittel in der Größenordnung von 100:1. Die Reduktionsäquivalente des  $LiAlH_4$  und unserer neuen Reduktionsmittel verhalten sich im für  $LiAlH_4$  günstigsten, für uns ungünstigsten anderen Extremfall ( $1/4 LiAlH_4:Al(C_4H_9)_3$ ) wie 1:20.

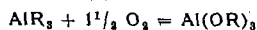
Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 219]

## Eine einfache Synthese primärer Alkohole aus Olefinen (Zuschrift 6)

Von Prof. Dr. K. ZIEGLER, Dr. F. KRUPP und Dr. K. ZOSEL

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die nach Zuschrift 1) zugänglichen Aluminiumalkyle lassen sich mit Luft (manchmal Nachbehandlung mit Sauerstoff zweckmäßig) glatt in Alkoholate<sup>10)</sup> überführen:



<sup>7)</sup> Zum Patent angemeldet.

<sup>8)</sup> J. prakt. Chem. 11, 147, 226 [1937].

<sup>9)</sup> Wir denken hier nicht an die Fälle, in denen durch aktive H-Atome ein Teil des  $LiAlH_4$  verbraucht wird und man natürlich auch mit einem Mehrverbrauch an unseren Reduktionsmitteln zu rechnen hat. Vgl.: Organic Reactions, Bd. 6, S. 470–508, New York 1951.

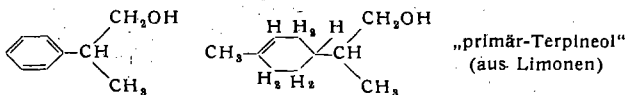
<sup>10)</sup> Zum Patent angemeldet.

Zersetzung mit Wasser liefert dann Alkohole neben reiner Tonerde und zwar ausschließlich (99 % und mehr) primäre, da die der Herstellung der Aluminiumalkyle im Prinzip zu Grunde liegende Addition von al—H an Olefine stets gemäß

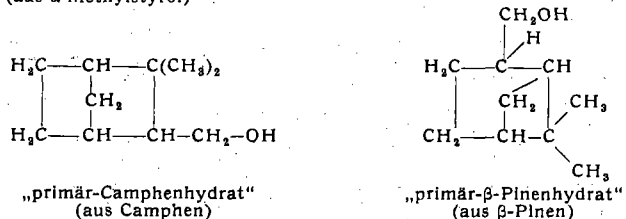
$R-CH=CH_2 \rightarrow R-CH_2-CH_2-al$  und  $R_2C=CH_2 \rightarrow R_2CH-CH_2-al$  verläuft<sup>11)</sup>. Olefine mit mittelständiger Doppelbindung lassen sich dementsprechend nach diesem Verfahren nicht unmittelbar „hydratisieren“, da sie mit Aluminium + Wasserstoff nicht reagieren. Möglich ist die Reaktion in gewissen Fällen nach vorheriger Umlagerung unter Doppelbindungsverschiebung.

Die neue Reaktion füllt eine ausgesprochene Lücke innerhalb der organisch-synthetischen Methodik aus, da sie im anti-Markownikoff-Sinne verläuft und eine Umwandlung von Olefinen mit endständiger  $=CH_2$ -Gruppe in primäre Alkohole bisher allenfalls bei Monoalkyl-äthylenen ( $\alpha$ -Olefinen) auf dem Umweg über die Peroxyd-katalysierte HBr-Anlagerung hinweg und bei 1,1-disubstituierten Äthylenen in einfacher Weise überhaupt nicht möglich war.

Alkohole wie:



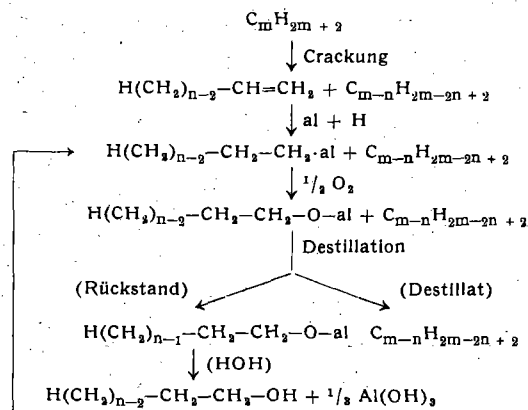
Hydratropaalkohol (aus  $\alpha$ -Methylstyrol)



sind auf die geschilderte Weise ganz leicht zugänglich geworden.

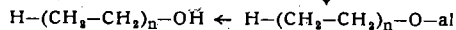
Für die höheren geradkettigen primären Fettalkohole sind jetzt die Möglichkeiten folgender Synthesen gegeben:

a) Höhere geradkettige Paraffine (z. B. aus Fischer-Tropsch-Gatsch):



b)  $n C_2H_4 \rightarrow H(C_2H_4)_{n-1}-CH=CH_2$  („gelenkte Polymerisation“<sup>12)</sup>)

c)  $C_2H_5-al + n-1 C_2H_4 = H-(CH_2-CH_2)_n-al$ <sup>13)</sup>



a) läuft im Endresultat auf etwas ähnliches hinaus wie die Oxo-Synthese, liefert aber im Gegensatz zu dieser ausschließlich echte primäre Fettalkohole. Geht man von den ursprünglichen Crackprodukten aus, so ist die Abtrennung der Neutralteile (insbesondere Paraffine) nach der Oxydation leicht durch Destillation möglich. Man kann dann die Alkohole je nach Bedarf in Mischung lassen oder trennen. Bei der Oxo-Synthese muß bekanntlich vor der Oxidierung in scharfe Fraktionen geschnitten werden, weil sonst eine Abtrennung reiner Reaktionsprodukte nicht möglich ist. a) liefert geradzählige und ungeradzählige Fettalkohole (aus gecracktem Fischer-Tropsch-Gatsch wurden leicht n-Nonanol bis n-Hexadecanol literweise rein gewonnen).

<sup>11)</sup> Diese Ztschr. 64, 323 [1952]; Liebigs Ann. Chem. 589, 9 [1954].

<sup>12)</sup> Brennstoffchem. 35, 321 [1954].

<sup>13)</sup> Diese Ztschr. 64, 323, 325 [1952].

b) liefert aus Äthylen alle geradzahligen primären Fettalkohole, ebenso c). Der Vorteil von b) gegenüber c) liegt in folgendem: Bei c) sind die Reaktionsprodukte nur in der ursprünglichen relativ flachen Verteilung zu erhalten. b) gestattet vorherige Trennung der Olefine (die leichter als bei den Alkoholen geht) und direkte Herstellung reinen Octanols, Decanols usw. oder die Vorfractionierung der Olefine etwa in  $C_8H_{18} + C_8H_{16}$  einerseits,  $C_{10}H_{20}$ ,  $C_{12}H_{24}$ ,  $C_{14}H_{28}$  andererseits. In der Zwischenphase der Aluminiumverbindungen kann man an  $C_8H_{18}Al$  und  $C_8H_{17}Al$  zunächst noch Äthylen addieren und dann erst oxydieren. Man erhält dann in engerer Verteilung schließlich im wesentlichen nur die Alkohole  $C_{10}$ ,  $C_{12}$  und  $C_{14}$  (antistatistische Reaktionsführung). Der gleiche Kunstgriff läßt sich auch sinngemäß auf die Crackolefine nach a) anwenden.

Der stöchiometrische Aluminium-Verbrauch von 9 g Al pro Mol Olefin bzw. Alkohol fällt bei nicht zu geringer Molekulargröße nicht ins Gewicht und beträgt z. B. für Dodecanol  $\sim 50$  g/kg Dodecanol.

Bei der Ausführung im großen liefert die Stufe der Oxydation der Aluminiumalkyle mit Luft zugleich reinen Stickstoff als Nebenprodukt, wie er bei der Herstellung der Aluminiumalkyle in der ersten Stufe als Schutzgas gebraucht wird.

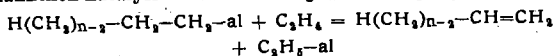
Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 220]

## Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen (Zuschrift 7)

Von Prof. Dr. KARL ZIEGLER, Dr. E. HOLZKAMP,  
Dr. H. BREIL und Dr. H. MARTIN\*

Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

Die neuartige Polymerisation von Äthylen, über die schon viele mehr oder weniger zuverlässige vorläufige Berichte<sup>14)</sup> in der in- und ausländischen Literatur erschienen sind, und bei der man keine höheren Drucke als 1 atm anzuwenden braucht, man sogar mit Drucken oder Partialdrucken von weit weniger als 1 atm arbeiten kann, ist bei Versuchen entdeckt worden, Zusätze zum Aluminiumtriäthyl zu finden, die eine ähnliche Wirkung haben wie Nickel. Bekanntlich katalysiert Nickel die sog. „Verdrängungsreaktion“



ein Vorgang, der für die Entwicklung der „gelenkten“ Polymerisation des Äthylens zu höheren  $\alpha$ -Olefinen wichtig geworden ist, bei der man zunächst ein höheres Aluminiumalkyl aus Aluminiumtriäthyl und Äthylen aufbaut und dann die Kette als Olefin bei Gegenwart von Nickel durch Äthylen abspaltet<sup>15)</sup>. Bei einer systematischen Durchmusterung des Periodensystems nach „Nickel-Analogen“ mit Bezug auf diese Reaktion stießen die drei oben zuerst genannten Autoren auf Kombinationen, die eine ungemein starke katalytische Wirkung auf die Äthylen-Polymerisation ausüben. Im Zuge einer nach dieser Beobachtung notwendig gewordenen Arbeitsteilung hat H. Martin dann den „Normaldruck-Prozeß“ gefunden und entwickelt, insbes. im Hinblick auf die Beeinflussung des durchschnittlichen Molekulargewichts. Die ersten erhaltenen Produkte hatten (viscosimetrisch „bestimmte“) Molekulargewichte von etwa 300000 und ließen sich nicht so einfach verarbeiten wie das Hochdruckpolyäthylen. Beim ausführlichen Studium wurde dann erkannt, daß relativ geringfügige Änderungen in der Katalysatorherstellung und -zusammensetzung das Molekulargewicht sehr stark beeinflussen, ohne an der Geschwindigkeit des Prozesses (Raum-Zeit-Ausbeute) etwas wesentliches zu ändern. So überdeckt das Verfahren heute ziemlich gleichmäßig den Molekulargewichtsbereich von etwa 20000 bis zu

\*) Meine Mitarbeiter sind in der Reihenfolge ihrer Mitwirkung an der Arbeit genannt.  
K. Ziegler.

<sup>14)</sup> Vgl. z. B. Nachr. Chem. u. Technik 1955, 41, 127; Chemie-Ing.-Techn. 27, 230 [1955]; Chem. Engng. News 33, 2152 [1955]; Ind. Engng. Chem. 47, April-Heft, 11A [1955]; Rubber a. Plastics Age 36, 349 [1955].

<sup>15)</sup> Brennstoffchem. 36, 321 [1954].

etwa 300000. Das neue Polyäthylen besitzt einen hohen Grad von Kristallinität<sup>16)</sup> und ist offenbar praktisch völlig linear (im I.R.-Spektrum keine Methyl-Gruppen nachweisbar). Die Typen mit  $M = ca. 100000-300000$  ähneln in den Eigenschaften den Superpolyamiden, die höchstmolekularen dem Teflon, insbesondere hinsichtlich der Art der Verarbeitung und Formgebung (natürlich sind sie brennbar). Die Tatsache, daß gewisse Sorten unseres Polyäthylens reckbar sind und ausgezeichnete, den Superpolyamid-Fäden ähnliche Fäden geben, haben wir schon in den ersten 10 Tagen der Beschäftigung mit unserem Polyäthylen erkannt.

Zur Theorie des Polymerisationsprozesses ist zu sagen, daß eine Radikalkette oder ein kationischer Kettenmechanismus mit größter Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Vielleicht liegt ein anionischer Mechanismus, eventuell in der Abart einer sehr schnellen stufenweisen metallorganischen Synthese vor. Es erscheint aber auch nicht unmöglich, daß die Polymerisation keinem der drei üblichen Schemen entspricht.

Schon zu Beginn unserer Versuche konnten wir nachweisen, daß Mischpolymerisation zwischen Äthylen und  $\alpha$ -Olefinen möglich ist.

Zur Polymerisation eines reinen  $\alpha$ -Olefins gelang in einem ersten orientierenden Versuch zunächst nicht. Das besagte nicht viel, da wir unter ähnlichen Bedingungen wie mit Äthylen gearbeitet hatten und man davon ausgehen durfte, daß zwischen Äthylen und den  $\alpha$ -Olefinen gewisse Unterschiede im Verhalten bestehen würden. Für eine planmäßige Bearbeitung der Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine erschien uns eine Umstellung der Versuchstechnik zweckmäßig, auf die wir uns zunächst einzurichten hatten. Daher stellten wir die Beschäftigung mit den  $\alpha$ -Olefinen zurück im Interesse einer raschen Entwicklung des Normal-Druck-Polyäthylens. Nach Beschaffung geeigneter Apparaturen und Anwendung etwas anderer Bedingungen fanden wir dann, daß auch reine  $\alpha$ -Olefine ohne besondere Schwierigkeiten durch unsere Katalysatoren polymerisiert werden können.

Etwa 2 $\frac{1}{2}$  Monate nach der sehr frühzeitigen Bekanntgabe unseres Polyäthylen-Prozesses an einen unserer Lizenznehmer hat G. Natta in Zusammenarbeit mit diesem Lizenznehmer Versuche über die Einwirkung unserer Polyäthylen-Katalysatoren auf  $\alpha$ -Olefine aufgenommen und anschließend im Verlaufe einiger Monate die Polymerisation der  $\alpha$ -Olefine rasch entwickelt. G. Natta hat in der letzten Zeit mehrfach über seine Arbeiten berichtet<sup>17)</sup> und mitgeteilt, daß es ihm gelungen sei, in Poly- $\alpha$ -Olefinen zwei verschiedene Typen von Polymeren nachzuweisen, von denen der eine nach einem einheitlichen sterischen Prinzip aufgebaut ist und sich durch bemerkenswerte und unerwartete Eigenschaften auszeichnet. Seine Bemühungen gingen dahin, die Polymerisation so zu leiten, daß möglichst viel von diesen interessanten neuen Produkten entsteht.

G. Natta hatte die besondere Liebeshwürdigkeit, die zunächst verwandten Polymerisationserreger „Ziegler-Katalysatoren“<sup>18)</sup> zu nennen und damit den Ausgangspunkt seiner Arbeit loyal zu kennzeichnen. Er hat diese „Ziegler-Katalysatoren“ aus dem ange-deuteten Gesichtspunkt heraus anschließend modifiziert.

Privatmitteilungen G. Nattas zufolge ist die neuartige Polymerisation auch mit ganz anders gearteten Katalysatoren möglich. Diese anders gearteten Katalysatoren waren nach Informationen aus der gleichen Quelle noch vor kurzem weniger gut brauchbar, als diejenigen Katalysatorsysteme, deren erst entdeckte Vertreter diese Untersuchung angeregt haben. Wir möchten, im Einvernehmen mit Prof. Natta, in unserer ersten Veröffentlichung über dieses Arbeitsgebiet die oben beschriebenen Zusammenhänge zwischen unseren Untersuchungen und den von Natta durchgeführten klarstellen.

Eingeg. am 21. Juli 1955 [Z 221]

<sup>16)</sup> Für die Röntgenuntersuchung unserer Präparate danken wir Prof. G. Natta, Mailand, bestens.

<sup>17)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 1708 [1955]. J. Polymer Sci. 16, 143 [1955]. Atti Accad. naz. Lincei, Mem. (VIII). 4, II Section - 19; 61; 73 [1955]. Proc. 4<sup>th</sup> World Petroleum Congress, Section IV/c Preprint 13.

<sup>18)</sup> Der Ausdruck ist der uns bekannten, noch nicht publizierten italienischen Patentanmeldung 7749/54 entnommen.

c.p.c. al Signor Prof. Natta s.  
Signor Dr. Ing. Orsoni

22. Dezember 1954

Patentmeldung unser "U.63"

Herrn Patentanwalt  
Dr. Ing. von KREISLER,

K O L M I  
Deichmannhaus

Vertraulich, persönlich!  
EINGESCHRIEBEN!

RP/RS

Demals den mit Ihnen am 18. Dezember 1954 in München getroffenen Vereinbarungen überreichen wir Ihnen beigefaltet eine Durchsicht der deutschen Übersetzung des Textes der Patentmeldung:

"Erzeugung von linearen Hochpolymeren regulärer Struktur aus Alpha-Olefinen."

Diese Anmeldung wurde am 27. Juli 1954 in Italien eingereicht.

Hochachtungsvoll!

"MONTECATINI"

1 Beilage

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico

Piazza Leonardo da Vinci, 32

Milano

Sehr geehrter Herr Kollege !

Vielen Dank für Ihren Brief vom 30. XI. Ich freue mich sehr, daß Sie sich nun doch entschlossen haben, bei Gelegenheit Ihres nächsten Besuchs in Mülheim einen Vortrag zu halten. Da die Zeit knapp ist und wir ja auch Gelegenheit haben wollen, mit Ihnen etwas über die Dinge zu diskutieren, so möchte ich doch vorschlagen, wir belassen es bei dem einen Vortrag über die Oxosynthese, der dann natürlich etwas ausführlicher sein könnte als ein Kurzreferat. Sicher wird Ihr Vortrag hier sehr großes Interesse finden.

Da die Zeit knapp ist, habe ich heute schon Einladungen herausgehen lassen, und zwar für Freitag, den 17. 12. 1954, nachmittags 16 Uhr. Ich denke, daß wir am Donnerstag Nachmittag und am Freitag Vormittag alle anderen Besprechungen werden erledigen können, so daß der Freitag Nachmittag für Ihren Vortrag frei ist. Ich habe das Thema einfach genannt "Untersuchungen über die Oxosynthese".

Vor Ihrem Deutsch habe ich keine Angst. Wenn ich mir eine Empfehlung erlauben darf, so möchte ich Sie nur bitten, ganz langsam zu sprechen. Es ist auch nach meinen Erfahrungen bei Vorträgen in fremden Sprachen, z. B. damals bei dem 1. und einzigen meines Lebens in Französisch in Mailand, die beste Methode, um stets allen verständlich zu bleiben.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Ing. Orsoni  
i/Fa. Montecatini  
Settore Progetti e Studi

Milano, Italien  
Via F. Turati, 18

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich danke Ihnen bestens für Ihr Schreiben vom 22.11.54. Ich bestätige Ihnen hiermit, daß ich Sie zusammen mit Herrn Prof. Natta und Herrn Dr.-Ing. de Varda am 16.12. nachmittags erwarte. Es kann sein, dass ich selbst nicht ganz pünktlich um 14.30 Uhr anwesend bin, da ich am Morgen des 16. XII. zunächst noch von Mannheim nach Mülheim zu fahren habe. Sicherlich werde ich aber ungefähr richtig eintreffen.

*Kopie & mit Natta  
" " inf. De Varda.*

② MÜLHEIM (RUHR), den 26.11.54/Sg.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr

*K. Ziegler*  
(Prof. Dr. K. Ziegler)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico

Milano, Italien  
Piazza Leonardo da Vinci, 32

Sehr geehrter Herr Kollege !

Vielen Dank für Ihre beiden Briefe vom 6.11. und vom 18.11.54. Herr Orsoni hat seinen Besuch endgültig für den Nachmittag des 16. Dez. angekündigt. Ich nehme an, daß auch Sie am 16. Dez. hierher kommen, obwohl Sie in Ihrem Brief nur vom 17. und 18. Dez. schreiben. Es tut mir sehr leid, daß wir wiederum nicht die Freude haben werden, Vorträge hier von Ihnen zu hören. Es ist wirklich zu schade, daß es nie recht passen will. Ich hoffe aber nun wirklich endgültig für das Frühjahr auf Ihren Besuch. Vielleicht passt es dann auch, daß Ihre Gattin mitkommt.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr

*K. Ziegler*  
(Prof. Dr. K. Ziegler)

② MÜLHEIM (RUHR), den 25.11.54/Sg.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542



30. November 1954

Herrn Prof. Dr. Dr. e. h. K. Ziegler  
Max - Planck - Institut fuer  
Kohlenforschung  
Muelheim (Ruhr)  
Kaiser Wilhelm Platz 1

Sehr geehrter Herr Kollege!

Ich danke Ihnen fuer Ihren freundlichen Brief vom 25. d. M. Ich werde zusammen mit den Herren Orsoni und Devarda am 16. Dezember in Muelheim ankommen. Halten Sie es fuer moeglich, dass sich waehrend meines Aufenthaltes in Muelheim Zeit eruebrigen laesst, um einen Vortrag *oder zwei Kurzreferate, einen ueber Oxosynthese und einen ueber Struktur von Polyäthy.* ueber die Oxosynthese zu halten? Ich bin lediglich in Sorge wegen meiner geringen Kenntnisse der deutschen Sprache. Ich waere Ihnen gegebenenfalls dankbar, wenn Sie mir am jenem Donnerstag morgen das Vortragsmanuskript, vielleicht von einem Ihrer Herrn Assistenten, von der stilistischen Seite aus ueberpruefen lassen wuerden.

Ich bitte Sie, mir baldigst mitteilen zu wollen, ob ich diesen Vortrag halten kann, damit es mir moeglichst das Manuskript noch rechtzeitig in deutscher Sprache aufzusetzen.

Mit freundlichen Gruesen

Ihr

*S. P. Ich teile Ihnen noch mit dass ich am Donnerstag nachmittag um 15 Uhr mit Herrn Dr. Foerst und seinen Mitarbeitern im Duisburger Hof verabredet bin.*

# MONTECATINI

C. C. POSTALE: 3/3711  
CAM. DI COMM.: 524  
CASELLA POSTALE: 3596

SOCIETÀ GENERALE PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 64.000.000.000

TELEFONI: 6333 - 6334  
TELEFONI INTERURBANI  
CHIEDERE: GABBRO - MILANO  
TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO 24 Novembre 1954.  
VIA F. TURATI, 18

Preg. mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.

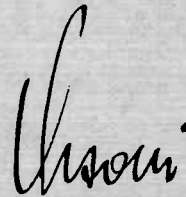
Egregio Professore,

Sua del 20 Novembre.

Per quanto i detersivi ottenibili dagli alcoli e dalle olefine lineari in base al procedimento Ziegler siano piú attivi di quelli a base alchil-arilica, credo che quelli non possano competere come prezzo con questi, la cui base è il tetra-propilene che si puó avere a 40 + 50 Lit/kg dalla Raffineria, e il benzolo che costa 80 Lit/kg.

Credo perció che noi dobbiamo indirizzarci verso la produzione di base alchil-arilica, salvo completarla con la produzione di prodotti piú specializzati e raffinati della polimerizzazione Ziegler; in materia di detersivi è molto necessario badare al basso costo, e perció una produzione base Ziegler potrà essere presa in considerazione tanto piú se essa è il sottoprodotto di qualche altra operazione piú pregiata.

Coi migliori saluti :



Or/sl.

Ing. Prof. Natta.

, den 22. November 1954.

Herrn  
Prof. Karl Ziegler  
Max Planck Institut fuer  
Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm Platz, 1  
Mülheim/ Ruhr.

Sehr geehrter Herr Professor !

Ich danke Ihnen fuer Ihr Schreiben vom  
15. November.

Ich habe mit Herrn Prof. Natta und Herrn Ing. De Varda gesprochen ;  
wir nehmen uns vor die Unterredungen mit Ihnen am Donnerstag, 16.  
Dezember nachmittags aufzunehmen. Die Besprechungen koennen e-  
ventuell am 17. und am Vormittag des 18. Dezembers fortgesetzt wer-  
den.

Wir rechnen damit, am 16. Dezember gegen 14<sup>30</sup> Uhr in Ihrem Insti-  
tut in Mülheim zu sein.

Inzwischen begruesse ich Sie mit vorzaeglicher Hochachtung :

lto: Orsonl

Or/eh

20 Novembre 1954

Egr. Ing. B. Orsoni  
Settore Progetti e Studi  
Egr. Ing. G. Ballabio  
Settore Idrocarburi  
Egr. Ing. Maveri  
Settore SEPI  
Soc. Montecatini - via F. Turati 18

Egregio Ingegnere,

Unisco una breve relazione sulle rese prevedibili in alcoli C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> per reazione di etilene con alluminio trietile, che sono state calcolate dall'Ing. Castellano, in base agli studi cinetici fatti in questo Laboratorio.

Il caso considerato di resa massima in C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> corrisponde ad una distribuzione assai buona di alcoli per quanto riguarda le proprietà detersive e ad esso corrisponde un massimo nella concentrazione dell'alcool C<sub>12</sub>.

Anche tenendo conto che gli alcoli C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> (Kg 0.08 per Kg di frazione C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) sottoprodotti sono sostanze di un certo valore, come pure quelli a peso molecolare superiore a C<sub>16</sub> (Kg 0.33 per Kg di frazione C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>) cionondimeno il consumo di alluminio trietile risulta alto e può incidere fortemente sul costo dei prodotti finiti.

Ho affidato perciò all'Ing. Castellano lo studio delle rese, supponendo di produrre oltre agli alcoli anche una certa quantità di olefine C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> poichè in tale caso se si riferisce il consumo di alluminio-trietile ai soli alcoli prodotti, la formazione contemporanea di olefine viene a costare ben poco di più del costo della materia prima etilene.

Cordiali saluti

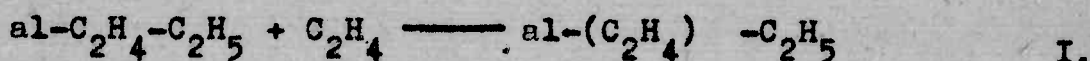
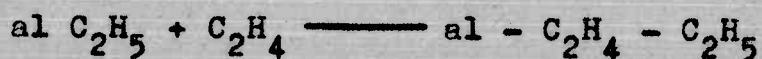
(Prof. G. Natta)

allegata: una relazione

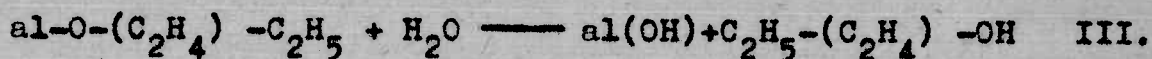
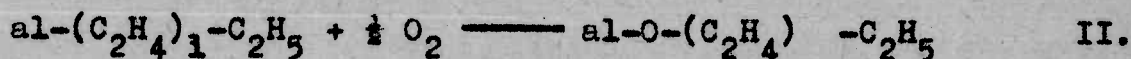
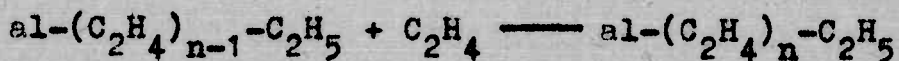
Produzione di alcoli C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> a mezzo della sintesi Ziegler

La reazione fra alluminio trietile ed etilene porta alla produzione di alluminio alchilè superiori i quali per successiva ossidazione con aria e trattamento con acqua danno gli alcoli corrispondenti.

Poichè è stato dimostrato che ogni catena alchilica si allunga indipendentemente dalle altre due legate allo stesso atomo di alluminio le reazioni prima indicate seguono i seguenti schemi nei quali si è posto con un semplice simbolismo  $al = \frac{1}{3} Al$



-----



Naturalmente come tutte le reazioni di somma le I. conducono ad una miscela di alluminio-alchili la cui composizione è funzione dell'etilene reagita e quindi naturalmente anche del tempo di reazione. Tale composizione molare si manterrà identica anche fra gli alcoli prodotti in quanto tutti gli alluminio-alchili formatisi per le reazioni I. prenderanno parte alle reazioni II. e III.

Dall'integrazione del sistema delle equazioni differenziali che regolano il meccanismo della reazione I. si dimostra che è impossibile modificare la composizione dei prodotti finali delle reazioni stesse agendo sulla pressione dell'etilene o sulla temperatura (semprechè in quest'ultimo caso non si arrivi a temperature in cui intervengano altre reazioni) perchè variando tali grandezze si può aumentare o diminuire la velocità di assorbimento dell'etilene ma la composizione finale dipende unicamente dall'etilene che ha reagito.

Riferendosi appunto a questa grandezza o meglio al rapporto tra l'etilene reagita e l'alluminio trietile impiegato è stata costruita la tabella 1 che dà la composizione molare in % degli alluminio-alchili superiori formati nelle reazioni I.

TABELLA 1

Composizione molare degli alchili in %

<u>moli etilene reagita</u> <u>moli di trieti le impiegato</u>	C <sub>2</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	alchili su- periori al C <sub>18</sub>
10.5	2.9	10.7	18.8	21.6	18.9	12.9	7.8	3.9	1.6	1.0
12.0	1.8	7.3	14.7	19.5	19.6	15.6	10.5	5.9	2.9	2.2
13.5	1.1	4.9	11.1	16.9	19.0	17.1	12.8	8.3	4.6	4.2
15.0	0.7	3.5	8.3	14.0	17.5	17.6	14.6	10.4	6.5	6.9
16.5	0.4	2.3	6.1	11.4	15.4	17.2	15.6	12.3	8.5	10.8
18.0	0.2	1.4	4.6	8.9	13.3	15.9	16.0	13.8	10.5	15.4

Poichè nel passaggio dall'alluminio alchile all'alcool corrispondente si ha variazione di peso molecolare e poichè per un calcolo economico del processo di produzione degli alcoli è bene riferir

ai consumi di trietile e di etilene in kilogrammi per kilogrammo di alcool prodotto, si è costruita, sulla base della tabella 1, la tabella 2 che dà direttamente i chili di alcool prodotto con 1 chilo di trietile in funzione dell'etilene assorbita.

TABELLA 2

Alcoli prodotti in Kg per Kg di  $Al(C_2H_5)_3$  impiegato

<u>Kg etilene reagita</u> <u>Kg di trietile impiegato</u>	$C_2$	$C_4$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$	alcoli superiori al $C_{18}$
2.67	0.04	0.20	0.50	0.74	0.78	0.63	0.44	0.24	0.11	0.18
3.05	0.02	0.14	0.39	0.67	0.81	0.76	0.59	0.37	0.21	0.25
3.43	0.01	0.10	0.30	0.58	0.80	0.84	0.72	0.53	0.33	0.40
3.81	0.00	0.07	0.22	0.48	0.73	0.86	0.82	0.66	0.46	0.72
4.19	0.00	0.04	0.16	0.39	0.64	0.84	0.88	0.79	0.60	1.06
4.57	0.00	0.02	0.12	0.30	0.55	0.78	0.90	0.88	0.73	1.50

Poichè il nostro calcolo si riferisce al taglio complessivo degli alcoli  $C_8-C_{16}$  si sono riportati nella seconda colonna della tabella 3 la somma degli alcoli  $C_8-C_{16}$  in funzione dell'etilene reagita; nelle successive colonne della stessa tabella sono riportati infine i consumi specifici di trietile e di etilene per gli alcoli  $C_8-C_{16}$  e per gli alcoli totali.

TABELLA 3

Consumi specifici di alluminio trietile e di etilene

Kg etilene reagita Kg trietile impiegato	Alcooli prodotti in Kg per 1 kg di trietile impiegato		Consumo di trietile in Kg per		Consumo di etilene in Kg per	
	alcooli C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	alcooli totali	1 Kg alcoli C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	1 Kg alcoli totali	1 kg alcoli C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	1 Kg alcoli totali
2.67	2.83	3.86	0.352	0.260	0.945	0.692
3.05	3.20	4.21	0.313	0.238	0.956	0.725
3.43	3.50	4.64	0.291	0.216	0.980	0.740
3.81	3.55	5.02	0.282	0.199	1.070	0.760
4.19	3.54	5.40	0.283	0.185	1.180	0.776
4.57	3.41	5.78	0.294	0.173	1.320	0.791

Dall'esame della tabella 3 si vede che il consumo di trietile per chilogrammo di alcoli <sup>C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub></sup> presenta un minimo; scegliendo le condizioni di lavoro in corrispondenza a tale valore si avrà:

Consumo di alluminio trietile per 1 Kg di alcoli C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	0.282 Kg
" " " " " " " " " totali	0.199 "
" " etilene " " " " " " " " C <sub>8</sub> -C <sub>16</sub>	1.070 "
" " " " " " " " " totali	0.760 "

Composizione ponderale del taglio C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>

Alcool C <sub>8</sub>	13.5 %
" C <sub>10</sub>	20.6 %
" C <sub>12</sub>	24.2 %
" C <sub>14</sub>	23.1 %
" C <sub>16</sub>	18.6 %



18. November 1954

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Mülheim (Ruhr)  
Kaiser-Wilhelm-Platz 2

Sehr geehrter Herr Kollege,

Erst durch Schreiben vom 15. d. m. wurde ich darauf aufmerksam, dass Sie den Brief den ich Ihnen am 6. November schrieb, nicht erhalten haben. Der Brief, den Sie hier in der Anlage finden, ist durch ein Versehen meiner Sekretärin nicht abgegangen. Ich bitte Sie, diese Versäumnis entschuldigen zu wollen.

Das Datum des 17-18 Dezember passt mir sehr gut, und ich glaube auch, dass Ing. Orsoni damit einverstanden sein wird. Er wird Ihnen in seinem Antwortschreiben unser genaues Ankunftsdatum mitteilen.

Ich glaube, dass wir sehr vieles zu besprechen haben werden, da Ihre Arbeiten wohl grosse Fortschritte gemacht haben dürften; und auch wir haben die Arbeiten fortgeführt.

Angesichts des beschränkten Zeitraumes, der uns zur Verfügung stehen wird, halte ich es für geeigneter, meine geplanten Vorträge auf später zu verschieben, etwa bis zum kommenden ~~Jah~~ Januar oder Februar. Ich werde sicherlich bald nochmals Gelegenheit haben, nach Deutschland zu kommen.

Ich könnte bei jener Gelegenheit bei meiner Rückreise auch den geplanten Vortrag in Heidelberg halten.

Erfreut, Sie bald wiederzusehen, verbleibe ich mit freundlichen Grüßen,

Ihr sehr ergebener

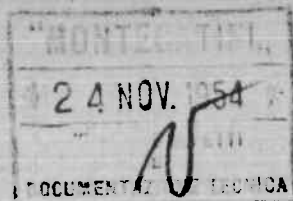
Beilage.

LABORATORIO APPLICAZIONI RESINE

Castellanza



17.11.54



Dr. SB/ap

Catalizzatori Alfin e polimerizzazione a replica

Al recente Simposio di Chimica Macromolecolare si sono avute delle interessanti novità nel campo della catalisi di polimerizzazioni. In particolare si stanno sviluppando delle tecniche le quali, pur operando a bassa temperature, portano a velocità di polimerizzazione elevatissime e a pesi molecolari molto alti.

Caratteristica comune delle macromolecole ottenute è di possedere una configurazione sterica fortemente ordinata.

Questo ordine nell'edificio molecolare impartisce particolari ed interessanti proprietà al materiale ottenuto. Tali tecniche rappresentano quindi un grande passo in avanti nell'intento di perfezionare i polimeri esistenti.

Il più noto di questi processi è quello a base di catalizzatori Alfin studiati da Morton. Sono questi delle miscele di alcoolato sodico e di sodio alchile che in solventi inerti tipo esano, polimerizzano il butadiene, portando a gomme che pur possedendo peso molecolari molto elevati restano solubili.

Nella tabella riportiamo alcuni dati di confronto delle gomme ottenute con le varie tecniche di polimerizzazione.

Tipo catalizz:	Temp.	legame 1-4	conf. trans	velocità polimere	peso mol.	solubilità
Radicali	{ alta bassa	75% 85%	50% 80%	rapido	{ alto basso	gel solub.
Ionico	molto bassa	60%	65%	piano	alto	gel
Alfin	bassa	85%	85%	molto rapido	molto alto	solub.

La spiegazione della solubilità delle gomme ottenute con gli Alfin malgrado l'elevato peso molecolare (fino a 2 milioni) risiede nella regolarità delle catene e nella mancanza di legami trasversali.

Questi catalizzatori Alfinici sono noti già da parecchi anni ma solo ultima ente si sono andate sviluppando delle teorie sul loro funzionamento.

In particolare è stato assodato che ai fini della catalisi è essenziale l'eterogeneità del sistema e la presenza di un terzo componente insolubile del tipo Cloruro sodico.

Queste constatazioni fanno pensare a fenomeni di superficie di natura del tutto particolare, in quanto composti ad elevata attività superficiale come carbonio attivo, allumina, gel di silice si sono dimostrati inattivi.

D'altro canto il cloruro sodico mostra crescente attività al crescere del suo stato di suddivisione.

Verso il 1950 Morton aveva formulato una ipotesi di meccanismo basato sulla formazione di complessi tetra o esa coordinati fra l'alcolato e la diolefina; in questo modo le molecole di butadiene risultavano già attivate agli effetti della polimerizzazione. Questo non chiariva affatto la funzione del terzo componente tipo cloruro sodico.

Secondo quanto affermato da Mark al recente Simposio, Morton e collaboratori sarebbero ora arrivati alle seguenti conclusioni:

L'isopropilato sodico ed il cloruro sodico sono insolubili nel sistema butadiene - esano, e si trovano dispersi ad un elevato grado di suddivisione. Le molecole di butadiene verrebbero adsorbite sulla superficie dei cristalli nella configurazione trans, che sarebbe la più probabile per questioni energetiche.

Da parte del sodio allile o dell'alcolato sodico verrebbe fornito il radicale o lo ione che attiverebbe una molecola di butadiene; su questa molecola si innescava la polimerizzazione e si avrebbe la reazione di propagazione a spese delle altre molecole adiacenti:



Un tale meccanismo spiega le alte velocità di polimerizzazione, l'addizione 1-4, l'elevata percentuale di configurazione trans, e la forma lineare della macromolecola ottenuta. Questo particolare tipo di catalisi, in cui le molecole di monomero vengono preordinate nello stesso modo in cui parteciperanno alla formazione del polimero, è stato chiamato di "polimerizzazione a replica".

Data l'anticipazione di Mark, in proposito è probabile sia in corso di pubblicazione un lavoro di Morton e collaboratori con le basi su cui è stata costruita questa teoria.

Circa la possibilità di estendere l'impiego di catalizzatori Alfin ad altri monomeri è interessante notare che è stato osservato che man mano che un sistema sodio - organico diventa più attivo per il butadiene, diminuisce la sua attività nei confronti di altri monomeri quali lo stirolo. Ciò fa pensare che ogni monomero richieda un suo specifico sistema catalitico.

Altri particolari processi catalitici, che hanno qualcosa in comune con quello prospettato per gli Alfin, sono stati presentati al Simposio, per es. da Mark e Mesrobian; è prematuro fare dei parallelismi tuttavia si prospettano interessanti novità nel campo delle catalisi eterogenea nelle reazioni di polimerizzazioni.

(Franco Sabbioni - SERE)

Prof. Dr. Dr. e. h. K. Ziegler

Mülheim (Ruhr), den 15.11.54/Sg.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 2  
Fernruf 40542

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta

Milano / Italien  
Piazza Leonardo da Vinci, 32

Sehr geehrter Herr Kollege !

Beiliegend erhalten Sie Durchschlag eines Schreibens, das ich heute an Herrn Orsoni gerichtet habe. Ich wäre Ihnen sehr verbunden, wenn Sie mir auf meinen Brief vom 2.XI.54 bald Antwort geben würden.

Mit freundlichen Grüßen von Haus zu Haus

Ihr

*Ziegler*

15.11.54/Sg.

Herrn  
Ing. Orsoni  
i/Pa. Montecatini  
- Settore Progetti e Studi -

Milano / Italien  
Via F. Turati, 18

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Vielen Dank für Ihren letzten Brief, in dem Sie mir für Ihren geplanten Besuch in Mülheim jeden Tag ab 12. Dezember vorschlagen. Leider tagt am 14. Dezember der Senat der MaxPlanck-Gesellschaft, dem ich angehöre, in Frankfurt, so daß ich wohl am Abend des 13. Dez. nach Frankfurt fahren muss. Es wäre nicht sehr zweckmässig, wenn wir unsere Unterhaltung am 13. Dez. unter allen Umständen in eine beschränkte Zahl von Stunden zusammenpressen müssten. Es könnte dann zu leicht passieren, daß noch irgendein besonderes Problem auftaucht und wir in Zeitnot kommen.

Ich hatte Herrn Prof. Natta gebeten, doch die Gelegenheit wahrzunehmen und uns hier einen oder 2 Vorträge zu halten. Herr Natta hat mir bisher noch nicht geantwortet. Wenn er mir zusagt, so würde der 13. auch schlecht passen. Für den Vortrag hätte man allenfalls den 14. Dez. nehmen können, aber der Termin fällt ja aus.

Über Mittwoch, den 15. Dez. 54, kann ich vorläufig noch nicht frei verfügen. Ich hatte eine Einladung zu einem Vortrag nach Ludwigshafen für einen Mittwoch und habe den Ludwigshafener Herren vorgeschlagen, doch Mittwoch, den 15. Dezember zu wählen, weil ich dann im Anschluß von Frankfurt direkt nach Ludwigshafen fahren könnte. Antwort habe ich noch nicht.

Wenn man auf der anderen Seite berücksichtigt, daß die Weihnachtswoche für unsere Zusammenkunft sicherlich nicht mehr in Betracht kommt, so blieben von mir aus als einzige Tage Donnerstag, der 16. Dez. nachmittags, Freitag, der 17. Dez., ganz und Sonnabend, der 18. Dez., vormittags. Wenn uns Herr Prof. Natta die Freude macht, bei Gelegenheit seines Besuches einen Vortrag zu halten, so müßte man dann Freitag, den 17. Dez. wählen. Durchschlag dieses Schreibens lasse ich unmittelbar Herrn Natta zugehen.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

z

(Prof. Dr. K. Ziegler)

6. November 1954

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max - Plank - Institut für Kohlenforschung  
Mülheim (Ruhr)  
Kaiser - Wilhelm - Platz 1

Sehr geehrter Herr Kollege,

Ich danke Ihnen vielmals für Ihren freundlichen Brief vom 2. d. M.  
Es tut mir leid, dass ich nicht nach Essen kommen konnte: aber mein Assistent Dr. Pino hat mir über Ihren interessanten Vortrag berichtet. Ich habe mit Vergnügen die Nachricht von der Hochzeit Ihres Sohnes erhalten, und ich bitte Sie unsere lebhafteste Anteilnahme und die besten Grüsse zu uebermitteln.

Herr Ing. Orsoni sagte mir gestern dass unser Besuch in Mülheim nach dem 12 Dezember verschoben werden muss.

In Ihrem Brief schlagen Sie mir vor, dass einer meiner Vorträge die Röntgen-Struktur-Bestimmung vom Polyäthylen betreffen kann.

Ich habe in meinem vorausgegangenen Vortrag nichts ueber die Struktur der hochmolekularen Ziegler-Polyäthylen mitgeteilt, und ich wäre wirklich sehr geehrt ueber die Struktur der neuen Ziegler-Polyäthylen an ihren Geburtsort sprechen zu können. Ich denke auch, dass es nicht mehr notwendig ist, diese Ergebnisse noch fuer lange Zeit geheim zu halten, da die ganze Welt ueber Ihre Polyäthylen spricht.

Meine Frau, die leider bei dieser Zeit nicht nach Mülheim wird kommen können, bittet Sie, Ihrer Gattin ihre Empfehlung zu uebermitteln.

Mit den besten Grüssen Ihr sehr ergebener

P.S. - Von Herr Orsoni hatte ich ein Muster von einem von Ihnen hergestellten Polypropylen erhalten. Es ist ähnlich wie das vorhergehende Ihrer Muster. Der Gehalt an Kristallinem Anteil scheint mir ein wenig groesser zu sein. Ich werde die Röntgen-Aufnahmen dieser Muster bei meinem nächsten Besuch in Mülheim mitbringen.

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn

Ing. Orsoni

i/Pa. Montecatini

Settore Progetti e Studi

Milano / Italien

Via F. Turati, 18

⊗ MÜLHEIM (RUHR), den 2.11.54

Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Fernsprecher 40541 und 40542

Sehr geehrter Herr Orsoni!

Vielen Dank für Ihren Brief vom 27.X.54. Ich möchte Ihnen für Ihren Besuch vorläufig noch beliebige Tage zwischen dem 29. November und dem 4. Dezember vorschlagen, vielleicht Dienstag, den 30. XI. Ich nehme an, daß Herr Prof. Natta ohnehin mitkommt, und ich habe vor, Herrn Natta zu bitten, uns bei dieser Gelegenheit doch gleich 1 oder 2 Vorträge zu halten. Ich schreibe an Herrn Natta noch gesondert.

Ich darf noch daran erinnern, daß ich Ihnen am 16. IX. eine weitere Probe Polpropylen gesandt hatte. Ich hoffe, daß Sie diese Probe erhalten haben, und daß Sie mir bei Ihrem geplanten Besuch etwas über deren Eigenschaften sagen können.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener

Karl Ziegler



, den 27. Oktober 1954.

Herrn  
Prof. Karl Ziegler  
Max Planck Institut fuer  
Kohlenforschung  
Kaiser Wilhelm Platz, 1  
Muelheim/ Ruhr.

Sehr geehrter Herr Prof. Ziegler !

Wegen der Sache, dass Herr Prof. Natta kuerslich wegen des Kongresses der Makromolekuelaren Chemie, der in Mailand und Turin stattgefunden hat, beschaeftigt war, haben unsere Arbeiten einige Verspaetzung erlitten.

Wir glauben deshalb, dass der Besuch, den wir vorschlugen Ihnen abzustatten, in den Tagen vom 20. bis Ende November stattfinden koennte und ich bitte Sie mir mitzuteilen welche Tage Sie fuer am Geeignetsten halten.

Inzwischen begresse ich Sie mit vorzueglicher Hochachtung.

lto: Orsohl

Or/eh

# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000  
MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO, 25.8.54.  
VIA F. TURATI, 18

Preg.mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica  
Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.

In evasione alla Sua richiesta telefonica di  
ieri, acclusa, ci pregiamo trasmetterLe fo-  
tocopia della lettera indirizzata in data 10  
agosto corrente all'Ing. Orsoni dal Prof.  
Karl Ziegler.

Con i migliori saluti.

"MONTECATINI"

*Tredici* *M. Orsoni*

/bm.  
1 Allegato.

C. C. POSTALE: 3/3711 - CAM. DI COMM.: 524 - CASELLA POSTALE: 3596 - TELEFONO: 6333  
TELEFONI INTERURBANI CHIEDERE: GABBRO-MILANO - TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MOD. BEPS 5 (A5) - 3000 - 6.53

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

MOLHEIM (RUHR), den 10. Aug. 1954  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Herrn  
Ing. Orsoni  
i.Fa. Montecatini

Mailand  
=====  
Italien

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich übersende Ihnen beiliegend eine Übersicht über einige unserer neuen Ergebnisse. Es handelt sich dabei vor allen Dingen um die gewünschten Vorschriften zur Herstellung von Polymeren verschiedener Molekulargewichte. Ich glaube, daß Sie danach ohne weiteres werden arbeiten können. Ich würde jedoch empfehlen, für diese Versuche ein sehr reines Äthylen zu verwenden.

Es befindet sich in dem Bericht der Entwurf einer Patentanmeldung, die vor kurzem an das Deutsche Patentamt abgegangen ist und die sich mit einer ganz neuen Art der Verarbeitung von hochmolekularem <sup>Poly-</sup>Äthylen befaßt. Es handelt sich dabei um die Umwandlung der ~~fasrigen~~ hochmolekularen Produkte zu den Polyäthylen-Papieren von verschiedenen Eigenschaften. Unsere ersten Versuche ein Polyäthylen-Filtrierpapier, einen Polyäthylenfilz und dergleichen herzustellen, sind recht Erfolg versprechend ausgefallen. Wenn man ein derartiges Papier nachträglich durch eine erhitzte Walze durchlaufen läßt, so sollte es auch möglich sein, das Papier in eine Folie aus dem besonders hochmolekularen Material umzuwandeln, die sich wahrscheinlich durch besonders hervorragende Eigenschaften auszeichnen wird.

Zu Ihrem letzten Brief, für den ich Ihnen im übrigen bestens danke, möchte ich heute nicht Stellung nehmen. Ich glaube, daß sein Inhalt am besten unmittelbar zwischen uns besprochen wird. Ich werde in den nächsten Tagen meinen Urlaub antreten und wahrscheinlich Anfang September in der Schweiz sein. Ich hätte eventuell, wie Sie das ja auch vorschlagen, Gelegenheit, kurz nach Mailand zu kommen. Wollen Sie bitte meinem Institut Bescheid geben, wann das unter Umständen paßt. An sich hatte mich Herr Prof. Natta liebenswürdigerweise zu der Internationalen Hochmolekular-Tagung eingeladen, die wohl Ende September sein soll. Bei dem Ausmaß, das unsere Institutarbeiten z.Zt. angenommen haben, wird es mir aber wahrscheinlich sehr schwierig sein, Ende September nochmals zu dieser Tagung nach Italien zu fahren. Ich würde deshalb vorziehen, wenn die Besprechung mit Ihnen Anfang September, vielleicht um den 3. oder 6. herum sein könnte, evtl. auch schon etwas früher. Ich würde evtl. aus dem Urlaub heraus einmal nach Mailand fahren.

Mit freundlichen Grüßen

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

24. August 1954

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max-Planck Institut für  
Kohlenforschung  
Mülheim (Ruhr)  
Kaiser Wilhelm-Platz, 1

Lieber Herr Ziegler,

Erst heute nach Mailand zurückgekommen, erhalte ich Ihren freundlichen Brief vom 10. August.

Ich habe auch eine Kopie des Berichtes über die Beeinflussung des Molekulargewichtes, den Sie Herrn Orsoni geschickt haben, erhalten. Ich freue mich sehr, dass Sie die Frage der Gewinnung von gewünschten Molekulargewichten endgültig gelöst haben.

Dies ist sehr wichtig, und es wird die Anwendungsmöglichkeit Ihrer Polyäthylene sehr erweitern.

Ing. Orsoni ist noch in Ferien und wird nicht später als 6. September nach Mailand zurückkommen.

Ich habe Grund anzunehmen, dass die Leute von Montecatini sehr erfreut sein werden, Sie in Mailand am 3. oder 6. September treffen zu können, und ich glaube, dass die Montecatini Ihnen alsbald schreiben wird, um das genaue Datum für die Zusammenkunft festzulegen.

Ich werde sicher während Ihres Besuches in Mailand sein. Ich bitte Sie mir Ihre Ferienadresse mitzuteilen.

Ich wünsche Ihnen angenehme Ferien. In Champoluc war das Wetter schrecklich, und die Berge sind alle mit Neuschnee bedeckt. Wir konnten keine Touren unternehmen.

Mit freundlichen Grüßen

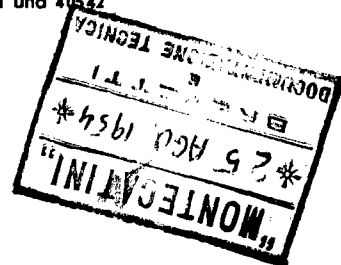
Ihr sehr ergebener

*Cre. Prof. Dr. G. Natta  
al P. Ziegler*

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

MULHEIM (RUHR), den 10. Aug. 1954  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542



Herrn  
Prof. Dr. G. Natta  
Istituto di Chimica Industriale

Mailand  
Piazza Leonardo da Vinci 32

Lieber Herr Natta !

Haben Sie vielen Dank für Ihren letzten liebenswürdigen Brief und die mir darin mitgeteilten Tatsachen. Wir freuen uns sehr, daß es uns in den letzten Monaten gelungen ist, das Problem der Beeinflussung der Molekulargewichte endgültig zu lösen. Dadurch sind wir auch für zahlreiche andere Aufgaben frei geworden, z.B. für die ausführliche Untersuchung Polymerer anderer Olefine als Äthylen, worüber ich Ihnen ja schon berichtet hatte. Die Einstellung etwa gewünschten Molekulargewichts zwischen 50 und 100 000 wird, nachdem wir einmal das Prinzip kennen, keine weiteren Schwierigkeiten machen. Ich denke, daß wir im September daran gehen können.

Ein ausführlicher Bericht über die Beeinflussung des Molekulargewichtes geht heute an Herrn Orsoni ab. Ich lege Ihnen Durchschlag eines Schreibens von mir an Herrn Orsoni bei. Sie werden aus diesem Durchschlag ersehen, daß ich zu meinem großen Bedauern voraussichtlich auf den Plan, Ihre Hochmolekular-Tagung zu besuchen, verzichten muß. Es tut mir zwar sehr leid, aber ich werde gar nicht anders können, daß ich mich im Interesse meiner Institutsarbeit von allen im Augenblick nicht unmittelbar zu meiner Tätigkeit gehörenden Verpflichtungen frei halten muß.

In meinen Ferienplänen werde ich dieses Jahr dadurch etwas gestört, daß ich noch sehr lange in Mülheim festgehalten worden bin. Außerdem kann mich in diesem Sommer mein Sohn nicht begleiten, so daß ich große alpine Pläne nicht verwirklichen kann. Wahrscheinlich werde ich nur einige Zeit ins Engadin gehen und dort kleinere Bergtouren unternehmen, die ich allein machen kann und im übrigen Touren mit Führern von einem festen Stamplatz aus.

Ich hoffe Sie und Ihre Gattin in diesem Herbst hier in Mülheim begrüßen zu können.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*K. Ziegler*

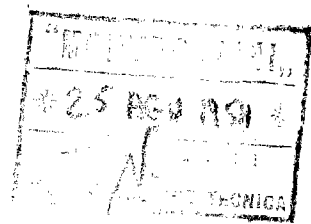
(Prof. Dr. K. Ziegler)

*Con preghiera di  
restituire al  
M. Natta*

10. Aug. 1954

Herrn  
Ing. Orsoni  
i.Fa. Montecatini

Mailand  
=====  
Italien



Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich übersende Ihnen beiliegend eine Übersicht über einige unserer neuen Ergebnisse. Es handelt sich dabei vor allen Dingen um die gewünschten Vorschriften zur Herstellung von Polymeren verschiedener Molekulargewichte. Ich glaube, daß Sie danach ohne weiteres werden arbeiten können. Ich würde jedoch empfehlen, für diese Versuche ein sehr reines Äthylen zu verwenden.

Es befindet sich in dem Bericht der Entwurf einer Patentanmeldung, die vor kurzem an das Deutsche Patentamt abgegangen ist und die sich mit einer ganz neuen Art der Verarbeitung von hochmolekularem *Poly-*Äthylen befaßt. Es handelt sich dabei um die Umwandlung der fasrigen hochmolekularen Produkte zu den Polyäthylen-Papieren von verschiedenen Eigenschaften. Unsere ersten Versuche ein Polyäthylen-Filterpapier, einen Polyäthylenfilz und dergleichen herzustellen, sind recht Erfolg versprechend ausgefallen. Wenn man ein derartiges Papier nachträglich durch eine erhitzte Walze durchlaufen läßt, so sollte es auch möglich sein, das Papier in eine Folie aus dem besonders hochmolekularen Material ~~anzuwandeln~~, die sich wahrscheinlich durch besonders hervorragende Eigenschaften auszeichnen wird.

Zu Ihrem letzten Brief, für den ich Ihnen im übrigen bestens danke, möchte ich heute nicht Stellung nehmen. Ich glaube, daß sein Inhalt am besten unmittelbar zwischen uns besprochen wird. Ich werde in den nächsten Tagen meinen Urlaub antreten und wahrscheinlich Anfang September in der Schweiz sein. Ich hätte eventuell, wie Sie das ja auch vorschlagen, Gelegenheit kurz nach Mailand zu kommen. Wollen Sie bitte meinem Institut Bescheid geben, wann das unter Umständen paßt. An sich hatte mich Herr Prof. Natta lebenswürdigerweise zu der Internationalen Hochmolekular-Tagung eingeladen, die wohl Ende September sein soll. Bei dem Ausmaß, das unsere Institutarbeiten z.Zt. angenommen haben, wird es mir aber wahrscheinlich sehr schwierig sein, Ende September nochmals zu dieser Tagung nach Italien zu fahren. Ich würde deshalb vorziehen, wenn die Besprechung mit Ihnen Anfang September, vielleicht um den 3. oder 6. herum sein könnte, evtl. auch schon etwas früher. Ich würde evtl. aus dem Urlaub heraus einmal nach Mailand fahren.

Mit freundlichen Grüßen

2

(Prof. Dr. K. Ziegler)

4.8.954

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max Planck-Institut fuer Kohlenforschung  
Buelheim (Ruhr)  
Kaiser Wilhelm Platz 1

Lieber Prof. Ziegler,

Erst heute mit dem Ferien Anfang habe ich genügend Zeit gefunden um Ihnen zu schreiben.

Ich habe Ihre Muster von niedermolekularen Polyäthylenen (M.G. 24.000 und 54.000) erhalten und sie sogleich röntgenographisch untersucht.

Beide sind verschieden in Vergleich mit den I.C.I. Polythenen mit analogem, viskosimetrisch bestimmten Molekulargewicht. Ihre Polyäthylene sind sehr kristallin, aber der kristalline Anteil ist etwas grösser fuer das Produkt mit M.G. 24.000. Anbei schicke ich Ihnen eine Kopie der Röntgenaufnahmen, fuer das Gebiet zwischen  $10^\circ$  und  $30^\circ$ , das wir fuer den Vergleich der verschiedenen Polyäthylene heranziehen.

Speziell interessant ist das Produkt von M.G. 54.000

Anbei schicke ich Ihnen ein kleines Muster eines Fadens, den wir aus diesem Polyäthylen erhalten haben. Er besitzt sehr gute mechanische Eigenschaften (Bruchfestigkeit 25 Kg/mm<sub>2</sub>) die nur wenig kleiner sind als die der Produkte mit sehr hohem M.G. (30 Kg/mm<sub>2</sub>).

Die Verarbeitbarkeit des Produktes von M.G. 54.000 ist aber viel besser.

Ich danke, dass ein Produkt mit M.G. 70 - 80.000 am geeignetsten fuer die Herstellung von Fäden sei, da man voraussehen kann, dass es noch eine genügend gute Verarbeitbarkeit und Orientierbarkeit und gleichzeitig nach Orientierung eine grosse Festigkeit besitzt.

Die mechanischen Eigenschaften des Produktes von M.G. 24.000 sind schlechter.

Es ist auch moeglich aus besonderen I.C.I. Polythenen gute Fäden zu erhalten, aber es ist noetig die bei tiefster Temperatur erhaltenen Polythene (mit sehr niedrigem I.C.I. Grad: 1) zu verwenden, deren Herstellung wegen der niedrigeren Leistung der Anlage teurer ist.

Ich glaube dass Herr Orsoni Ihnen von unseren Versuchen im Gebiet der Polymerisation der Alpha-Olefine geschrieben hat. Er hat mir ein Muster des von Ihnen hergestellten Polypropylens ueberlassen, und ich habe es sogleich röntgenographisch untersucht. Er besteht aus einer

Mischung von ungefähr 55% amorphen und 45% kristallinen Anteilen.

Wahrscheinlich enthält Ihr Polypropylen eine kleine Menge von copolymerisiertem Aethylen, das aus dem Katalysator stammt. Ganz ähnliche Produkte mit mittlerem Molekular Gewicht zwischen 30.000 und 100.000 hatten wir schon im März erhalten, als wir für die Herstellung des Katalysators Aluminium-triaethyl angewandt hatten. Kleine Menge von Aethylen (3 - 5%) haben schon einen grossen Einfluss auf die Kristallinität des Polypropylens.

Entsprechend wirken sich kleine Mengen von Propylen auf die Kristallinität von Polyaethylen aus, wie die Röntgenaufnahmen der Copolymeren beweisen, die mit einem Ueberschuss von Aethylen hergestellt sind.

Anbei schicke ich Ihnen die Aufnahme Ihres Polypropylens und die eines sehr kristallinen Polypropylens mit 300.000 M.W. die wir selbst gemacht hatten.

Das Polypropylen hat eine Identitätsperiode von 6.4 Å in der Richtung der Kette. Die Kette ist ~~xx~~ spiralförmig und daher die Struktur der Polypropylene ist ganz verschieden von der der Polyäthylene die kristallplanare Ketten enthalten.

Ähnliche Strukturen haben andere Alpha-Olefine (z.B. Polybutylen, Polystyrol, u.s.w.).

Die Kette von Polyisobutylen ist ebenfalls spiralförmig, besitzt jedoch eine ganz verschiedene Identitätsperiode.

Besonders eingehend haben wir uns mit der Polymerisation verschiedener Alpha-Olefine beschäftigt, um die Bedingungen kennen zu lernen die die Entstehung verschiedenartiger Polymerer leiten.

Wir haben uns noch mit der durch besondere Friedel-Crafts Katalysatoren induzierten Polymerisation von Alpha-Olefinen beschäftigt, um die hierbei zugänglichen festen Produkte zu vergleichen.

Wir sind ueberzeugt dass das Gebiet sehr interessant ist und eine enorme Arbeit erfordert, um alles zu ueberblicken. Ich hoffe bald mit Ihnen zusammenzutreffen zu können, um im einzelnen mit Ihnen ueber diese Probleme sprechen zu können.

Wo werden Sie Ihre Sommerferien verbringen? Können wir wie in den vergangenen Jahren, auf Ihren Besuch in Champoluc hoffen?

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener



MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

MOLHEIM (RUHR), den 21. Juli 1954/Pl  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Herrn  
Ing. Orsoni  
c/o. MONTECATINI  
BREVETTI

Via Turati, 18

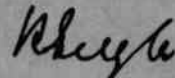
Milano (Italien)

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Vor wenigen Tagen habe ich vorerst kleine Proben unseres 24.000- und 50.000-Polyäthylens an Herrn Prof. Natta gesandt. Die Arbeitsvorschriften werden Ihnen in Kürze zugehen. Schon jetzt kann ich andeuten, daß der Fortschritt von einer systematischen Änderung der Katalysatormenge und insbesondere von einer Änderung des Verhältnisses zwischen Aluminium und Titan in den Katalysatoren gekommen ist. Dabei haben wir die Aktivität der Katalysatoren für die Äthylen-Polymerisation immer weiter gesteigert und sind schließlich dahin gekommen, daß unser aktivster Polyäthylen-Kontakt auch ein sehr schönes Poly-Propylen macht. Eine kleine Materialprobe des Poly-Propylens sowie eine aus Poly-Propylen gepreßte Folie liegt diesem Brief bei.

Wir sind nach diesen neuen Entwicklungen fast davon überzeugt, daß die Wirksamkeit der Kontakte weit über den Bereich des Äthylens hinausgeht, und wir werden jetzt sehr systematisch die Polymerisation auch der alpha-Olefine, des Styrols, Methylstyrols, Butadiens, sowie der halogenierten Äthylene untersuchen, selbstverständlich auch die etwa möglichen Mischpolymerisationen.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener



(Prof. Dr. Karl Ziegler)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

② MOLHEIM (RUHR), den 19. Juli 1954/Pi  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico

Piazza Leonardo da Vinci, 32

M I L A N O, Italien

Lieber Herr Natta !

Vielen Dank für Ihren ausführlichen Brief vom 14.7.54, zu dem ich naturgemäss nicht sehr viel sagen kann, da uns hier sehr viel mehr die Ausarbeitung der Polymerisationsmethode beschäftigt hat als die Untersuchung der Eigenschaften der Produkte. Natürlich haben wir regelmässig Viskositätsmessungen durchgeführt, und wenn ich Ihnen kürzlich die Molgewichte mitteilte, so bezog sich das auf Viskositätsmessungen, die nach den üblichen Formeln ausgewertet worden waren. Ob die erhaltenen Zahlen die wirklichen Molgewichte sind, vermag ich natürlich ebenso wenig zu sagen wie irgendein anderer.

An MONTECATINI habe ich gemäss beiliegendem Durchschlag geschrieben. Proben unserer neuen Polyäthylene mit niedrigem Molekulargewicht gehen Ihnen getrennt zu. Die Vorschriften lasse ich zusammenstellen, so daß Sie in Kürze in der Lage sein werden, auch selbst solche Stoffe herzustellen. Bei unseren früheren Untersuchungen sind wir einer bestimmten Täuschung erlegen:

Wir haben bei Polyäthylenen, die mit Zirkonkontakten in der Wärme hergestellt worden waren, häufig die sehr merkwürdige Abscheidung in Form langer Fasern gesehen und haben das darauf zurückgeführt, daß es sich um niedrigmolekulare und ziemlich gut quellbare Produkte handeln müsse, bei denen die einzelnen in der Lösung abgeschiedenen Partikelchen in gequollenem Zustand zusammenklebten und dann durch den Rührer zu Fasern versponnen würden. Inzwischen haben wir erkannt, daß diese merkwürdige faserige Abscheidung in der Lösung offensichtlich gerade vielfach den besonders hochmolekularen Polyäthylenen eigentümlich ist. Die Typen mit Molgewichten von 20.000 - 50.000 dagegen scheiden sich genau so pulvrig und gut filtrierbar bis zu Temperaturen von 60-70° ab wie die Produkte mit Molgewichten um 200.000. Für die etwaige praktische Herstellung dieser niedrigmolekularen Polyäthylene bedeutet das natürlich eine ganz wesentliche Erleichterung.

Wir haben weiter in den letzten Wochen einige vorläufige Versuche über den Verteilungsgrad der verschiedenen Molekulargrößen ausgeführt und dabei Kurven gefunden, die von den sonst üblichen abweichen. Vielleicht hängt das damit zusammen, daß unsere Polyäthylene zum Teil an den schon abgeschiedenen festen Partikelchen weiter polymerisieren, und daß die Reaktion schließlich mehr aus mechanischen Gründen einschläft, wenn das einzelne Teilchen eine gewisse Größe erreicht hat.

Die Beständigkeit unserer neuen Stoffe gegen Sauerstoff haben wir bisher noch nicht ausführlich untersuchen können. Geplant ist das, ebenso die Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Abegg*

14. Juli 1954

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max Planck-Institut fuer Kohlenforschung  
MÜLHEIM (Ruhr)  
Kaiser Wilhelm - Platz 1

Lieber Herr Ziegler,

Während der Abwesenheit von Herr Devarda, der sich gegenwärtig in Ferien befindet, wurde Ihnen ein unkorrigierter Text des Entwurfes der italienischen Patentanmeldung vom Devarda-Burd zugeschickt.

Erst jetzt konnte ich ihn vollständig durchlesen, und ich habe dabei verschiedene Ungenauigkeiten festgestellt.

Ich moechte vorschlagen, einige Aenderungen auf der Seite vorzunehmen, auf der die Eigenschaften des neuen Produkts beschrieben werden:

Zeile 5: Den  $\text{CH}_3$ -Gehalt kleiner (anstatt ungefähr) als 0,01 % angeben.

Zeile 7: Die Grenzen der entsprechenden Werte von gewöhnlichen Polythenen weiter fassen (0,05-3 %).

Zeile 8-9: Beide Zeilen vollständig streichen, da die Literaturangabe betreffs des N-Gehalts widersprechend sind, und da es leicht ist, den Stickstoff durch einfaches Erhitzen zu beseitigen.

Zeile 12-16: Die 300°C-Grenze ist zu hoch, wenn man nicht extrem kurze Erhitzungszeiten betrachtet.

Zeile 17: Die Beständigkeit gegen Sauerstoff ist eine der wichtigsten Eigenschaften, und sie muss durch Vergleichsangaben betont werden. Im Falle, dass Sie über genaue Angaben verfügen, möchte ich Sie bitten, diese Angaben der Montecatini zu schicken.

Zeile 18-19: Der Wert  $380 \text{ Kg/cm}^2$  ist kein Maximum. Da in der Literatur Zugfestigkeitswerte der Fäden aus Du Pont Polythenen entsprechend  $2000 \text{ Kg/cm}^2$  angegeben sind, ist es nötig die höchste Grenze

der Dehnungsfestigkeit angeben, die man in Spezialfällen (besonders nach guter Orientierung) erreichen kann.

Das Ziegler Polyäthylen besitzt ohne Zweifel bessere mechanische Eigenschaften und bessere Orientierungsmöglichkeiten. Es ist aber nötig, sie quantitativ zu beschreiben.

Zeile 20: Die Bruchdehnung von 500 % bezieht sich auf nicht orientierte Muster. In gut orientierten Mustern kann sie, je nach der Richtung des Zuges, nur 20 % oder mehr als 1000 % betragen.

Zeile 21-22: Der Inhalt dieser Zeilen muss vollständig geändert werden.

Es gibt keine Schmelzpunkte. Ich schlage vor, die viskosen Eigenschaften, die man bei höherer Temperatur beobachtet, durch Plastometermessungen mit den selben Methoden zu bestimmen, die man fuer die normalen Polythene benutzt. z.B. das sogenannte, bei 190° bestimmte Grad beträgt 0,2-70 (normalerweise 7) fuer gewöhnliche Polythene, aber es ist kleiner als 0,1 fuer das Ziegler-Polyäthylen.

Zeile 23: Folgendermassen verbessern: Vollständige Unlöslichkeit bei Zimmertemperatur in allen Lösungsmitteln, partielle Löslichkeit in besonderen Lösungsmitteln nur oberhalb 100°.

Zeile 24: Hohe Kristallinität von mehr als 80%, die fuer hochmolekulare Kohlenwasserstoffe ausserordentlich ist. Die Kristallinität bleibt erhalten bis oberhalb 100°. Fuer gewöhnliche Polythene beträgt die Kristallinität 30-60 % bei Zimmertemperatur, und verschwindet fast vollständig bei 100°.

Ich möchte vorschlagen, vor allem die folgenden Eigenschaften anzugeben:

- 1) Die vollständig lineare Struktur der Moleküle, die keine Verzweigung aufweisen.
- 2) Die ausserordentlich hohe Lösungsviskosität, (nur oberhalb 130° bestimmbar) aus der sich Molekulargewichte zwischen 100.000 und 3.000.000 berechnen lassen (anstatt 10.000-50.000 fuer gewöhnliche Polythene)

3) Die Neigung zur Faserbildung, die schon während der Herstellung bemerkbar ist.

Ich bin der Ansicht das Patent auf die Produkte, die durch Polymerisation von Äthylen herstellbar, sind zu beschränken, und damit den Vergleich mit den Polymethylenen aus Diazomethan zu vermeiden. Ich habe keine wichtigen Unterschiede zwischen den mit  $\text{BF}_3$  hergestellten Polymethylenen und den Ziegler-Polyäthylenen beobachten können.

Die Patentansprüche müssen natürlich entsprechend abgeändert werden.

Mit herzlichen Grüßen

Ihr ergebener

(G.Natta)

P.S. Ich habe natürlich meine Bemerkungen heute der Montecatini mitgeteilt, und ich hoffe dass Sie durch das unvollständige Manuskript keine Zeitverluste hatten.

13 luglio 1954

Spett. Soc. Montecatini  
Ufficio Brevetti e Documentazione  
tecnica  
Milano - via F. Turati 18  
~~p. Ing. B. Orboni - Direttore SIDA~~

Domanda di brevetto Ziegler (polimerizzazione etilene F 128)

Durante la visita del Vs. Ing. Narici non avendo avuto tempo di esaminare completamente il testo delle bozze, avevo pregato detto ingegnere di ripassare per completarne l'esame.

Mi ha perciò sorpreso moltissimo il fatto che il Vs. Ufficio abbia spedito al Prof. Ziegler detto testo, che contiene ancora molte gravi inesattezze. Mi spiace anche perchè il Vs. P.S. al testo, nel quale dite che sono state eseguite le correzioni apportate dal Prof. Natta, potrebbe dare l'impressione che io fossi d'accordo sul resto di tale testo.

Mi sono affrettato a scrivere al Prof. Ziegler la lettera che allego, perchè non vorrei che questi restasse male impressionato per quanto riguarda il modo e la leggerezza con cui vengono redatti dei testi di brevetto della Soc. Montecatini.

Distinti saluti

G. Natta



N.1 allegato

1  
MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Ⓜ MÜLHEIM (RUHR), den 3. Juli 1954/Pi  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
del Politecnico

Piazza Leonardo da Vinci, 32

M i l a n o , Italien

Lieber Herr Natta !

Vielen Dank für Ihren Brief vom 30.6. Es ist sehr schade, daß es mit Ihrem Vortrag bei uns in diesem Sommer nichts mehr wird. Ich hoffe sehr auf einen Besuch von Ihnen und Ihrer Gattin im Herbst.

Die Tatsache, daß man nach unserem neuen Polymerisationsverfahren Polyäthylene mit einem viskosimetrisch bestimmten Molekulargewicht bis zu 1.500.000 herstellen kann, war mir nicht unbekannt. Wir selbst haben schon seit längerem solche Werte gemessen.

Ich glaube, daß es Sie Ihrerseits interessieren wird, daß wir auf Grund unserer Versuche während der letzten Zeit jetzt die Polymerisation so leiten können, daß sich nach Belieben Molegewichte zwischen 100.000 und etwa 1.500.000 ergeben. Sobald diese Versuchsserie abgeschlossen ist, werde ich Ihnen etwas Näheres darüber schreiben.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. Karl Ziegler)

, den 30. Juli 1954.

Herrn  
Prof. Karl Ziegler  
Max-Planck-Institut  
fuer Kohlenforschung  
Muehlheim / Ruhr.

Sehr geehrter Herr Professor !

Ich danke Ihnen fuer Ihr wertiges Schreiben vom 21. ds. Mts. und teile Ihnen mit, dass ich die von Ihnen erhaltenen und mir uebersandten Polypropylen-Muster an Herrn Prof. Natta weitergeleitet habe.

Gelegentlich unserer, am 20. Mai stattgefundenen Begegnung in Muehlheim erklaerten Sie uns, dass die Erhaltung von Superpolymeren aus Propylen oder Styrol, nicht stattfindet.

Dieses Urteil kam uns etwas ueberraschend vor, da wir schon damals ueberzeugt waren, dass es uns gelingen waere, zu mindestens das Superpolymer des Propylens herzustellen.

Ihre Erklaerung veranlasste uns, eine Ueberpruefungsarbeit durchfuehren zu lassen, um die von uns bezueglich der Polymerisation von -O-  
lefinen bereits erhaltenen Ergebnisse zu bestaetigen und wennmoeglich zu verbessern.

Diese Arbeit hat die von uns schon fruher erhaltenen Ergebnisse bestaetigt, und hat ueberdies auch zu anderen Ergebnissen gefuehrt, die wir fuer sehr interessant halten, und die wir bald nach den Ferien, mit Ihnen, Herr Professor, besprechen moechten.

Indem ich Sie bestens begruesse, verbleibe ich

Ihr

Or/eh



30. Juni 1954

Herrn Prof. Dr. Karl Ziegler  
Max Planck-Institut fuer Kohlenforschung  
MÜLHEIM (Ruhr)  
Kaiser Wilhelm-Platz 1

Lieber Herr Ziegler,

In meinem Brief von 29. Mai hatte ich Ihnen geschrieben dass ich entsprechend Ihrer Einladung beabsichtige, mitte Juli nach Mülheim zu kommen und dass ich es Ihnen Ende Juni bestätigen würde.

Leider bin ich gezwungen, wegen unvorgesehenerweise eingetretener Verpflichtungen, den ganzen Monate Juli in Mailand zu bleiben. Daher tut es mir sehr leid, nicht nach Mülheim kommen zu können. Ich bitte Sie daher das Datum meines Vortrages in den Herbst verschieben zu wollen.

Mit freundlichen Grüßen

Ihr sehr ergebener  
(G. Natta)

P.S. Es wird Sie vielleicht interessieren dass wir das Molekulargewicht von verschiedenen Mustern von Polyäthylenen bestimmten und M.G. bis 1.500.000 viskosimetrisch gefunden haben.

29. Mai 1954

Herrn Prof. Dr. K.Ziegler  
Max Päänk-Institut fuer  
Kohlenforschung  
MULHEIM (Ruhr)  
(Germania Occidentale)

Lieber Herr Ziegler,

Vielmals dank ich Ihnen und Ihren gnädigen Frau Gemahlin fuer Ihre freunfliche Aufnahme in Mulheim .

Ihrem Wunsch entsprechen habe ich Herrn Prof. Staudinger gebeten, die Veröffentlichung meines Vortrages noch einige Monate hinauschieber zu wollen. Ist bin überzeugt dass von seiner Seite aus ~~Keinerlei~~ Schwierigkeiten entstehen werden.

Ich beabsichtige Mitte Juli nach Mulheim zu kommen, doch werde ich Ihnen vor End Juni eine Bestätigung zu senden.

Mit freundlichen Grüßen an Sie und Ihre Gattin

Ihr sehr ergebener

(Prof.G.Natta)

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

MÜLHEIM (RUHR), den 25. Mai 1954  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Prof. Dr. G. Natta  
Politecnico di Milano  
Istituto di Chimica Industriale

Piazza Leonardo da Vinci

M i l a n o / Italien

Lieber Herr Natta !

Beiliegend sende ich Ihnen wunschgemäß Ihr Manuskript wieder zurück. Ich habe es mit großem Interesse gelesen und habe mir, Ihr Einverständnis voraussetzend, nur für meinen persönlichen Gebrauch eine Fotokopie davon gemacht, damit ich die ganze Arbeit auch noch einmal in Ruhe und ausführlich studieren kann, sowie ich die nötige Zeit finde.

Sie möchten nun gern wissen, ob ich Bedenken habe, daß das Manuskript in dieser Form veröffentlicht wird. An und für sich steht nichts darin, was der Auswertung unserer neuen Erkenntnisse unmittelbar irgendwie hinderlich sein könnte, jedoch bin ich durch unsere letzte Unterredung hier in Mülheim auf eine mögliche Schwierigkeit aufmerksam geworden, nämlich die folgende:

Sie machen auf verschiedenen Seiten Ihres Manuskripts Ausführungen, die sich ganz unzweifelhaft auf unsere neuen höchstmolekularen Polyäthylene beziehen, z.B. auf Seite 4, unten, auf Seite 5 und noch an anderen Stellen. Sie gehen zwar auf die Frage, wie diese Produkte gemacht werden, nicht ein und haben es so dargestellt, als ob es sich stets um Polymethylene durch katalytische Zersetzung von Diazomethan mit  $\text{BF}_3$  gehandelt hätte.

Jedoch bringen Sie dann ziemlich ausführlich die bei der Röntgenuntersuchung gewonnenen Resultate. Sie legen dar, dass sich diese neuen unverzweigten Hochpolymeren in vieler Hinsicht ganz anders verhalten als die bisher schon bekannten Produkte.

Als wir hier in Mülheim zusammen saßen, haben wir sehr ausführlich darüber gesprochen, wie weit diese röntgenographisch zu bestimmenden Eigenschaften zur Definition eines Stoffschutzes mit benutzt werden könnten in den Ländern, in denen ein solcher Stoffschutz möglich ist. Für Italien sahen Sie die Gefahr, daß für den Stoffschutz möglicherweise das deutsche Prioritätsdatum unserer Anmeldungen nicht maßgebend sein würde, da es ja in Deutschland einen Stoffschutz nicht gibt und da in unseren deutschen Patentanmeldungen die entsprechenden Eigenschaften auch noch nicht bekanntgegeben worden sind.

Diese Situation gilt natürlich nicht nur für Italien, sondern auch für alle anderen Länder, in denen der Stoff geschützt werden kann. Ich sehe daher die Gefahr, daß die Bekanntgabe der Tatsache, daß es überhaupt Polyäthylene mit den von Ihnen studierten Eigenschaften gibt, uns in vielen Ländern als neuheitsschädlich würde vorgehalten werden können. In Italien werden Sie diese Gefahr voraussichtlich dadurch vermeiden, daß Sie die entsprechenden italienischen Anmeldungen noch vor der endgültigen Publikation Ihrer Arbeit tätigen.

Es wird mir aber kaum möglich sein, in allen anderen wichtigen Fremd-  
staaten die Patentanmeldungen mit entsprechender Beschleunigung vor-  
zunehmen. Zum mindesten würde mich der Gedanke, daß das mit Rücksicht  
auf Ihre Arbeit zweckmäßig und wünschenswert wäre, in eine Eile hin-  
einzwingen, die mir nicht sonderlich erwünscht erscheint. Ich möchte  
Sie zunächst bitten, mir Ihre Ansicht zu der hier geschilderten  
Schwierigkeit mitzuteilen. Vielleicht könnte man den Ausweg wählen,  
daß Sie Ihr Manuskript zwar einsenden, aber gleichzeitig darum  
bitten, mit der Publikation noch etwas zu warten. Man tut so etwas  
ja gelegentlich. Ihre wissenschaftliche Priorität ist ja durch Ihren  
Freiburger Vortrag und durch das Einlaufdatum bei der Redaktion  
ohne weiteres gewahrt.

Ich erwarte noch Ihre Rückäußerung wegen des Termins für Ihren Besuch  
in Mülheim und verbleibe mit freundlichen Grüßen an Sie und Ihre  
Gattin

Ihr sehr ergebener

*Koch*

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Prof. G. Natta  
Istituto Chimica Industriale Politecnico

Piazza Leonardo da Vinci, 32  
M i l a n o , Italien

Sehr geehrter Herr Kollege !

Ich danke Ihnen bestens für Ihre Einladung zur Teilnahme an dem Symposium der Makromolekularen Chemie und für die Übersendung Ihres Freiburger Vortrags nebst beiliegendem Brief. Ich hätte schon große Lust, Ihr Symposium zu besuchen, und ich könnte vielleicht auch einen Vortrag übernehmen. Aus dem "Second Circular" ersehe ich jedoch, daß Sie, um richtig disponieren zu können, sehr frühzeitig die Manuskripte der geplanten Vorträge haben müssen. Zur Zeit ist es mir aber in keiner Weise möglich, mir auch nur einen Vortrag im einzelnen zu überlegen oder gar schon ein Manuskript zu verfassen, da mich die laufenden Institutsarbeiten zu sehr in Anspruch nehmen.

Vielleicht könnte ich selbst oder einer meiner Herren über eine kleinere Arbeit über Molekulargewichtsbestimmungen im Bereich zwischen etwa 10000 und 15.000 vortragen. Dabei würde es sich aber um einen kleineren Originalvortrag und nicht um irgendeine zusammenfassende Darstellung eines größeren Gebiets handeln. Für den Besuch der Tagung selbst wollen Sie mich bitte einstweilen unverbindlich vormerken.

Die Mitteilungen, die Sie mir in Ihrem zweiten Brief machen, sind sicher sehr interessant. Gewiß haben meine Arbeiten in Amerika ziemlich großes Interesse gefunden, zumal da ich ja auf meiner Vortragsreise im Herbst 1952 an vielen Stellen über unsere ersten Ergebnisse gesprochen habe. Daß bei der Nacharbeitung hier und dort gewisse Ergebnisse erzielt worden sind, läßt sich natürlich nicht vermeiden. Es hatte aber damals für mich keinen großen Sinn, etwa nicht über unsere Arbeiten zu sprechen. Die grundlegenden deutschen Patentanmeldungen waren bereits publiziert, leider sehr rasch, weil zu der Zeit in Deutschland die Patentanmeldungen nur registriert und nicht geprüft wurden, und ich mußte ja durch eine geeignete Publikation über unsere Tätigkeit das öffentliche Ansehen meines Instituts hochhalten.

Im übrigen glaube ich nicht, daß man zu technisch vernünftigen Verfahren für die Herstellung wirklicher Polyäthylene kommt, solange man Aluminiumalkyle allein als Katalysatoren benutzt. Ob man anderenorts bereits über unsere neuesten Erkenntnisse der Modifikation der Wirkung der Aluminiumverbindungen allein durch andere Metalle verfügt, kann ich natürlich nicht wissen. Ich will es aber nicht hoffen. - Wir hatten bei unserem letzten Besuch in Mailand verabredet, daß Sie uns hier in Mülheim einen oder zwei Vorträge halten wollen. Ich hatte Ihnen in dem Zusammenhang noch nicht geschrieben, weil unser Hörsaal zur Zeit im Umbau ist, und ich nicht wußte, wann er fertig wird. Inzwischen hat mir Herr Orsoni seinen Besuch in Aussicht gestellt, und ich weiß nicht, ob Sie vielleicht vorhaben, ihn wieder zu begleiten. Herr Orsoni hat seinen Besuch zwar etwas dringend gemacht. Er hat mir aber noch nicht definitiv mitgeteilt, wann er kommen will. Er schreibt von Mitte Mai. Für den Vortrag wäre dieser Termin zu kurz anberaumt, da ich ja auch erst richtig einladen muß.

./.

In meinem Kalender hatte ich für Sie die Woche zwischen dem 20. und 26. Juni vorgemerkt. Allerdings wird zu der Zeit vielleicht meine Frau nicht in Mülheim sein. Die Anwesenheit meiner Frau wäre aber schon gut, da wir uns ja besonders freuen würden, wenn Ihre Gattin mit hierher käme. Ich möchte daher vorsorglich anfragen, ob nicht vielleicht die erste Juni-Woche, etwa Dienstag, der 1., oder Mittwoch, der 2. Juni, passend wäre. Würden Sie mir bitte recht bald Bescheid geben.

Mit freundlichen Grüßen von Haus zu Haus

Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

27. 4. 1954

Herrn Prof. Dr. Ziegler  
Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung  
Muelheim (Ruhr)  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1

Lieber Herr Prof. Ziegler,

Anbei schicke ich Ihnen das Manuskript des Vortrages das ich in Freiburg anlässlich des Kolloquium der Makromolekularchemie hielt.

Ich habe Ihrem Wunsch entsprechend nicht von den interessantesten nach Ihrem neuen Verfahren hergestellten Polyäthilenen gesprochen und im Gebiet der nicht verweigten Polymeren habe ich nur die niedermolekularen mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  erzeugten Polyäthylen und die hochmolekularen Polymethylen berichtet, die wir durch Versetzung von  $\text{CH}_2\text{N}_2$  mit  $\text{BF}_3$  erzeugt haben.

Ich hatte aber nicht gesetzt dass die letzeten Polymere mit höchstem Molekulargewicht (1.000.000) in gereinigtem Zustand die selten Eigenschaften von Ihren Polyethylenen besitzen. Während der öffentlichen Diskussion, die dem Vortrag folgte, hat Prof. H. Hopff von Zurich gesagt, dass er einen Besuch von einem Herr der Firma Dow U.S.A. erhielt, der ihn gesagt hat dass die Firma Dow nach dem Ziegler Verfahren mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  als Katalysator sehr hochmolekulare unerschmelzbare nicht verzweigt Polyethylene erhielt, die sie aber durch termischen mit  $\text{O}_2$  begünstigten Abbau in schmelzbaren Produkten umwendelt. Und dass man die letzten Produkte wie die I.C.I. Polythene mechanisch und termisch brandeln kann.

Ich war sehr ueberrascht zu hören, dass man in U.S.A. schon so viel über die hochmolekularen mit Ihrem Verfahren hergestellten Polyethylene musste. Ich mochte Ihnen raten, so rasch als möglich Ihre neue Erfindungen zu patentieren daviele Leute in U.S.A. in Ihrem Gebiet arbeiten.

Es wird Sie vielleicht interessieren dass wir inzwischen das molekular Gewicht von verschiedenen Polyäthylene bestimmt haben und Werte gefunden die zwischen 200.000 und 1.000.000 stehen. Roentgenographisch haben wir neulich die unbekanntes Structure von anderen festen Poliolephinen bestimmt.

Ich hoffe Sie bald, wahrscheinlich in Mülheim, zu treffen, und werde Ihnen alle Angabe ueber unsere neue Versuchen mitteilen.

Mit freundlichem Gruss

# INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULAR CHEMISTRY

UNDER THE PATRONAGE OF THE COMMISSION OF MACROMOLECULAR CHEMISTRY OF THE  
INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY  
AND OF THE  
ITALIAN NATIONAL RESEARCH COUNCIL (C.N.R.)

*Ziegler*

MILAN and TURIN - SEPTEMBER 30<sup>th</sup> - OCTOBER 6<sup>th</sup>, 1954

*Inviata anche 3<sup>a</sup> circolare e  
foglio verde*

## GENERAL SECRETARY BUREAU

Postal address: ISTITUTO CHIMICO UNIVERSITÀ  
Corso Massimo d'Azeglio, 48 - TORINO

Telegr. address: Symochimia Torino

Phones: 62.102 - 68.28.92

COPIA

Milano, 24. April 1954

## MILANO BUREAU

ISTITUTO CHIMICA INDUSTRIALE POLITECNICO

Piazza Leonardo da Vinci, 32 - MILANO

Phones: 23.08.79 - 29.21.25

Herrn Pfof. Dr. K. Ziegler

Max-Planck-Institut fuer Kohlenforschung

Muelheim (Ruhr)

Kaiser Wilhelm Platz 1

Sehr geehrter Herr Kollege!

Herr Prof. Nasini und ich beehren uns Sie im Nahmen des  
Organisations-<sup>Komitee</sup>~~Ausschusses~~ zu dem 26 Sept. bis 2. Oktober in Turin  
und Mailand stattfinden den

Symposium der Maktomolekular-Chemie  
ergebenst einzuladen.

Wir würden es sehr begrüßen, wenn Sie anlässlich des  
Kongresses einen Beitrag<sup>z.B.</sup> ueber Bildungsreaktionen von Makromo-  
lekülen leisten würden. In diesem Falle würde sich das Organi-  
sations-Komitee des Symposiums erlauben Ihnen einen Unkosten=  
beitrag von ca. 300,-DM (in Lit ca. 45.000) zu vergüten.

In der Anlage ueberreichen wir Ihnen ein vorläufiges  
Programm ueber den zeitlichen Ablauf der Veranstaltung und ein  
Anmelde formular.

Wir hoffen, dass wir die Ehre haben Sie hier begrüßen  
zu dürfen und ~~dass Sie mit einem Beitrag mithelfen der gemein-  
samen Sache zu dienen.~~

Mit freundlichen Grüßen

*Im ergebener*

(Prof. G. Natta)

*[Signature]*



MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

MÜLHEIM (RUHR), den 13.4.54/P1.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Herrn  
Orsoni  
i/Fa. Montecatini  
Settore Progetti e Studi

M i l a n o / Italien  
Via F. Turati, 18

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich danke Ihnen vielmals für Ihren letzten Brief und die diesem beiliegende Information.

Man wird abwarten müssen, wie die Dinge sich weiter entwickeln. Eine gewisse Klärung der Situation wird ja automatisch durch die ersten Prüfungsbescheide des deutschen Patentamts erfolgen, wenn uns nicht vorher schon die Schutzrechte von Phillips bekannt werden. Bei unseren laufenden Arbeiten wird die vorläufige Nachricht keinen Einfluß haben. Wir werden sie genau so fortsetzen, als ob diese Nachricht nicht erfolgt wäre.

Selbstverständlich bin ich Ihnen gern behilflich, die Schutzrechte möglichst bald in Italien anzumelden. In der nächsten Zeit kann ich allerdings nicht noch einmal von hier fort, um mich mit Ihnen in Mailand zu besprechen.

Ich bin aber gern bereit, Sie oder evtl. Herrn Devarda oder Sie beide hier in Mülheim nach Ostern zu empfangen. Vom 28.4. - 3.5. bin ich voraussichtlich nicht hier. In der darauf folgenden Zeit wird sich die Besprechung wohl immer nach Ihrem Wunsch einrichten lassen. Die Woche nach Ostern passt nicht sehr gut, da während dieser Zeit meine Mitarbeiter noch in Urlaub sind, deren Informationen ich für die Vorbereitung weiterer Patentanmeldungen brauche. Auch am 26., 27. und 28.4. wird es nicht gut gehen, da ich an diesen 2 Tagen durch das Wiederanlaufen der Institutsarbeiten sehr stark in Anspruch genommen bin.

Ich danke Ihnen noch für Ihre freundlichen Wünsche für eine gute Heimreise. Tatsächlich ist unsere Reise durch Sizilien und Italien sehr schön verlaufen. Wir haben uns gut erholt und haben sehr angenehme Erinnerungen.

Mit besten Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO 15 Febbraio 1954.  
VIA F. TURATI, 18

Preg. mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.

*Ziegler*

Rimetto copia di lettera del prof. Ziegler, e attiro la Sua attenzione particolarmente sul IV capoverso.

Le sarò preciso non appena possibile circa la data della visita del prof. Ziegler, che forse andrà rimandata all'8 e 9 Marzo.

Unisco distinta della documentazione che era allegata alla lettera del prof. Ziegler, che ora trovasi presso il Servizio Brevetti.

Coi migliori saluti :

2 allegati.  
Or/sl.

*Ussardi*  
*by. D. ...*

C. C. POSTALE: 3/3711 - CAM. DI COMM.: 524 - CASELLA POSTALE: 3596 - TELEFONO: 6333  
TELEFONI INTERURBANI CHIEDERE: GABBRO-MILANO - TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MOD. SEPS 6 (A5) - 3000 - 6.53

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

© MÜLHEIM (RUHR), den 12.2.1954/Pi.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Herrn  
Orsoni  
i/Fa. Montecatini  
- Settore Progetti e Studi -

M i l a n o, Italien  
Via F. Turati, 18

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Mit bestem Dank bestätige ich Ihnen den Erhalt Ihres Schreibens vom 7.2.1954 und überreiche Ihnen beiliegend Kopien des englischen Patents 536.102, des dazu gehörigen U.S. Patents 2.212.155, weiter des amerikanischen Patents 2.377.779 und des amerikanischen Patents 2.475.520. Sämtliche genannten Literaturstellen waren mir wohl bekannt und in meinem Besitz.

Die ersten beiden Patente (EP 536.102 und U.S. Patent 2.212.155) beschreiben wahrscheinlich tatsächlich einen Vorläufer unserer neuen Polyäthylen-Erfindungen. Wir werden die wissenschaftlichen Zusammenhänge zwischen diesen Patenten und unseren neuen Arbeiten noch klären. Darauf werde ich später zurückkommen. Vom patentrechtlichen Gesichtspunkt aus hat dieses Verfahren m.E. mit unseren neuen Prozessen gar nichts zu tun.

Das U.S. Patent 2.377.779 bezieht sich auf die Verwendung von Lithiumbutyl allein. Es ist ein Vorläufer unserer Polymerisation mit Hilfe von Aluminiumalkylen allein. In Ihrem Brief vom 7.2.54 schreiben Sie zwar, das Patent betreffe „Lithium butyl/catalytic Nickel“. Das stimmt aber nicht. In diesem Patent ist von „catalytic Nickel“ nicht die Rede.

Das U.S. Patent 2.475.520 erwähnt zwar in der Überschrift, es würde mit „Grignard type compounds“ gearbeitet. Beim Durchsehen des Textes stellt sich dann heraus, daß das gar nicht der Fall ist. Es wird lediglich zur Polymerisationserregung Magnesiummetall + Halogenalkyl benutzt, und zwar unter Bedingungen und in Lösungsmitteln, unter denen sich Grignard-Verbindungen nachgewiesenermaßen sehr schwer bilden. Es ist sehr fraglich, ob bei diesem Verfahren überhaupt Grignard-Verbindungen als Zwischenprodukte auftreten.

In meinem deutschen Patent 883.067 (Duplikat liegt bei), das auch als Grundlage für eine italienische Patentanmeldung benutzt worden ist, habe ich diese amerikanische Patentschrift 2.475.520 ausführlich diskutiert, und ich habe trotz dieser Literaturstelle noch ein Patent auf die Benutzung von fertigen Magnesium-chlor-alkylen bekommen.

Mit unseren neuen Erfindungen hat dieses Verfahren schon gar nichts zu tun. Wir haben zwar inzwischen erkannt, daß man sehr wirksame Polymerisations-Katalysatoren mit Vorteil auch aus Magnesiumverbindungen und z.B. Titanchlorid, Zirkonchlorid etc. herstellen kann, und diesen Gegenstand auch in einer Zusatzanmeldung (Z.3942 IVc/39c v.19.1.54) beschrieben. Allein bei dieser Reaktion werden ja die Magnesiumverbindungen zerstört unter Bildung des neuen titan- bzw. zirkonhaltigen Katalysators, so daß eine Störung unserer neuen Erfindungen durch diese älteren Schutzrechte gleichfalls nicht gegeben sein kann.

./.

Außer der eben genannten Zusatzanmeldung haben wir inzwischen noch zwei weitere getätigt, insgesamt liegen auf dem Polyäthylengebiet jetzt folgende Anmeldungen vor:

Z 3799 IVc/39 c vom 16.XI.1953	} schon in Ihrem Besitz
Z 3862 IVc/39 c vom 15.12.1953	
Z 3882 IVc/39 c vom 23.12.1953	
Z 3941 IVc/39 c vom 19.1. 1954	
Z 3942 IVc/39 c vom 19.1. 1954	

/// Weitere Anmeldungen sind in Vorbereitung. Ich überreiche Ihnen beiliegend die Texte der Ihnen bisher noch unbekanntten Anmeldungen.

Ich habe mir Ihre Mitteilung vermerkt, daß Ihnen der 4. und 5.III. für meinen Besuch in Mailand passend wäre. Ich selbst möchte auch gern diese beiden Tage wählen, möchte aber vorsorglich anfragen, ob sich der Besuch vielleicht auch auf den 8. und 9.III. verschieben lässt. Ich bin durch meine Reisepläne, wie sich nachträglich herausgestellt hat, in große zeitliche Schwierigkeiten gekommen wegen der Beglaubigung einer wichtigen amerikanischen Patentanmeldung vor dem amerikanischen Konsulat. Es könnte sein, daß ich dadurch noch aufgehalten werde und erst etwas später fahren kann. Wenn Sie also am 8. und 9. auch frei wären, so würde ich mir gern diese Möglichkeit offen halten. Unsere weiteren Pläne sehen so aus, daß wir am 10. oder 11. (ich weiß das genaue Datum nicht) mit der Vulcania von Genua nach Palermo fahren und dann für den Rest des Monats in Sizilien bleiben. Wenn Ihnen eine evtl. Verschiebung auf den 8./9.III. zu schlecht passen würde, so würde ich natürlich alles versuchen, um den früheren Termin einzuhalten.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)

Rede, 15 Febbraio 1954.

B I S T I N T A

- Brevetto inglese 536.102 del 2 Maggio 1941, Du Pont.
- Brevetto americano 2.212.155 del 20 Agosto 1940, Du Pont.
- Brevetto americano 2.377.779 del 5 Giugno 1945, Du Pont.
- Brevetto americano 2.475.520 del 5 Luglio 1949, Du Pont.
- / Brevetto tedesco 883.067 del 13 Luglio 1953, Ziegler.
- Domanda di Brevetto Z 3942 IV c/39c del 23 Dicembre 1953, Ziegler.
- Domanda di Brevetto Z 3941 IV c/39c del 19 Gennaio 1954, Ziegler.
- Domanda di Brevetto Z 3943 IV c/39c del 19 Gennaio 1954, Ziegler.

MONTESARRETTI  
MONTESARRETTI

## MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

MILANO 25 Gennaio 1954.  
VIA F. TURATI, 18

Preg. mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o.

Egregio Professore,

pregherei segnalarmi quali ricerche o lavori nel campo "Ziegler" Ella ha in corso o in programma.

Aspetto dal prof. Ziegler una risposta alla lettera che gli avevo mandato secondo quanto avevamo concordato.

Coi migliori saluti :



Or/sl.

C. C. POSTALE: 3/3711 - CAM. DI COMM.: 524 - CASELLA POSTALE: 3596 - TELEFONO: 6333  
TELEFONI INTERURBANI CHIEDERE: GABBRO-MILANO - TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MOD. SEPS 5 (A5) - 3000 - 6.53

# MONTECATINI

SOC. GEN. PER L'INDUSTRIA MINERARIA E CHIMICA  
ANONIMA - CAPITALE VERSATO L. 84.000.000.000

MILANO

SETTORE PROGETTI E STUDI

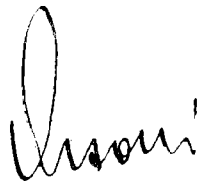
MILANO 13 Gennaio 1954.  
VIA F. TURATI, 18

Preg. mo Signore  
Prof. Giulio Natta  
Istituto di Chimica Industriale  
Politecnico di  
M i l a n o. •

Egregio Professore,

mi intratterrò con Lei alla prima  
occasione sull'unita lettera del prof. Ziegler.

Coi migliori saluti :



Allegato.  
Or/sl.

C. C. POSTALE: 3/3711 - CAM. DI COMM.: 524 - CASELLA POSTALE: 3596 - TELEFONO: 6333  
TELEFONI INTERURBANI CHIEDERE: GABBRO-MILANO - TELEGRAMMI: GABBROPROGETTI

MOD. SEPS 5 (A6) - 3000 - 8.53

Direktor: Professor Dr. Dr. e. h. Karl Ziegler

Fa.  
Montecatini  
- Settore Progetti e Studi -  
c./o. Mr. Orsoni

M i l a n o /Italien

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich bestätige Ihnen mit bestem Dank den Erhalt Ihres freundlichen Schreibens vom 17. XII. 1953, das unsere neuesten Entwicklungen auf dem Gebiet der Niederdruck-Polymerisation des Äthylens zu Produkten von hohem Molekulargewicht betrifft. Ich habe inzwischen die grundlegende Patentanmeldung und die erste Zusatzanmeldung Herrn Dr. Magri bei seinem Abschied von hier mitgegeben mit dem Auftrag, die beiden Schriftstücke an Sie weiterzureichen. Sie werden daher inzwischen wissen, worum es sich im Prinzip handelt.

Über den Mechanismus der neuen Reaktion können wir vorläufig nur Vermutungen äußern. Doch neige ich heute zu der Auffassung, daß in allen Fällen die eigentlichen Katalysatoren echte metallorganische Verbindungen sind, die sich von niedrigen Wertigkeiten der in Frage kommenden Elemente, z.B. vom 2-wertigen Titan, Zirkonium, Thorium, Chrom etc., ableiten. Nach dem derzeitigen Stand meiner Vermutungen würden somit die neuen Vorgänge in den Bereich unseres Abkommens vom 21.1.1953 hineinfallen. Ich bitte Sie jedoch, dies nicht als eine definitive Stellungnahme von meiner Seite aufzufassen. Ich halte Überraschungen für möglich.

Jedenfalls möchte ich zunächst einmal von der Voraussetzung ausgehen, daß die Katalysatoren tatsächlich metallorganischer Natur sind, und dem habe ich dadurch Rechnung getragen, daß ich Herrn Dr. Magri informierte und ihm die Patentanmeldungen mitgab. Sollte sich später herausstellen, daß es sich doch nicht um metallorganische Katalysatoren handelt, so könnten wir uns ja immer noch über die sich etwa daraus ergebenden Folgerungen unterhalten.

Wichtiger erscheint mir, daß mit den entsprechenden Verfahren bald etwas Praktisches angefangen wird. Da unsere Produkte in den Eigenschaften sehr stark vom normalen, bisher bekannten Polyäthylen abweichen, so können vielleicht auch in Italien die beiden Verfahren nebeneinander bestehen.

Herr Dr. Magri hatte Ihnen wohl Proben unserer Folien und unserer gereckten Polyäthylenfasern mitgebracht. Inzwischen haben wir auch Rohrstücke aus dem neuen Material hergestellt, und ich kann Ihnen in dem Zusammenhang folgendes mitteilen: Auf ein Rohr von 24 mm äußerem und 13 mm innerem Durchmesser sowie einer Länge von 14 cm wurden an den beiden Enden Gewinde aufgeschnitten. Beim Übergang des Gewindes auf den eigentlichen zylindrischen mittleren Rohrteil (vergl. die beigegefügte Zeichnung) betrug die Rohrstärke etwa 3 mm. Das Rohr wurde mittels der beiden Gewinde mit passenden Metallverschluss-Stücken versehen und dann mit Druckwasser aufgespreßt. Erst bei 150 Atm. blies das Rohr an der schwächsten Stelle (4,5 mm Wandstärke) auf. Ich werde Ihnen demnächst Musterstücke derartiger Versuche noch zusenden. Das neue Polyäthylen scheint sich hiernach auch für Rohrleitungen ganz besonders gut zu eignen. Das Rohr hatten wir



hergestellt, indem wir in einer geeigneten Form zunächst bei 150-170° aus dem Preßpulver einen massiven Zylinder preßten und diesen nachträglich ausbohrten. Das Material stammte von einem Versuch her, bei dem wir Äthylen unter gewöhnlichem Druck (1 Atm.) etwa entsprechend dem Beispiel 4 der Zusatzanmeldung vom 12.12.53 polymerisiert hatten.

Als ich Herrn Dr. Magri die neuen Patentanmeldungen übergab, habe ich ihn auf folgendes aufmerksam gemacht. Durch die neue Beobachtung, daß beim Vermischen von Aluminiumalkylen mit bestimmten Schwermetallverbindungen außerordentlich wirksame völlig neuartige Katalysatoren für die Polymerisation von Äthylen entstehen, ist ein sehr umfangreiches Gebiet von möglichen anderen ähnlich wirkenden Katalysator-Kombinationen eröffnet worden. Es ist zu erwarten, daß man ähnlich wirksame Katalysatoren auch mit anderen üblichen Metall-organischen Verbindungen herstellen kann, was wir inzwischen bereits (noch nicht zum Patent angemeldet) durch Mischungen von Magnesiumalkylen bzw. Grignard-Verbindungen und Titan-tetrachlorid beweisen konnten. Diese Kombination gibt sogar besonders hochaktive Polymerisationskatalysatoren. Weitere Versuche mit allen nur möglichen leicht zugänglichen metallorganischen Verbindungen sind bei uns in Bearbeitung.

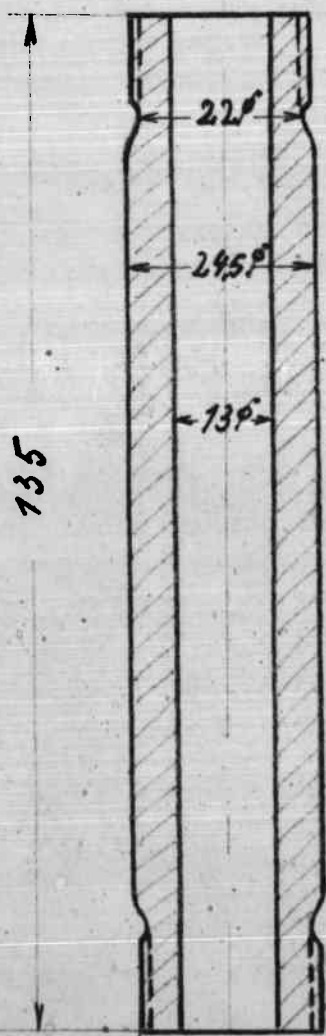
Ich darf Einverständnis zwischen uns darüber voraussetzen, daß der weitere Ausbau dieser Gruppe neuer Katalysatoren uns zunächst vollständig überlassen bleiben soll. Soweit Sie in Ihren Laboratorien die neuen Verfahren anzuwenden wünschen, würde es sich zunächst um eine Nacharbeitung unserer Versuche nach unseren Angaben handeln mit dem Zweck, das Verfahren kennenzulernen und die zu erhaltenden Produkte auf ihre Brauchbarkeit hin für diesen oder jenen Zweck zu untersuchen. Sie haben sicherlich Verständnis dafür, daß wir großen Wert darauf legen, aus unseren neuen Erkenntnissen noch selbst möglichst viel herauszuholen. Am und für sich ist die hier ausgesprochene Bitte, die völlig ungestörte Weiterarbeit zunächst ausschließlich uns zu überlassen, eine Selbstverständlichkeit im Rahmen einer Partnerschaft, wie sie zwischen Ihnen und uns besteht. Wenn ich trotzdem diese Frage hier nochmals angeschnitten habe, so nur deshalb, weil das neu eröffnete Gebiet aller Voraussicht nach einen ungewöhnlich großen Umfang besitzt und man natürlich, von einer Stoffkombination ausgehend, zu vielen weiteren Kombinationen angeregt werden kann. Trotz meines großen Mitarbeiterstabs werde ich aber kaum in der Lage sein, alle Experimente in einer beliebig kurzen Zeit zu machen.

Ich benutze die Gelegenheit, um Ihnen und Ihrer Firma zum Neuen Jahr alles Gute zu wünschen.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr sehr ergebener

*Karl Ziegler*

(Prof. Dr. K. Ziegler)



*vorher*



*nachher*

24. Juli 1953

Herr Prof. Ziegler  
M. Plank Kohlenforschungs Institut  
Mühlheim (Ruhr)

Lieber Herr Kollege,

Ich reise uebermorgen nach Stockholm ab, aber  
ich werde nach dem 20. August in Champoluc sein.

Ich hoffe dass Sie während Ihrer Sommerferien  
nach Italien kommen werden und dass Sie uns in Champoluc besu-  
chen werden.

Die besten Grussen an Ihrer gnädigen Frau.

Ihr sehr ergebener

(Prof. G. Natta)

Egregio Ingegnere

Bartolomeo Orsoni

Settore Progetti e Studi

Milano

Egregio Ingegnere,

Le inviamo la nostra relazione sul lavoro svolto dal  
6/7 all' 11/7 .

#### Preparazione del catalizzatore

Si è continuato con le prove in laboratorio, mentre si procedeva alla messa a punto del recipiente da 6 litri, in cui verrà prossimamente eseguita la dealogenazione con sodio del sesquicloruro di alluminio etile a cloruro di alluminio dietile, e quella del cloruro di alluminio dietile ad alluminio trietile. Il Prof. Ziegler ha infatti abbandonato l'idea originaria di arrivare al cloruro di alluminio dietile per mezzo della reazione sulla lega Al Mg, poiché Egli ritiene troppo alto il costo del magnesio per usarlo come dealogenante.

#### Dimerizzazione dell'etilene

È stata determinata l'attività del catalizzatore residuo della serie di prove di cui alla tabella I della precedente relazione. L'attività di tale catalizzatore, che era del 94,5 % all'inizio e scesa al 73 % alla fine, il consumo di catalizzatore è stato perciò dell'1,33 g./100 g. di butene ottenuto. Sono state eseguite altre determinazioni analitiche sui vari catalizzatori recuperati dalle altre serie di prove e si sta procedendo al montaggio di un piccolo impianto continuo.

#### Dimerizzazione del Butene

È stata portata a termine la preparazione dell'impianto per la dimerizzazione del butene. Sono stati introdotti ca. 6 litri di catalizzatore vecchio avente un'attività dell'66 % e si è fatto funzionare l'impianto dimerizzando propene. Con quest'ultima fase è stata eliminata dall'apparecchiatura

ogni traccia di composti ossigenati ( residui di aria, d'acqua, arrugginimento delle parti in ferro etc.).

Svuotata l'apparecchiatura dal vecchio catalizzatore e subito introdotto nuovo catalizzatore ottenuto per dealogenazione con sodio e si è di nuovo dimerizzato propilene per trasformare l'alluminio trietile in alluminio-alchili superiori.

Gradisca molti distinti saluti

*Il dott. Magni  
e Prof. Bucchi  
Paolo Chini*

Milheim Ruhr 13/9/53

Egregio Signore  
Ing. Bartolomeo Orsoni  
Settore Progetti e Studi  
MILANO

Egregio Ingegnere,

Come d'accordo Le invio una relazione sul lavoro svolto presso il Kohlenforschung Institut; il lavoro, dopo le ferie non è ancora stato ripreso in pieno, ma spero che questo avvenga nella prossima settimana.

Dimerizzazione dell'etilene

Ho proposto al Dr. Wilke di modificare l'apparecchiatura per tale dimerizzazione, secondo i Suoi suggerimenti, e questo sarà fatto al più presto, appena si avranno dei dati sull'andamento della reazione in presenza di solventi. A tale scopo sono in corso delle prove discontinue che sembrano dare buoni risultati. Altre prove sono dirette a trovare la concentrazione optimum in nichel ed in acetilene per il buon decorso della reazione.

Dimerizzazione del  $\alpha$ -butene

Per il momento le prove con l'apparecchiatura in scala semitecnica sono sospese, per lavori di pulizia e di restauro del capannone in cui tale apparecchiatura si trova, in seguito ad un incendio scoppiato nell'agosto u.s. durante la preparazione del catalizzatore nel recipiente da 90 l. Ho mandato al Dr. Chini i particolari tecnici dell'incidente, perché ne possa tenere conto nel corso della futura attività.

Appena possibile ( fra 10-15 giorni) saranno eseguite delle prove di dimerizzazione di  $\alpha$ -butene contenente butadiene.

Polimeri superiori

Sono in corso prove per studiare le condizioni optimum ( temperatura, pressione e solventi ) per l'andamento della reazione. In un primo tempo si cercherà di ottenere una sufficiente velocità di reazione, ed in seguito si faranno studi sulla variazione dei pesi molecolari in funzione di diverse variabili.

Il lavoro sulla polimerizzazione dell'etilene con catalizzatori a base di magnesio metilene non è stato ancora ripreso.

Si stanno svolgendo prove per l'ottenimento di  $\alpha$ -olefine  $C_8-C_{10}$ ; tali prove sono state iniziate in questi ultimi giorni.

Aromatizzazione

Attualmente, su tale problema, non viene eseguito alcun lavoro da

parte dell'Istituto. Solo venerdì ho potuto avere i quaderni in cui sono riportati i dati delle prove eseguite a suo tempo. Conto di poterLe inviare, entro pochi giorni, un estratto di tutti i dati che ho potuto ricavare.

Preparazione del catalizzatore

Durante il mese di agosto sono stati preparati 150 Kg. di alluminio trietile, per dealogenazione del monocloruro di alluminio dietile con sodio. Anche di questa preparazione invierò i dati precisi al più presto.

Gradisca molti distinti saluti

*Roberto Maggi*

Mülheim Ruhr 19/7/53

Egregio Ingegnere

Bartolomeo Orsoni

Settore Progetti e Studi

Milano

Egregio Ingegnere,

Abbiamo ricevuto la Sua dell'8/7 ed abbiamo parlato in proposito col Prof. Ziegler il quale ci ha assicurato che Le avrebbe scritto personalmente un rapporto dettagliato sul lavoro da noi svolto e sui Suoi programmi per il futuro.

Probabilmente ci sarà impossibile essere a Milano prima di lunedì 27, poiché sono in corso delle prove che crediamo opportuno seguire direttamente.

Le inviamo la nostra consueta relazione sul lavoro svolto dal 13/7 al 18/7

#### Dimerizzazione del butene

Sono state condotte prove di dimerizzazione del butene a 220° e 200 atm. partendo da  $\alpha$ -butene puro. Sono stati prodotti complessivamente 36 l. di dimerizzato, la produzione è stata da 1,2 a 1,5 l./h.l. di volume di reazione, con rese di trasformazione del 60%. Il consumo di catalizzatore è stato un po' superiore al previsto e cioè dello 0,7-1%, il butene recuperato contiene il 60-70% di  $\alpha$ -butene.

#### Dimerizzazione dell'etilene

Sono state idrogenate e poi distillate le olefine superiori provenienti dalla prova di cui a tabella 2 della relazione del 5/7.

Dalla curva di distillazione la miscela risulta costituita dal 37% di frazione C<sub>6</sub> (n-esano) e dal 30,7% di frazione C<sub>8</sub> (n-ottano e tracce di isoottani). Il resto è costituito da idrocarburi superiori che non sono stati ulteriormente distillati.



Sono stati preparati 2 Kg. di  $\text{Na Al (C H)}_{254}$  che sono stati utilizzati per la purificazione dell'etilene che sarà impiegato nel piccolo impianto continuo il cui montaggio sarà ultimato nei primi giorni della prossima settimana.

#### Preparazione del catalizzatore

Continuano le prove di dealogenazione con sodio del sesquicloruro di alluminio etile su scala semitecnica. Si è trasferita la reazione dal recipiente di 6l. a quello di 15 l.

Nella prossima settimana verranno eseguite preparazioni di alluminio trietile per dealogenazione con sodio del cloruro di alluminio dietile.

Gradisca molti distinti saluti

*P. L. Manghi*  
*G. Basso*  
*P. Chini*

Mülheim Ruhr. 5/7/53

Egregio Ing.

Bartolomeo Orsoni  
Settore Progetti e Studi  
Milano

LL

Egregio Ingegnere,

Le inviamo la nostra relazione sul lavoro svolto dal  
29/6 al 4/7.

Preparazione del catalizzatore

È stata eseguita un'altra prova con sodio metallico in pezzi che ha confermato i dati riferiti nella lettera precedente. È stata inoltre tentata la stessa reazione con sesquicloruro di alluminio etile con esito non molto brillante. Sono in corso alcune prove per determinare le condizioni più favorevoli per la reazione fra lega Al Mg e cloruro di etile.

2

Dimerizzazione del butene

È stata continuata ed ultimata la preparazione dell'apparecchiatura per la dimerizzazione del butene. Dopo il vuoto, è stato pompato e riciclato nell'apparecchiatura il dimero del butene. È stata pure provata la tenuta delle colonne e del forno di reazione.

Nella settimana ventura si farà funzionare l'impianto con catalizzatore vecchio e propilene in modo da essere sicuri che le ultime tracce di composti ossigenati siano scomparse.

Dimerizzazione dell'etilene

Sono state eseguite ancora prove in autoclave per studiare l'influenza di tracce di acetilene nell'etilene, sulla reazione di dimerizzazione in presenza di alluminio trietile + nichel colloidale. I dati ottenuti da alcune delle prove eseguite sono riportati nelle tabelle allegate.

Nella tabella I sono riportate le prove eseguite usando etilene purificato per trattamento con soluzione al 50 % di KOH e compresso poi in autoclave in presenza di alluminio trietile, per eliminare l'ossigeno e

l'umidità. Tale etilene risultava puro all'infrarosso.

Come si vede dai dati riferiti, la resa in butene si mantiene pressoché costante. In tutta la serie di prove rimane abbastanza elevata la quantità di etilene trasformato per grammo di catalizzatore per ora, come risulta dai valori della colonna 9. Gli scarti che si notano fra alcuni di questi valori sono da attribuire alle diverse temperature di reazione. L'attività del catalizzatore recuperato dopo la fine delle prove non è stata ancora determinata.

I dati riportati nella tabella 2 riguardano prove eseguite usando come catalizzatore una miscela di alluminio trietile, nichel colloidale ed olefine superiori (esene, ottene). Tale miscela è il catalizzatore recuperato da un'altra serie di prove. L'etilene impiegato è stato purificato per riscaldamento in autoclave in presenza di litio butile. La prima prova riportata in tabella (n° 1) è stata eseguita con tale etilene, con scarsa resa in butene. Nella prova successiva (n° 2) è stato introdotto acetilene nell'autoclave di reazione. Più precisamente, l'autoclave contenente il catalizzatore è stata tirata nel vuoto e poi riportata a pressione ambiente con acetilene opportunamente purificato. Successivamente è stato introdotto l'etilene sotto pressione.

Nella tabella 2 tutte le prove eseguite in tali condizioni sono contrassegnate da un asterisco. Nelle prove contrassegnate da due asterischi l'acetilene è stato introdotto sempre a pressione ambiente, ma fino a saturazione del liquido contenuto in autoclave, raffreddato a 0°.

Nella tabella 3 sono riportati i dati ottenuti in due serie di prove eseguite in condizioni analoghe, usando nelle prove della serie (A) etilene tecnico, ( $0,26\% \text{ CO}_2$ ,  $\sim 1\% \text{ O}_2$ ) ed in quelle della serie (B) lo stesso etilene ma con aggiunta di acetilene per saturazione del liquido presente in autoclave a 0°.

Avvicinandosi il periodo delle ferie, Le saremmo grati se potesse comunicarci quali sono le Sue disposizioni nei nostri riguardi per tale periodo. Le facciamo presente che durante il mese di agosto il Max Planck

Institut rimane chiuso.

Gradisca molti distinti saluti

Adelto Maggi  
Ep. Despi  
Chim.

# Tabella I

Prove eseguite in autoclave da 300 cmc. - Materiale V4AE  
 Etilene purificato con soluz. KOH al 50% ed alluminio triidride  
 Composizione del catalizzatore 98,6% in peso alluminio triidride + 1,4% in peso Niobal acil-acetone

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prova n°	Catalizzatore - grammi	Etilene introdotto gr.	Temp. max. °C	Press. max. atm.	Durata h	Prodimento polimerico gr. etilene reagito	Prodimento gr. butene gr. etilene introdotto	Conversione gr. C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> reagito gr. all'Et <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
1	8	31	107	117	515	74,6	48,4	0,48
2	residuo prova precedente	41	110	132	530	81,0	59,0	0,68
3	"	38	115	176	350	81,5	65,0	0,93
4	"	19	112	70	415	80,5	64,3	0,45
5	"	24	107	79	410	80,9	60,0	0,52
6	"	32	114	112	350	77,5	66,6	0,88
7	"	32	110	101	520	89,0	68,6	0,58

## Tabella 2

Profe eseguite in autoclave da 200 cuc.

Materiale V&A E

Etilene purificato per riscaldamento in autoclave con litio butile

Catalizzatore come da tabella precedente diluito nel rapporto 1:3 con olefine superiori.

Profil n°	2 Catalizzatore gr.	3 C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> introdotto gr.	4 Temp. max. °C	5 Press. max. atm.	6 Durata h	7		8		9 gr. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> reagito gr. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> introdotto
						Rendimento gr. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> reagito	Residuo gr. butene	Rendimento gr. butene	Impurezza gr. C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> h.	
1	27 gr. di miscela.	40	115	132	430	46	27,5	0,82		
2	"	29*	106	85	415	710	50,0	0,71		
3	"	27	117	81	300	575	45,8	1,06		
4	"	36*	108	140	530	540	56,7	0,66		
5	"	27**	108	91	420	91,7	59,3	0,63		
6	"	31**	107	94	515	100,0	76,2	0,62		
7	"	32	101	96	745	45,4	28,7	0,39		
8	"	26***	101	80	545	72,5	60,0	0,52		
9	"	29***	95	106	2350	62,5	50,0	0,19		

Tabella 3

Prove eseguite in autoclave da 200 cmc. Materiale V4AF

Etlene tecnico (0,26% CO<sub>2</sub> 1% O<sub>2</sub>)

Dataizzatore come in Tabella 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Prova no	Catalizzatore gr.	gr. introdotti	Temp. max. °C	Press. max. atm.	Durata h	Rendimento gr. C <sub>4</sub> resp. gr. C <sub>4</sub> introc.	Rendimento gr. butene gr. C <sub>4</sub> introc.	Trasformazione gr. H <sub>2</sub> resp. gr. H <sub>2</sub> introc.
1A	10	50	105	170	530	93,0	58,7	0,57
2A	residuo prova preced.	50	109	180	1020	65,5	39,2	0,55
3A	-	47	111	151	20	30,0	28,1	0,92
1B	8	52	102	168	530	89,0	16,8	0,62
2B	residuo prova precedente	49	100	160	1020	92,0	51,0	0,52
3B	-	48	112	150	20	26,3	70,0	0,24

Egregio Ingegnere

Bartolomeo Orsoni

Settore Progetti e Studi

Milano

Egregio Ingegnere,

Le inviamo la relazione sul lavoro svolto dal 22/6  
a l 27/6 .

Dimerizzazione dell'etilene

Prima di passare alla costruzione di un impianto continuo, sono state eseguite altre prove in autoclave per studiare l'effetto delle impurezze contenute nell'etilene (  $\text{CO}$  e  $\text{C}_2\text{H}_2$  ) sulla reazione. Questo perché attualmente non è disponibile in commercio etilene perfettamente puro, e d'altra parte la purificazione di notevoli quantità di gas è un'operazione piuttosto laboriosa.

Eseguendo prove con etilene a cui era stato aggiunto circa il 2 % di acetilene si sono avute rese in butene (  $\frac{\text{g. di butene ottenuto}}{\text{g. di etilene reagito}}$  ) superiori alla media normale, anche con catalizzatori la cui attività era già ridotta.

Attualmente sono in corso prove atte a stabilire l'effettiva influenza dell'acetilene sulla reazione e le condizioni migliori per il decorso della medesima.

Dimerizzazione del butene

La dimerizzazione del butene, dopo gli esperimenti della scorsa settimana, è stata sospesa per eliminare dall'apparecchiatura ogni traccia di alluminio separatosi per decomposizione del catalizzatore.

Sono stati pompati nell'apparecchiatura prima un'olefina ( metilpentene ) poi una soluzione di KOH in acqua-metanolo ed infine acetone. In ultimo è stato fatto il vuoto che sarà mantenuto ancora per circa due giorni. La preparazione dell'apparecchiatura per nuovi tentativi durerà



probabilmente ancora qualche giorno, essendosi verificati alcuni inconvenienti (rottura di misuratori di flusso, intasamento di rubinetti etc.)

#### Preparazione del catalizzatore

E' stata in questi giorni sperimentata in laboratorio, con esito molto soddisfacente, una nuova modifica del metodo che usa Sodio metallico come dealogenante. Essa consiste nel trattare direttamente con Sodio in pezzi il cloruro di alluminodietile a temperature di circa 150°-170°. Le rese in alluminio trietile sono del 90-95 % ed il prodotto ottenuto ha un contenuto in alogeni inferiore all'1 %. E' in corso una serie di esperienze tendente ad individuare le migliori condizioni di reazione.

Si sta pure procedendo alla messa a punto della reazione tra lega Al, Mg e cloruro di etile che porta direttamente al cloruro di alluminio dietile.

Probabilmente nel prossimo mese ambedue le reazioni verranno eseguite anche in scala semitecnica.

Gradisca i nostri migliori saluti

Paulo Din  
E. Crespi  
Roberto Mengoni

Egregio Ing.

Bartolomeo Orsoni  
Settore Progettie Studi  
Milano

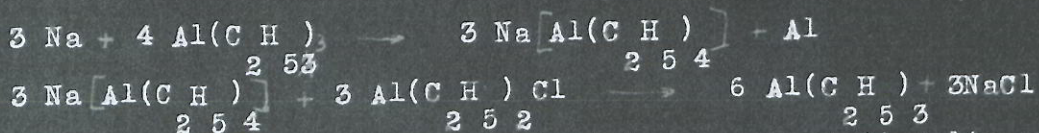
Egregio Ingegnere,

Le inviamo la nostra relazione sul lavoro svolto dal  
15/6 al 20/6.

1 Sono state iniziate le prove per la dimerizzazione dell' $\alpha$ -butene puro. Si sono avute rese del 60-65 % in dimerizzato, con un tempo di permanenza nel forno di reazione ( a 220°C ) di 10' circa.

Dopo la seconda prova l'impianto è stato fermato essendosi notata una decomposizione del catalizzatore con separazione di alluminio colloidale. Sono state distillate in laboratorio piccole quantità dal dimerizzato ottenuto nelle prove con miscela propilene-isobutilene; la frazione C<sub>7</sub> è all'incirca il 5-7 % del dimerizzato totale.

2 È stata eseguita una prova di preparazione di alluminio trietile in laboratorio, secondo un nuovo metodo proposto dal Prof. Ziegler. Il metodo si basa sulle seguenti reazioni



Questo ciclo di reazioni viene ripetuto un numero di volte sufficiente a raddoppiare la quantità di alluminio trietile iniziale.

È stata eseguita la rettifica del prodotto proveniente dalla aromatizzazione del 2-etilene-(I).

3 Per quanto riguarda la dimerizzazione dell'etilene sono state eseguite varie prove in autoclave per avere indicazioni più precise, prima di passare al montaggio di un impianto continuo. Infatti le prove fino ad ora eseguite all'Istituto non erano state molto curate dal punto di vista quantitativo, e ci si era preoccupati soprattutto di vedere in

quali condizioni si otteneva butene o meno.

Dalle prove da noi eseguite risulta, a nostro parere, che

- 1) È possibile avere rese in butene (  $\frac{\text{g. butene ottenuta}}{\text{g. etilene reagito}}$  ) dell'ordine del 90 %.
- 2) Il nichel colloidale esercita effettivamente una attività catalitica favorevole alla formazione del butene . In alcuni casi , però, si sono avute buone rese in butene anche senza l'aggiunta del nichel. Questa aggiunta è cioè condizione sufficiente ma non necessaria per l'ottenimento del butene.
- 3) L'attività catalitica del nichel viene talvolta ridotta fortemente anche usando etilene puro ( analizzato all'infrarosso), mentre con etilene tecnico ( contenente ca.  $3\% \text{ CO}_2$  e  $1\% \text{ C}_2\text{H}_2$  ) l'attività del nichel talvolta non diminuisce, mentre diminuisce fortemente quella del trietile. Si hanno cioè piccole trasformazioni con buone rese in butene.

Da quanto sopra si può concludere che a tutt'oggi non è ancora del tutto chiaro come agisca il nichel nei confronti della reazione in argomento, e quale influenza possano avere le impurezze contenute nell'etilene usato e quale effetto abbia il materiale di cui è costruito il recipiente di reazione.

Per chiarire i punti di cui sopra sarebbe necessario condurre ricerche sistematiche in condizioni standard ( etilene assolutamente puro, recipienti di reazione rivestiti internamente in alluminio, temperatura accuratamente controllata). D'altra parte, con i dati che si hanno, si può già iniziare la costruzione di un piccolo impianto continuo come sarà fatto all' Istituto nella prossima settimana.

4 Come da accordi presi durante il nostro colloquio a Milano, Le inviamo uno schema di quello che potrebbe essere un laboratorio adatto a continuare le ricerche nel campo dei composti metallorganici e dei procedimenti "Ziegler" in particolare.

Sarebbero adatte a tale scopo due stanze di ca. 6X4 m<sup>2</sup>, una per le ricerche sul catalizzatore ed una per le ricerche sulle reazioni con le olefine. Inoltre occorrerebbe una stanza di ca. 3X5 m<sup>2</sup> da adibire a laboratorio di analisi, con annessa stanza per le bilance, un capannone di ca. 10X10 altezza 15 m con impalcature metalliche a 3 e 6 m dal suolo per le apparecchiature in scala semitecnica. Adiacente a questi locali dovrebbe esserci un luogo aperto, ben ventilato e lontano da abitazioni per la pulizia dei recipienti e per la distruzione dei prodotti inutili. Occorrerebbe anche la possibilità di eseguire o fare eseguire analisi chimico-fisiche (infrarosso, determinazione di pesi molecolari etc.).

Abbiamo preparato un elenco dell'attrezzatura necessaria per tali laboratori e desidereremmo sapere se dobbiamo inviarla a Lei e ad altra persona da Lei designata.

Ringraziamo per le copie dei brevetti che abbiamo ricevuto in questi giorni e salutiamo distintamente

*Roberto Magri*  
*Ed. Crespi*  
*Paolo Chini*

Mülheim Ruhr 15/6/53

Egregio Ingegnere

Bartolomeo Orsoni

Settore Progetti e Studi

Milano

ll

Egregio Ingegnere,

In base al colloquio avuto con Lei a Milano ed alla lettera in data 9c.m. inviataci dall'Ing. Greco, abbiamo controllato i dati forniti dal Prof. Ziegler sulla dimerizzazione dell'etilene, ed abbiamo riscontrato che effettivamente, in alcune prove, si sono avute rese in butene dell'ordine del 90 %. Abbiamo ripetuto una serie di tali prove ed abbiamo avuto rese in butene dello stesso ordine soltanto in alcune di queste. Da quanto sopra si deve concludere che non è ancora chiaro in quale maniera il Nichel ( od altri eventuali attivatori) influenzi la reazione.

Sono state iniziate le prove di dimerizzazione mista propilene-isobutilene; la temperatura del forno di reazione è stata mantenuta a 220°, 250°, 275°, 280°. Sono in corso analisi e prove di distillazione dei prodotti ottenuti o recuperati. Dai primi elementi risulta che:

1°) Il catalizzatore non può essere portato ad alta temperatura ( 250°-280°) senza pregiudicare in modo sensibile la sua attività.

2°) Si forma una piccola percentuale di un composto a 7 atomi di carbonio del quale si cercherà di determinare la costituzione.

Avendo trovato, in funzione l'apparecchio per l'aromatizzazione del 2 etilene-( I), durante questi giorni è stata seguita una prova di aromatizzazione. Una nuova prova è in corso. Inoltre è in corso una prova di dimerizzazione del 2 metil-pentene-(I) con eterato di fluoruro di boro. Riguardo alla preparazione del catalizzatore si può fare il seguente specchietto riassuntivo

Relazione n°I. Preparazione del sesquicloruro di alluminio etile.



Milheim I/6/53

Egregio Ingegnere

Bartolomeo Orsoni

Settore Progetti e Studi

Milano

Egregio Ingegnere,

Abbiamo ricevuto la Sua del 28/5 e Le assicuriamo che ognuno di noi, nell'ambito del proprio argomento, ha avuto la massima cura nel prendere tutte le annotazioni che potranno essere in futuro utilizzate.

Quanto alle misure di sicurezza, si è introdotto l'uso di refrigeranti metallici per la distillazione di notevoli quantità di alluminio alchili, e la consuetudine di portare occhiali di protezione quando si lavori con apparecchi in vetro.

Riguardo al lavoro svolto dal 26/5 al 30/5, per la preparazione del catalizzatore sono state eseguite prove di laboratorio sulla reazione dell'alluminio trietile eterato con fluoruro di sodio e sulla decomposizione termica del complesso  $\text{Na}(\text{Al R F})$ . Inoltre è stato preparato 1 Kg. di cloruro di alluminio dietile per reazione del sesquicloruro di alluminio etile e trietile alluminio.

Sono state condotte prove di dimerizzazione del propilene nel forno riempito di sferette di acciaio di 2 mm. di diametro ed avente un volume libero totale di 0,5 l. Sono in corso ancora analisi sull'attività del catalizzatore e sulle frazioni separate dalle colonne di distillazione. In generale si può però dire che l'introduzione delle sferette ha diminuito la resa in dimero valutata sia sul volume di reazione che sul propilene introdotto.

Per la dimerizzazione dell'etilene, dopo il risultato poco soddisfacente della prova eseguita con l'apparecchiatura sotto pressione, sono stati fatti dei dosaggi sulle olefine superiori ottenute, per

determinare il rapporto fra gli isomeri normali e ramificati presenti nella miscela, allo scopo di chiarire la causa di quanto accaduto.

Si ha intenzione di eseguire prove a pressione superiore con apparecchiatura modificata. Intanto vengono eseguite prove discontinue in autoclave, per assodare alcuni punti fondamentali del procedimento.

Lunedì 8/6 contiamo di passare dal Suo Ufficio verso le 10,30.

Nel caso che Lei avesse altri impegni Le saremmo grati se potesse avvisarci tempestivamente.

Molti distinti saluti

*Roberto Magagnoli*  
*G. Crespi*  
*P. Chini*



Mülheim Ruhr 25/5/53

Egregio Ingegnere

Bartolomeo Orsoni

Settore Progetti e Studi

Milano

Egregio Ingegnere,

Le inviamo la relazione sul lavoro svolto dal 18/5 al 23/5.

È stata eseguita un'altra preparazione di alluminio trietile col metodo al fluoruro di sodio, in recipiente da 15 l. Si attendono i dati analitici per stendere una relazione definitiva su questo processo.

È stata anche studiata la reazione fra alluminio trietile eterato e fluoruro di sodio. Questa procede con liberazione di etere e formazione dei complessi  $\text{NaF} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  e  $\text{NaF} \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Nella prossima settimana si studierà la dissociazione termica di tali complessi in  $\text{NaF}$  e  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Questa potrebbe pure essere una strada per la preparazione dell'alluminio trietile.

La dimerizzazione del propilene è stata conclusa. Il forno di reazione è stato ulteriormente ridotto con l'introduzione di sferette di acciaio di 2 mm. di diametro: il volume del forno è ora di ca. 0,5 l.

È stato cambiato il catalizzatore ed approntata l'apparecchiatura per la dimerizzazione mista propilene-isobutene.

È stata eseguita una prima prova orientativa sulla dimerizzazione dell'etilene sotto pressione. Usando come catalizzatore 230 gr. di alluminio trietile + nichel colloidale (equivalente a 2 gr. di nichel acetilacetone) con camera di reazione di ca. 600cc., per temperature fino a 110° e pressione di 10 atm. non si è avuta formazione apprezzabile di butene. La temperatura è stata allora portata a 120°-125° e la pressione a 20 atm. Si è avuta inizialmente una notevole formazione di butene che è andata via via decrescendo col tempo. Dopo 6 ore di funzionamento il volume del catalizzatore era raddoppiato, per formazione di olefine superiori e dopo 10 ore la prova

12  
è stata sospesa. Dal forno sono stati estratti 807 gr. di liquido, che distillati hanno dato gr. 204 distillabili fino a 70° a 20 mm. Hg. Questa frazione sarà idrogenata e poi rettificata per stabilirne la composizione.

Complessivamente, dalla prova eseguita si può dedurre il seguente bilancio:

Etilene introdotto gr. 1400

Etilene reagito gr. 775 pari al 55 % dell'etilene introdotto

Butene ottenuto gr. 180 pari al 12,8 % sull'etilene introdotto

Olefine sup. distill. gr. 220 " " 15,7 % " " "

Olefine sup. non distill. gr. 373 " 26,6 % " " "

In seguito a tali risultati dovranno essere apportate sostanziali modifiche al procedimento, allo scopo di ridurre al minimo la formazione di olefine superiori.

Le saremmo grati se potessimo ricevere una copia di tutti i brevetti Ziegler riguardanti sia la preparazione di alluminio alchili, sia la polimerizzazione di olefine con composti metallorganici.

Gradisca molti ringraziamenti e distinti saluti

Roberto Maggi  
Paolo Chini  
G. Scaspi

Egregio Ingegnere  
Bartolomeo Orsoni  
Settore Progetti e Studi  
Milano

*v. 92*

Egregio Ingegnere,

Abbiamo ricevuto la Sua del 13 c.m., ma non abbiamo potuto risponderle subito perché la maggior parte del personale dell'Istituto si trovava ad un congresso.

Il piano di lavoro che il Prof. Ziegler avrebbe intenzione di svolgere, e che noi dovremmo seguire, è il seguente:

Le prove di dimerizzazione del propilene (condotte dall'Ing. Crespi in collaborazione con il Dott. Zogel) verranno ultimate in questa settimana. Il volume del forno è stato ulteriormente ridotto con piccole sfere di acciaio allo scopo di verificare l'effetto del riempimento.

Con la prossima settimana verranno condotte prove con la miscela propilene-isobutilene nel rapporto 3:1; queste prove avranno lo scopo di osservare se e come reagisca l'isobutilene in reazione alla futura dimerizzazione del butene contenente isobutilene.

Con queste prove sarebbe concluso il ciclo col propilene e si inizierebbe la dimerizzazione del butene, dapprima puro, poi in miscela con isobutilene, butadiene. Più tardi verranno riprese le prove di dimerizzazione del propilene usando una miscela di propilene e propano; questo quando si avranno le nuove colonne di distillazione, di dimensioni maggiori.

Per la dimerizzazione dell'etilene, seguita dal Dott. Magri in collaborazione col Dott. Wilke, dovranno essere fatte prove con la nuova apparecchiatura metallica a varie pressioni (da 10 a 20 atm.) e con varie condizioni di temperatura e di velocità di alimentazione.

In un primo tempo senza effettuare il riciclo dell'etilene, in seguito con riciclo. Per ognuna di queste prove dovranno essere eseguite analisi del butene ottenuto, delle olefine superiori e controlli dell'attività del catalizzatore.

Per la preparazione del catalizzatore seguita dal Dott. Chini in collaborazione con il Dott. Köster, dopo terminata le prove con fluo-

zuro di sodio, che dureranno ancora circa una settimana, si ha intenzione di eseguire una serie di prove in laboratorio ed in scala semi-tecnica con la sospensione di sodio, così da poter confrontare i due metodi di preparazione e decidere per il più conveniente.

Eventualmente, se ci sarà tempo a disposizione, saranno eseguite delle prove riguardo all'aromatizzazione del dimero del butene e la preparazione degli alti polimeri. Nel campo delle olefine  $C_{12}-C_{16}$  il Dott. Gellert ci ha comunicato dei risultati, ma sembra che non sia stato fatto uno studio approfondito di questo campo.

Le inviamo anche la nostra relazione sul lavoro svolto dal II/5 al I6/5:

Per quanto riguarda la dimerizzazione dell-etilene sono state eseguite delle prove con l'apparecchiature in vetro, a pressione ambiente. Si voleva, con tali prove, confrontare l'attività e la stabilità del catalizzatore trietile+nicel con quella del trietile+idruo di litio, usato fino ad ora per la dimerizzazione.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella qui acclusa. Si può dire, dal confronto dei risultati ottenuti nelle due serie di prove, senza nichel e con nichel, che in queste ultime condizioni la trasformazione sul ciclo è salita dal 20 al 30%; da notare che nelle prove in presenza di nichel, la velocità di circolazione del gas è stata di ca. 46 l/h contro 55 l/h nelle prove senza nichel.

Il rapporto butene/esene (e tracce di olefine superiori) si è mantenuto all'incirca costante. Il catalizzatore contenente nichel, analizzato dopo la fine delle prove presenta una attività del 50% contro una attività del 37% presentata dal catalizzatore senza nichel dopo un periodo di uso all'incirca uguale.

Per la preparazione del catalizzatore sono state terminate con esito abbastanza soddisfacente le prove di laboratorio col metodo al fluoruro di sodio in sospensione più concentrata. Nella corrente settimana verrà eseguita una prova corrispondente in scala semi-tecnica.

Per la dimerizzazione del propilene, in questa settimana sono state condotte prove a 240 per saggiare la stabilità del catalizzatore ad alta temperatura. Il propilene usato, che è quello di recupero dalle I colonne di distillazione, non contiene umidità.

Nelle produzioni di 47 l di ~~am~~metilpentene, pari a 31,5 Kg. si sono avuti i seguenti risultati:

Diminuzione dell'attività del catalizzatore del 7%, pari ad un consumo di catalizzatore dello 0,5%.

Alle fine della passata settimana, la temperatura è stata portata a 280; è stata ridotta la quantità di catalizzatore in rapporto al

propilane; la produzione di cinero è rimasta all'incirca uguale, il consumo di catalizzatore è stato del 2%.

Ci è stato comunicato dal sig. Schön il permesso di recarci in Italia per le prossime elezioni. Sarebbe nostra intenzione partire da Kuhlheim la sera del venerdì 5/6 p.v. e ripartire per la Germania il lunedì successivo alle ore 15 da Milano. Se lei desidera vederci possiamo venire in Sede il lunedì mattina.

Gradisca i nostri più distinti saluti.

*G. Ciespi*

*P. Chini*

*Adolfo Magri*

Prove di dimerizzazione dell'etilene

Catalizzatore: alluminio trietile + idruro di litio *Nichel colloidale*

Durata della prova: 62h  
 Temperatura : 160°  
 Etilene trasformato: 862 l. ( a 20° ) = 1000gr.  
 Butene ottenuto: 705 gr.  
 Essene ottenuto : 198 gr. pari al 22% dei prodotti ottenuti  
 Etilene riciclato: 2825 l. ( a 20° )  
 Trasformazione sul ciclo: 30,5%  
 Resa sull'etilene trasformato: 90,5%

-----  
 Durata della prova: 28h.  
 Temperatura: 170°  
 Etilene trasformato: 396 l. ( a 20° ) = 460gr.  
 Butene ottenuto: 316 gr.  
 Essene ottenuto: 106 gr. pari al 25% dei prodotti ottenuti  
 Etilene riciclato : 1320 l. ( a 20° )  
 Trasformazione sul ciclo: 30,2%  
 Resa sull'etilene trasformato: 91,5%

Catalizzatore: alluminio trietile + idruro di litio

Durata della prova: 59 h.  
 Temperatura: 160°  
 Etilene trasformato: 659 l ( a 20° ) = 765gr.  
 Butene ottenuto: 534 gr.  
 Essene ottenuto : 194 gr. pari al 26,7 % dei prodotti ottenuti  
~~XXXX~~ Etilene riciclato: 3220 l. ( a 20° )  
 Trasformazione sul ciclo: 20,2 %  
 Resa sull'etilene trasformato: 95,5%

-----  
 Durata della prova: 34h.  
 Temperatura : 170°  
 Etilene trasformato: 444 l. ( a 20° ) = 525 gr.  
 Butene ottenuto : 372 gr.  
 Essene ottenuto : 123 gr. pari al 25% dei prodotti ottenuti  
 Etilene riciclato : 1875 l. ( a 20° )  
 Trasformazione sul ciclo : 23,6%  
 Resa sull'etilene trasformato: 94%

MAX-PLANCK-INSTITUT  
FÜR  
KOHLENFORSCHUNG

Direktor: Professor Dr. Karl Ziegler

MOLHEIM (RUHR), den 21.2.1953/Pi.  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1  
Fernsprecher 40541 und 40542

Herrn  
Ing. Orsoni  
c./o. Montecatini  
Settore Progetti e Studi

Milano / Italien  
Via F. Turati, 18

ll

Sehr geehrter Herr Orsoni !

Ich möchte Sie heute um Ihre Stellungnahme in folgender Angelegenheit bitten: Ich habe in den letzten Jahren gewisse Untersuchungen ausführen lassen über Cyclopentadien und seine chemischen Reaktionen. Cyclopentadien ist, wie Sie sicher wissen, regelmäßig im Vorlauf des Steinkohlenteerbenzols vorhanden und wird wohl auch in steigendem Maße neuerdings im Zuge der verschiedenen Erdöl-Veredlungsverfahren erhalten.

Im Zuge dieser Arbeiten haben wir während des letzten Jahres eine deutsche Patentanmeldung und eine Zusatzanmeldung getätigt, die sich auf die Herstellung von Natrium-cyclopentadien bezieht, eine sehr umwandlungsfähige Substanz, von der aus man viele bisher schwer zugängliche Abkömmlinge des Cyclopentadiens herstellen kann, z.B. Cyclopentadiencarbonsäure und ihr Dimeres.

Die Sachlage ist so, daß wir vorläufig nicht wissen, ob aus diesen ganzen Arbeiten überhaupt irgendetwas technisch wichtiges herauskommt, und in Anbetracht dieser Tatsache wollen wir an und für sich die Unionspriorität für die genannten Anmeldungen nur in einigen wenigen im Bereich der Chemie besonders aktiven Ländern, z.B. in den USA, wahrnehmen. Ich möchte Sie hiermit fragen, ob Sie wohl glauben, daß eine Ausdehnung des Patentschutzes auch auf Italien zweckmäßig sein könnte, und ob ggf. Ihre Firma vielleicht dafür Interesse haben könnte. In diesem Fall würde ich natürlich nichts versäumen wollen und würde diese Erfindungen noch rechtzeitig in Italien anmelden.

Ergänzend möchte ich noch erwähnen, daß gewisse Abkömmlinge des Cyclopentadiens im Augenblick in USA als Schädlingsbekämpfungsmittel eine große Rolle spielen. In dieser Richtung gehen auch unsere weiteren Versuche, doch haben wir bisher noch keine irgendwie bemerkenswerten Resultate erhalten.

Mit freundlichen Grüßen  
Ihr

Karl Ziegler

(Prof. Dr. Karl Ziegler)

Vint. 120-2-53  
T. alleg. ...  
...  
...  
...