

Über Oberflächenverbindungen von Übergangsmetallen. V¹⁾

Oligomere Reaktionsprodukte bei der Polyäthylen-Synthese mit Chrom-Oberflächenverbindungen

Von H. L. KRAUSS und H. SCHMIDT

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht. Nach kurzzeitiger Polymerisation von Äthylen an Cr(II)- bzw. Cr(VI)-Oberflächenverbindungen auf oxydischen Trägern und anschließender Protolyse lassen sich oligomere Reaktionsprodukte fassen, die zumindest teilweise durch Zersetzung eines löslichen Chrom-organischen Komplexes entstanden sind. Je nach Katalysatortyp entstehen dabei verschiedene homologe Reihen: mit Cr(II)-Kontakten erhält man α -Olefine (bei Ablösung nach O₂-Zutritt die entsprechenden n-Aldehyde), mit Cr(VI)-Kontakten die geradkettigen Methylketone. Während die Aldehyd-Bildung durch eine Sekundär-Reaktion erfolgt, entsteht die CH₃CO-Endgruppe offenbar durch primäre Oxydation des C₂H₄ durch O₂/Cr(VI). — Auf Grund der Protolyseprodukte läßt sich ein Polymerisationsverlauf diskutieren, bei dem die Alken- bzw. Acetyl-Endgruppen an den nicht an Cr gebundenen Kettenenden eingebaut werden.

On surface compounds of transition metals. V. Oligomeric reaction products by the polymerization of ethylene with chromium surface compounds

Abstract. Short time polymerization of ethylene with Cr(II) and Cr(VI) surface species on oxide carriers produces oligomeric reaction products, when followed by protonolysis, that originate, at least in part, from the decomposition of a soluble organochromium complex. Different homologous series result according to the type of heterogeneous catalyst employed: with Cr(II) contact α -olefines are obtained (in presence of O₂ the corresponding n-aldehydes are formed), Cr(VI) contacts give straightchain methylketones. Whereas the aldehyde formation occurs in secondary reactions the CH₃CO endgroup is produced evidently through the primary oxidation of C₂H₄ with surface Cr(VI). A polymerization sequence is then discussed in terms of protonolysis products wherein the alkene and acetyl endgroups are attached at that chain end which is not bound to chromium.

Für die Untersuchung katalytischer Reaktionen ist die qualitative und quantitative Analyse der Reaktionsprodukte von großer Bedeutung, insbesondere dann, wenn — wie bei den meisten heterogenen Verfahren — die

¹⁾ IV. Mitteilung: H. L. KRAUSS u. H. STACH, Z. anorg. allg. Chem. **366**, 280 (1969).

eigentlich reagierenden Zwischenstufen nicht identifiziert werden können. Bei Polymerisationsreaktionen tritt dabei allerdings die Schwierigkeit auf, daß das Endprodukt ein Ensemble hochmolekularer Substanzen darstellt, das mit den üblichen chemischen und physikalischen Methoden oft nur ungenügend aufzutrennen und zu charakterisieren ist; häufig begnügt man sich daher mit der Feststellung von Eigenschaften, die in der Summe der Endprodukte auftreten.

Bei der (heterogenen) Polyäthylensynthese mit Oberflächen-Chrom(VI)- bzw. -Chrom(II)-Verbindungen (PHILLIPS-Verfahren²⁾³⁾⁴⁾ ist vor allem wegen der geringen Löslichkeit des Endproduktes die Anwendung chemischer Trenn- und Identifizierungsoperationen nur beschränkt möglich. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit versucht, die Reaktionsbedingungen der Polymerisation so zu wählen, daß eine gewisse Menge an relativ kurzkettigen Oligomeren isoliert werden kann.

Die Umsetzung des Olefins mit dem Katalysator wurde zu diesem Zweck im Wirbelbett, also im System gasförmig/fest, bei 1 atm. Äthylen-Druck durchgeführt und die Gaszufuhr nach so kurzer Zeit unterbrochen, daß die Katalysator-Partikel noch frei im Gasraum beweglich waren. Dabei wird eine gewisse Anzahl von Ketten niedrigen Polymerisationsgrades vom Ende der Äthylenzufuhr gleichsam „überrascht“; wegen der geringen Menge bereits gebildeten Polyäthylens bleiben sie weiteren Operationen leicht zugänglich. Da diese Oligomeren wohl überwiegend noch der ersten Generation des Polymerisats an einem bestimmten katalytisch aktiven Zentrum angehören, sollte die Analyse dieser Produkte zu Vorschlägen für den Primärschritt der Reaktion führen.

Die Ablösung der Reaktionsprodukte gelingt unter milden Bedingungen nur mit Proton-aktiven Lösungsmitteln, wie z.B. HCl/CH₃OH. Erstaunlicherweise wird dabei aber nicht nur das Polymere bzw. Oligomere vom Katalysator abgespalten, sondern teilweise auch das Chrom-Atom zusammen mit der Kohlenwasserstoffkette als Chrom-Organyl-Komplex in Lösung gebracht. Diese tief blaugrün gefärbten Produkte zersetzen sich zwar nach kurzer Zeit unter Abspaltung des organischen Restes, jedoch konnte massenspektroskopisch das Auftreten von Ionen der Formel [Cr(CH₂)_n]⁺ nachgewiesen werden.

²⁾ A. CLARK u. J. P. HOGAN, Ind. Engng. Chem. **48**, 1152 (1956).

³⁾ A. V. TOPCHIEV, B. A. KRENTSCH, A. J. PERLEMAN u. K. G. MIESSEROV, J. Polymer Sci. **34** (1959).

⁴⁾ Patente: Amer. Pat. 2825721 (1958), Phillips Petr. Co., Engl. Pat. 790195 und 790196 (1958) Phillips Petr. Co., Chem. Abstr. **17**, 802 (1958); Engl. Pat. 804641 (1958) Phillips Petr. Co., Chem. Abstr. **20**, 328 (1960).

In der vorliegenden Arbeit soll zunächst über die organischen Endprodukte der Reaktion berichtet werden. Je nach den angewandten Versuchsbedingungen sind diese funktionell verschieden, bilden jedoch stets homologe Gemische. Durch die Wahl des Lösungsmittels wird naturgemäß ein bestimmter Ausschnitt aus der Molgewichtsverteilungskurve willkürlich festgelegt; die Kettenlänge der Produkte ist somit ohne Aussagewert, während Endgruppen, Verzweigungen usw. unabhängig vom Molgewicht für die durchgeführte Reaktion charakteristisch sind.

1. Umsetzung von Cr(II)-Kontakten mit C_2H_4 ; Ablösung unter Sauerstoffausschluß

Bei diesem Standard-Polymerisationsverfahren erhält man nach Ablösen mit HCl/CH_3OH , Zersetzung des hier nur in geringen Mengen auftretenden Chrom-Organyl-Komplexes und Verdünnen mit Wasser neben einer gewissen Menge an festem Polyäthylen ein schweres Öl, das offenbar die niedermolekularen Reaktionsprodukte enthält. Dieses „Rohöl“ zeigt eine negative BEILSTEIN-Probe: auch nach Kochen mit alkoholischer Natronlauge läßt sich mit Ag^+ kein Halogen nachweisen. Dagegen wird elementares Brom sehr gut addiert, was für das Vorliegen olefinischer Doppelbindungen spricht. 2,4-Dinitro-Phenylhydrazin ergab keine Fällung. Zur Reinigung des Rohöls schien wegen der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmenge (etwa 100 mg bei einem Ansatz von 10 g Katalysator) die Dünnschichtchromatographie am besten geeignet⁵⁾.

Mit Silicagel als Trennschicht und Benzol:Hexan = 1:1 als Laufmittel trat neben einem schwachen, an der Front mitlaufenden Punkt⁶⁾ ein intensiver Substanz-Fleck mit $r_f = 0,9$ auf, der auf Grund seiner reduzierenden und stark Brom-absorbierenden Eigenschaften der olefinischen Komponente zugeordnet wurde¹⁾.

Die dünnschichtchromatographische Trennung eines bis zur Sättigung mit Brom umgesetzten Rohöls ergab eine Hauptfraktion mit $r_f = 0,5$. Ein Substanzfleck bei $r_f = 0,9$ trat nicht mehr auf; das beweist, daß diese Fraktion quantitativ mit Brom reagiert, wie dies für Olefine zu erwarten ist. Auf Ag^+ -imprägnierten Platten erniedrigt sich der r_f -Wert der Olefin-

⁵⁾ E. STAHL, Dünnschichtchromatographie; Springer Berlin, Heidelberg, New York, 1962.

⁶⁾ Bei dem Substanzfleck mit $r_f = 1,0$ dürfte es sich auf Grund der Lauf-Eigenschaften in unpolarem Solvens sowie des inerten Verhaltens gegenüber einer Vielzahl von Nachweisreagenzien um gesättigte Kohlenwasserstoffe handeln. Eine weitere Untersuchung dieser Fraktion war wegen der geringen Menge nicht möglich.

Fraktion von 0,9 auf 0,87)⁸⁾. Aufspaltung in Einzelfraktionen wurde nicht beobachtet. Eine chromatographische Trennung konnte jedoch über die Quecksilber-Acetat-Addukte⁹⁾ der Olefine des Rohöls erreicht werden¹⁰⁾. Durch Vergleich mit den Addukten entsprechender Referenz-Olefine konnte die Kettenlänge zu etwa 20 C-Atomen bestimmt werden, mit stark abnehmenden Konzentrationen nach kürzeren und längeren Ketten.

Zur weiteren Untersuchung der Olefinfraktion wurde die Dünnschichtchromatographie im präparativen Maßstab durchgeführt.

Für eine NMR-spektroskopische Analyse wurde die substanzhaltige Silicagelschicht von der Platte entfernt, mit CCl_4 extrahiert, und diese Lösung direkt zur Messung verwendet. Das Spektrum zeigt bei 0,9 ppm (bezogen auf Tetramethylsilan als inneren Standard) das Triplet einer $-\text{CH}_3$ -Gruppierung, bei 1,25 ppm die $-\text{CH}_2$ -Gruppen als ein kaum aufgespaltenes Signal. (Eine Aufspaltung des Methylenprotonensignals aus Kopplungen der $-\text{CH}_2$ -Protonen mit benachbarten olefinischen Protonen kann wegen deren geringer Konzentration in langkettigen Olefinen nicht beobachtet werden.) Zwischen 5,0 und 5,3 ppm liegen die Signale der olefinischen Protonen. Sie konnten infolge des starken Untergrundrauschens (große Verstärkung) nicht näher identifiziert werden, jedoch weist das Auftreten von 2 getrennten Peaks (5,1 und 5,3 ppm) auf verschieden gebundene olefinische Protonen hin, wie z. B. in α -Olefinen.

Für eine IR-Aufnahme wurde nach einer dünnschichtchromatographischen Trennung mit Benzol:Hexan = 1:1 als Laufmittel die Olefinfraktion mit Essigester senkrecht zur ursprünglichen Laufrichtung in eine KBr-Schicht eluiert und diese zu Tabletten gepreßt.

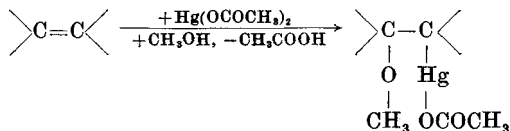
Das Spektrum zeigt die Banden eines Kohlenwasserstoffs. Die Bande bei 920 cm^{-1} entspricht einer Gerüstschwingung aliphatischer Ketten mit $n > 4$. Schwingungen von Olefingruppierungen, wie z. B. $\nu\text{ CH}$ im Bereich 3000 cm^{-1} , $\omega\text{ C=C}$ im Bereich 1600 cm^{-1}

⁷⁾ AgNO_3 bildet mit olefinischen Doppelbindungen reversible Komplexe der Form $(\text{Ag} \cdot \text{Alken})^+$. Liegt das AgNO_3 als stationäre Phase in der Trägerschicht vor, so ändern Olefine durch Komplexbildung ihr Laufverhalten. Dies kann zur Trennung von Olefinen verschiedenen Bautyps verwendet werden. Olefine homologer Reihen unterscheiden sich nicht in ihrem r_f -Wert, Di-olefine werden jedoch von den Mono-olefinen abgetrennt⁴⁾.

⁸⁾ Der Substanzfleck mit $r_f = 1,0$ (nicht imprägnierte Platte) änderte durch den Ag^+ -Zusatz seine Lage nicht, was die Zuordnung „gesättigte Kohlenwasserstoffe“ unterstützt.

⁹⁾ K. RANDEBATH, Dünnschichtchromatographie; Verlag Chemie, Weinheim, 1962.

¹⁰⁾ Quecksilberacetat setzt sich in essigsaurer methanolischer Lösung nach



reversibel zu Addukten um, die im Dünnschichtchromatogramm mit Diphenylcarbazid nachgewiesen werden können.

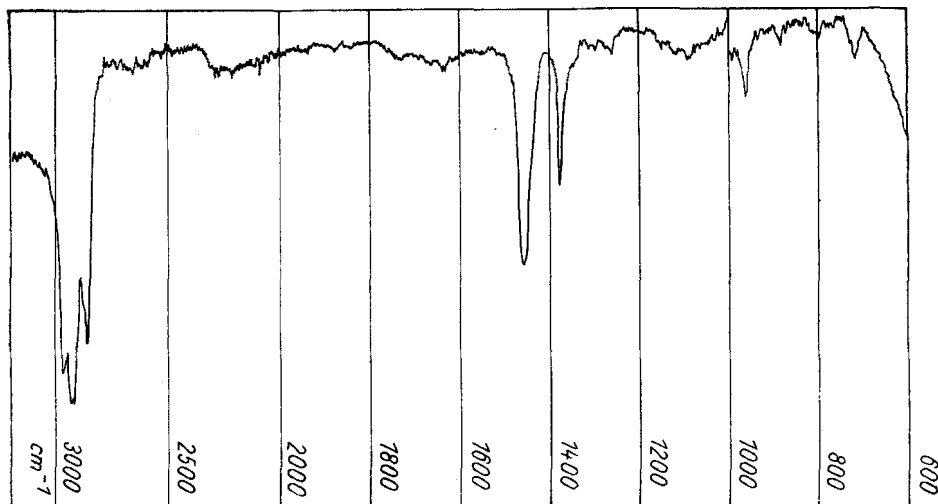


Abb. 1. IR-Spektrum der oligomeren Olefine nach der DC-Trennung (siehe Text)

und CH-out-of-plane im Bereich $900\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ sind jedoch relativ schwach. Carbonylbanden fehlen völlig¹¹⁾¹²⁾ (Abb. 1).

Das Massenspektrum einer an Silicagel absorbierten Olefinfraktion zeigt α -Olefine mit 16 bis 22 C-Atomen, wobei geradzahlige Massen wesentlich intensiver erscheinen als ungeradzahlige. Dies ist durch die Entstehung der Oligomeren aus C_2H_4 leicht erklärlich.

Intensitätsschwächere Begleitpeaks von Bruchstücken $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}^+$ bzw. $\text{C}_n\text{H}_{2n}^+$ (z. B. M-29, M-28 usw.) treten bei $\text{MZ} \leq 210$ so intensiv auf, daß in diesem Bereich keine Molekularpeaks mehr gesichert werden können.

Ein intensiver Peak mit der Masse $M = 42$ ist charakteristisch für α -Olefine und entsteht durch McLAFFERTY-Umlagerung¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾.

Die Untersuchungen beweisen demnach das Vorliegen von α -Olefinen C_nH_{2n} mit n zwischen 16 und 22 mit einer (durch die Versuchsbedingungen bestimmten) Häufung bei $n = 20$. Weiterhin ergibt sich, daß die Olefine keine Carbonylgruppen enthalten.

¹¹⁾ Für weitere Aufnahmen wurde die Olefinfraktion aus der Silicagelschicht direkt auf ein gekühltes BaF_2 -Fenster destilliert. Das erhaltene Spektrum ist mit dem obigen identisch.

¹²⁾ L. J. BELLAMY, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Methuen and Co. Ltd., London John Wiley and Sons, New York, 1962.

¹³⁾ G. SPITELLER, *Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1966.

¹⁴⁾ F. W. McLAFFERTY, *Analytic. Chem.* **31**, 2072 (1959).

¹⁵⁾ A. G. SHERKEY, R. RYHAGE u. STÄLLBER-STENHAGEN, *Ark. Kemi* **18**, 393 (1961).

2. Umsetzung von Cr(VI)-Kontakten mit C_2H_4 ; Ablösung unter Sauerstoff-ausschluß

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der Cr(II)-Katalysator zunächst mit O_2 zum klassischen PHILLIPS-Kontakt reoxydiert und nach Entfernen von überschüssigem O_2 mit C_2H_4 umgesetzt.

Hierbei muß, um die Redoxreaktion zwischen C_2H_4 und Cr(VI) in Gang zu setzen, je nach Träger auf Temperaturen zwischen 150° und 250° erhitzt werden; auch hier wurde die Umsetzung abgebrochen, solange die Katalysatorpartikel noch frei im Gasraum beweglich sind.

Nach dem Ablösen und der Zersetzung der Lösung, die hier relativ viel Chrom-Organyl-Komplexe¹⁶⁾ enthält, wurde wieder neben hochmolekularen Produkten ein in Methanol/ H_2O unlösliches Öl erhalten, dessen IR-Spektrum neben den Kohlenwasserstoffbanden eine intensive Carbonylbande bei 1718 cm^{-1} zeigt (aliphatisches Keton) (Abb. 2).

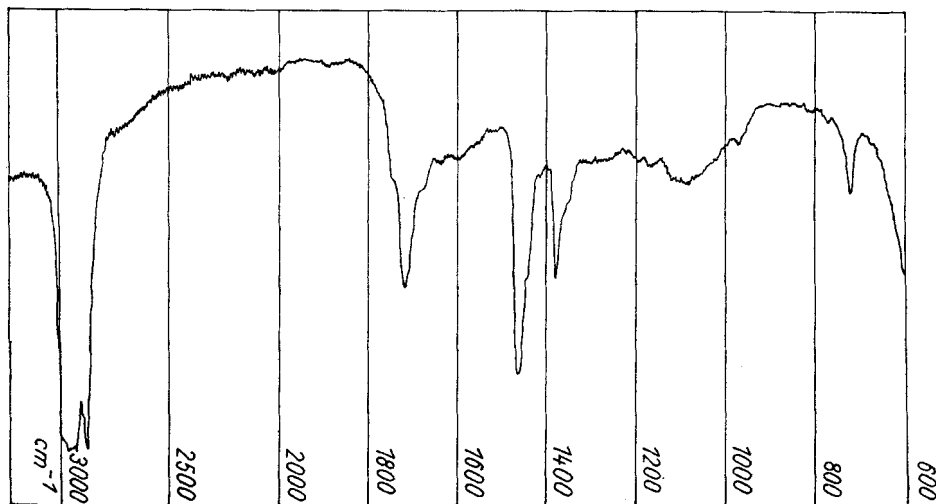


Abb. 2. IR-Spektrum der oligomeren Ketone nach der DC-Trennung (siehe Text)

Die Prüfung der Substanz auf Halogene nach BEILSTEIN bzw. mit $NaOH/Ag^+$ verlief negativ, ebenso die Probe auf Estercarbonylgruppen mit Hydroxylamin über die Fe(III)-Komplexe der Hydroxamsäuren. Auch Carbonsäuren konnten nicht nachgewiesen werden.

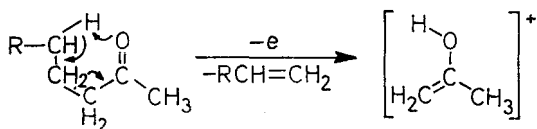
Mit 2,4-Dinitro-Phenylhydrazin ließ sich eine Ausfällung zunächst öligler Hydrazone erreichen. Positiv verlief ferner die Jodoformreaktion, wodurch das Vorliegen der Gruppierung CH_3-CO-R nachgewiesen werden

¹⁶⁾ Die Lösung der unzersetzten Chromkomplexe weist im IR-Spektrum eine breite CO-Valenzschwingung bei 1700 cm^{-1} auf.

konnte. Weiterhin konnte die Anwesenheit geringer Mengen von Olefinen nachgewiesen werden.

Zur Abtrennung der Keton-Fraktion von Begleitstoffen wurde wiederum die Dünnschichtchromatographie herangezogen (Entwicklung mit Benzol:Hexan = 1:1). Das Ketongemisch, dessen Aufspaltung in einzelne Individuen nicht gelang, konnte auf diesem Wege glatt von den Olefinen getrennt werden (r_f Ket. < 0,8 gegenüber r_f Olefin = 0,9). Chromatographische Zonen, die sowohl die Keton- wie die Olefin-Reaktion zeigen, traten nicht auf; daraus folgt, daß auch Verbindungen mit Keto- und Olefin-Gruppe nicht vorkommen.

Im Massenspektrum der Ketonfraktion trat das für Methylketone charakteristische Fragment der MZ = 58 auf, das durch die Umlagerung¹⁵⁾



entsteht.

3. Umsetzung von Cr(II)-Kontakten mit C₂H₄; Ablösung nach Sauerstoff-Zutritt

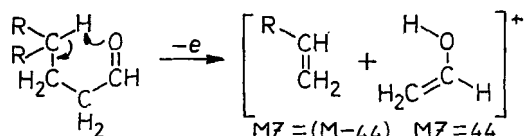
Chrom(II)-Kontakte sind nach ihrer Umsetzung mit Äthylen noch reaktionsfähig gegenüber O₂; die Farbe des Kontaktes geht dabei von blau über dunkel-braun nach grün über. Es lag nahe anzunehmen, daß bei dieser Oxydation auch die Abspaltung der Polymerisat-Kette erfolgt. Tatsächlich erhält man mit CH₃OH/HCl nicht die blauen Lösungen der Chromorganyle, sondern nur farblose Lösungen organischer Folgeprodukte, deren IR-Spektrum eine intensive Carbonylbande bei 1740 cm⁻¹ aufweist (aliphatischer Aldehyd)¹⁷⁾. Die BEILSTEIN-Probe auf Halogene verlief negativ; mit 2,4-Dinitro-Phenylhydrazin konnten Hydrazone ausgefällt werden.

Zur Abtrennung der Aldehyde von Nebenprodukten wurde wiederum die Dünnschichtchromatographie verwendet. Eine Auftrennung der Aldehyde in einzelne Fraktionen konnte nicht erreicht werden. Versuche, eine Identifizierung einzelner Aldehyde über die Dünnschichtchromatographie der 2,4-Dinitro-Phenylhydrazone zu erreichen, verliefen zunächst ebenfalls negativ; bessere Ergebnisse jedoch brachte hier die Anwendung der Dünnschicht-Verteilungschromatographie. Vorversuche hatten gezeigt, daß sich homologe Aldehydhydrazone mit Kettenlängen von 8, 10, 12 und 14 C-Atomen durch Mehrfachentwicklung auf einer mit 2-Phenoxy-äthanol imprägnierten Platte mit Petroläther als Laufmittel trennen lassen¹⁸⁾. Als Hauptbestandteil der Aldehydfraktion unserer Versuche konnte mit dieser Methode der Laurin-Aldehyd (n_C = 12) ermittelt werden.

¹⁷⁾ W. L. CARRIC u. L. M. BAKER, J. org. Chemistry **33**, 2; 616 (1968).

¹⁸⁾ G. URBACH, J. Chromatography **1963**, 12.

Um zusätzliche Aufschlüsse über die auftretenden Kettenlängen zu erhalten, wurden für das Massenspektrum Fraktionen der Dünnschichtchromatographie verwendet. Das Spektrum zeigt bei höheren Massenzahlen Aldehyde mit Kettenlängen von 23–33 C-Atomen (Maximum bei C_{26}), wobei keine Intensitätsunterschiede zwischen gerad- und ungeradzahigen Kettenlängen festgestellt werden konnten. Die Molekülpeaks niedriger Aldehyde konnten infolge Überlagerung mit Bruchstücken höherer Aldehyde nicht sicher nachgewiesen werden. Neben den Molekülpeaks auftretende Signale stammen von Fragmenten der Massen $M-18$ und $M-28$, charakteristisch für Aldehyde, von Fragmenten der Masse ($M-44$), charakteristisch für unverzweigte Aldehyde, und von den bei langen aliphatischen Ketten auftretenden Fragmenten mit den Massen C_nH_{2n+1} . Ein Peak mit $MZ = 44$ entsteht zusammen mit ($M-44$) bei folgender Umlagerung¹⁹⁾:



Das Auftreten von Aldehyden bei nachträglicher Oxydation des „anpolymerisierten“ Katalysators kann als Bestätigung für das ursprüngliche Vorliegen von α -Olefinen gewertet werden. Da im Massenspektrum unverzweigte, gesättigte Aldehyde, bei nichtoxydierten Produkten dagegen unverzweigte Olefine etwa gleicher Kettenlänge mit nur einer Doppelbindung nachgewiesen werden können, ergab sich daraus, daß die Aldehyde aus den α -Olefinen entstanden sein müssen.

Auf Grund der beobachteten Farbänderungen am Katalysator bei nachträglicher Oxydation dürfte der Sauerstoff zunächst Cr(II) zu Cr(VI) , dieses dann das Olefin zum Aldehyd oxydieren¹⁷⁾.

Es gelingt erwartungsgemäß, die Aldehyde und Ketone nebeneinander zu erhalten, wenn der verwendete Katalysator zunächst teilweise oxydiert, anschließend „anpolymerisiert“ und dann nochmals oxydiert wird. Das IR-Spektrum zeigt dann zwei intensive Carbonylbanden (Aldehyde bzw. Ketone) bei 1718 und 1740 cm^{-1} .

4. Diskussion

Aus den Versuchen ergibt sich, daß bei der Umsetzung von Äthylen an Cr(II) - oder Cr(VI) -Oberflächenverbindungen unter geeigneten Bedingungen auch oligomere Reaktionsprodukte isoliert werden können.

¹⁹⁾ J. A. GILPIN u. F. W. McLAFFERTY, *Analytic. Chem.* **29**, 440 (1957).

Es kann zwar nicht mit Sicherheit gesagt werden, daß diese kurzen Ketten Zwischenstufen bei der Bildung von Hochmolekularen darstellen — denkbar wäre z.B., daß man hier gleichsam „polymerisations-untüchtige Mutanten“ faßt — es bestehen jedoch andererseits Gründe, eine und nur eine Aufbaureaktion für Oligomere und Hochpolymere anzunehmen.

Durch entsprechende Versuchsführung läßt sich bis zu 20% an Oberflächen-Chrom in Form von Chrom-organischen Komplexen in Lösung bringen, deren (spontane) Zersetzung zu oligomeren Produkten führt. Da die Zersetzung zum Teil schon während der Ablösung stattfindet, treten von Anfang an auch nicht an Chrom gebundene Oligomere auf. Unter unseren Bedingungen führt also ein erheblicher Teil der katalytischen Zentren zu niedermolekularen Ketten.

Weiterhin stellen die gewählten Versuchsbedingungen nur einen besonders „milden“ Grenzfall der üblichen Reaktionsführung dar.

Die funktionelle Verschiedenheit der an Cr(II) bzw. Cr(VI) entstehenden Oligomeren — α -Olefine bzw. Methylketone — läßt den Schluß zu, daß die CH_3CO -Gruppe durch Redoxreaktion von C_2H_4 mit Cr(VI) entstanden ist. Ob diese Gruppe beim Start oder beim Abbruch der Polymerisation in die Kette eingebaut wird, läßt sich zur Zeit noch nicht sicher sagen. Da bei der protolytischen Spaltung des Chrom-organischen Komplexes mit großer Wahrscheinlichkeit ein Wasserstoffatom als Kettenabschluß geliefert wird, ist der Einbau der Acetylgruppierung bei diesem Schritt schwer erklärbar, ebenso — bei Zugrundelegung eines analogen Reaktionsschemas — das Auftreten der Alken-Gruppe bei Verwendung von Cr(II)-Kontakten. Andererseits tritt die CO-Valenzschwingung der Carbonyl-Gruppe in Lösungen des Chrom-organischen Komplexes bei kleineren Wellenzahlen auf als im freien Keton ($\lambda = 20 \text{ cm}^{-1}$), was eine Beeinflussung der CO-Bindung durch das Metall anzeigen könnte. Eine Klärung kann hier auf Grund einer weiteren Untersuchung des Chrom-Komplexes erwartet werden.

Experimentelles

1. Allgemeine Arbeitsbedingungen

Sämtliche Arbeiten mit Cr(II)-Verbindungen wurden unter absolut sauerstofffreiem Argon durchgeführt. Vorgereinigtes Ar wurde hierzu über eine Säule mit $\text{O}^{\text{fl.}}\text{Cr(II)}$ geleitet und so von Sauerstoffspuren befreit. Nur auf diese Art gereinigtes Argon verhinderte eine partielle Oxydation der Cr(II)-Verbindungen. Für flexible Leitungen wurde Tombak bzw. Kupfer verwendet. — Sämtliche Lösungsmittel wurden absolutiert und mittels Durchleiten von gereinigtem Argon von Sauerstoffresten befreit. Salzsaurer Lösungen wurden durch Einleiten von O_2 -freiem Salzsäuregas in die entsprechenden Lösungsmittel hergestellt. Die Reinigung von Chlorwasserstoff erfolgte durch Rückflußkondensation in einer Ganzglas-Apparatur unter Durchleiten von O_2 -freiem Argon. Die Konzentrationen der HCl-Lösungen lagen bei 3 Gewichtsprozent.

2. Herstellung des Katalysators durch CO-Reduktion

500 g Kieselgel Merck Nr. 7733²⁰⁾ werden in einer Lösung von 20 g Chromsäure in 900 ml Wasser aufgeschlämmt, von der überschüssigen Lösung abfiltriert, in einen Kolben gefüllt und bei 150°C/10 Torr getrocknet. Das so vorgetrocknete Pulver wird in die Apparatur nach Abb. 3 eingefüllt, und im Wirbelbett im trockenen Sauerstoffstrom eine Stunde auf 500°C erhitzt. Anschließend wird kurz mit Argon gespült und bei der opt. Arbeitstemperatur, Tab. 1, mit Kohlenmonoxid²¹⁾ reduziert (Farbumschlag nach violett). Nach der Reduktion wird zur Desorption des Kohlenmonoxids bei 500°C eine Stunde mit Ar gespült und unter dem Inertgas auf Raumtemperatur abgekühlt (Farbumschlag nach blaugrün).

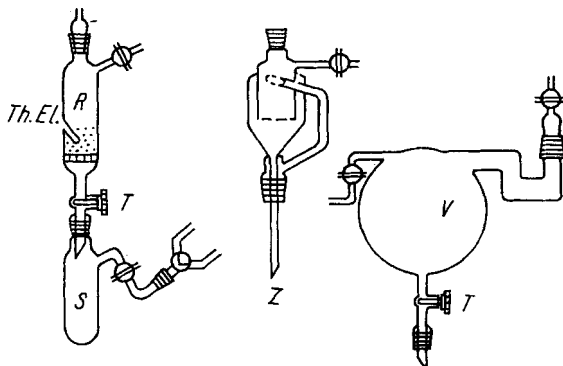
Tabelle 1
Reduktionsbedingungen

Träger	Red. mit CO Arbeitstemperatur		Red. mit C ₂ H ₄ Arbeitstemperatur	
	min.	opt.	min.	opt.
SiO ₂ · aq (Merck 7733)	200–250	300–500	190	250–300
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ · aq („Marlex“)	250	400	150	200
γ-Al ₂ O ₃ · aq (Merck 1095)	250	250	250	250

3. Polymerisation am Cr(II)-Kontakt

Durch Einleiten von C₂H₄ („reinst“, Fa. BASF, Ludwigshafen/Rh.; mit akt. Silicagel getrocknet) durch den 3-Weg-Hahn der Abb. 3 wird die Polymerisation an dem in R befindlichen Katalysator (10 g) in Gang gesetzt, wobei die Temperatur von 20°C rasch auf etwa 150°C ansteigt. Die Gasgeschwindigkeit wird so gewählt, daß die Katalysator-Partikel

Abb. 3. R: Reaktionsgefäß; S: Schlenkrohr zum Aufsammeln der abgelösten Produkte; Z: Zyklon zur Abscheidung mitgerissenen Katalysatorstaubs, wird auf R aufgesetzt; V: Lösungsmittel-Vorratsgefäß, wird auf R aufgesetzt; Th.El.: Meßstelle für Thermoelement; T: Teflonventile. Die nach unten gebogenen Ansätze verhindern Verunreinigung der Lösungsmittel durch ausgewaschene Schliffette



²⁰⁾ Als weitere Trägermaterialien wurden ein Aluminiumoxid/Silicagel mit 13% Al₂O₃ („Marlex“) sowie γ-Al₂O₃ · aq (Merck Nr. 1095) verwendet.

²¹⁾ Das zur Reduktion verwendete Kohlenmonoxid wird mit Ätzkali von CO₂ und mit Cr(II) von Sauerstoffspuren befreit.

ständig hochgewirbelt werden. Sobald Polyäthylen sichtbar gebildet wird (Farbaufhellung!), wird die Reaktion abgebrochen; statt C_2H_4 wird Argon eingeleitet und das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abgekühlt²²⁾.

4. Herstellung des Katalysators durch C_2H_4 -Reduktion/simultane Polymerisation

Das Verfahren folgt dem in 2. beschriebenen, statt CO wird jedoch (nach Argon-Spülung, sonst Explosionsgefahr!) Äthylen bei der Optimaltemperatur aus Tab.1 eingeleitet. Die Reduktion setzt unter Farbänderung nach grüngrau relativ langsam ein. Auch hier wird der Versuch beendet, sobald sichtbare Polyäthylen-Bildung eintritt, und unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt.

5. Ablösung mit Proton-aktiven Lösungsmitteln

Zur Ablösung der Produkte vom Träger wurden verwendet CH_3OH/HCl , CH_3OH/NH_4Cl und Tetrahydrofuran/HCl (alle Wasser- und Sauerstoff-frei), wovon sich das erstgenannte am besten bewährte.

Das Lösungsmittel wird aus dem Vorratskolben V der Abb.3 auf den Katalysator aufgegeben, mit diesem durch einen Argonstrom gemischt, und schließlich in das Schlenkrohr S abgesaugt. Je nach Polymerisationsversuch ist das Filtrat mehr oder weniger durch Chrom-Organyle blaugrün gefärbt; es hinterbleibt eine hellgrüne Masse, die das restliche Chrom enthält. Die Oxydationszahl konnte wegen störender organischer Beimengungen nicht bestimmt werden. In der Lösung tritt laufend Zersetzung unter Abspaltung des organischen Restes ein; bei Zusatz von (O_2 -freiem) Wasser verläuft diese Reaktion augenblicklich vollständig, wobei sich die Polymeren bzw. Oligomeren als feste, honigartige bzw. ölige Produkte abscheiden. Das Lösungsmittel wird unter O_2 -Ausschluß im Vakuum abgezogen und der Rückstand mit O_2 -freiem *c*-Hexan extrahiert. Die *c*-Hexan-Lösung wird auf etwa 2 ml eingeeengt und von dem sich abscheidenden festen Polyäthylen abzentrifugiert. Anschließend wird das Solvens völlig abgedampft, wobei die Oligomeren als farbloses Öl zurückbleiben (etwa 100 mg).

6. Stofftrennung und -identifizierung

a) Dünnschichtchromatographie. Die Platten wurden mit einem Streichgerät von Desaga hergestellt. Gewöhnlich wurde „Kieselgel G²³⁾“ zur Dünnschichtchromatographie“ verwendet²⁴⁾. Die Schichtdicke betrug bei qualitativen Nachweisen 0,5 mm, bei präparativer Verwendung 1,0 mm. Die Platten wurden vor der Verwendung etwa 4 Stunden bei 80°C getrocknet und eine halbe Stunde bei 120°C aktiviert.

Die Entwicklung der Dünnschichtchromatographie erfolgte in einer BN-Kammer von Desaga, wobei der Kammer-Block zur Vermeidung von Kondensationserscheinungen an der Deckplatte auf 5°C gekühlt wurde.

²²⁾ Für die Umsetzung der Reaktionsprodukte mit O_2 wird nach dem Abkühlen so lange trockener Sauerstoff durchgeleitet, bis die anfangs dunkelbraune Färbung in grau-grün übergeht.

²³⁾ Gipszusatz zwischen 5 und 10% zur Verringerung der Gefahr einer mechanischen Verletzung der Platten.

²⁴⁾ Die Gradienten-Dünnschichtchromatographie mit Aluminiumoxid-Kieselgel-Platten ergab keine besseren Trennungseffekte.

Für den Nachweis der Substanzen auf den Platten wurden folgende Sprühreagenzien verwendet⁵⁾:

- Jod-Dampf (für Adsorbate allgemein)
- Chromschwefelsäure (für organ. Material allgemein)
- Verdünte Kaliumpermanganatlösung (für reduzierende Substanzen)
- Fluoresceinlösung/Brom (für Brom-absorbierende Substanzen)
- 2,4-Dinitro-Phenylhydrazinlösung (Ketogruppen)
- Diphenylcarbazidlösung (Hg-Verbindungen)

Gesättigte Kohlenwasserstoffe und Olefine konnten weiterhin durch ihre blaue Fluoreszenz im UV-Licht aufgefunden werden.

Spezielle Verfahren: Zur Trennung von homologen 2,4-Dinitro-Phenylhydrazonen wurden die Platten mit 2-Phenoxy-Äthanol (15proz. Lösung in Aceton) imprägniert.

Für IR-Aufnahmen der dünnschichtchromatographisch getrennten Substanzen wurde mit einem polaren Lösungsmittel senkrecht zur ursprünglichen Laufrichtung im Durchlaufverfahren auf eine KBr-Schicht eluiert und diese Schicht zu IR-Tabletten gepreßt (Abb. 4).

Auch die Destillation der Substanz aus der Trägerschicht direkt auf ein BaF₂-Fenster erwies sich als geeignetes Verfahren (Abb. 4).

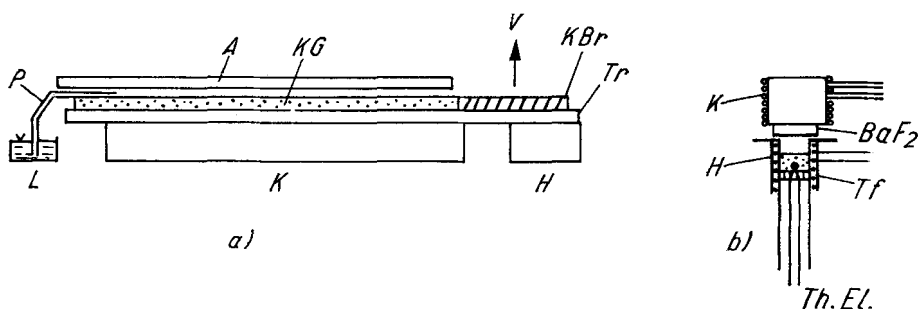


Abb. 4. a) Gerät zur Überführung der DC-Zonen in KBr. b) Klein-Destillation von DC-Zonen auf BaF₂-Scheiben zu IR-Aufnahmen. A: Abdeckplatte; KG: Kieselgelschicht; L: Laufmittel; P: Papierzunge für den Laufmitteltransport; V: Verdampfungszone; Tr: Trägerplatte; KBr: KBr-Schicht; K: Kühlblöcke (geregelt Kühlung); H: geregelte Heizungen; BaF₂: Bariumfluoridfenster; Tf: Teflonscheibe; Th.El.: Thermoelement

b) Chemisch-analytische Methoden. Die Prüfung auf Halogene wurde nach BEILSTEIN auf einem dünnen Kupferblech ausgeführt.

Zum Nachweis olefinischer Doppelbindungen wurde die Substanz mit einer Lösung von 1 ml Brom in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt, bis keine Bromaddition mehr auftrat.

Die Herstellung von Quecksilberacetataddukten von Olefinen erfolgte durch Umsetzung einer essigsäuren, 1proz. Quecksilberacetatlösung in Methanol mit der Substanz bis zur Auflösung der Olefine. Die erhaltenen Lösungen wurden direkt für die Dünnschichtchromatographie verwendet¹⁸⁾.

Carbonylverbindungen wurden mit einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitro-Phenylhydrazin und 1 ml konzentrierter Schwefelsäure in 20 ml Äthanol ausgefällt und aus Methanol umkristallisiert.

7. Spektren

a) NMR-Spektren. Die NMR-Spektren wurden mit dem Gerät „Varian A 60“ aufgenommen. In allen Fällen wurden dabei die substanzhaltigen Silicagelschichten von den Dünnschichtchromatographieplatten abgeschabt, mit absoluten CCl_4 extrahiert und die erhaltenen Lösungen direkt vermessen (Konzentrationen etwa 0,1–0,5 molar).

b) IR-Spektren. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät „Beckman IR 10“ aufgenommen. Festsubstanzen wurden mit KBr zu Tabletten gepreßt und als solche vermessen. Polyäthylen wurde zusätzlich zu dünnen Folien gepreßt und in Substanz aufgenommen.

c) Massenspektren²⁵⁾. Massenspektren von Dünnschichtchromatographie-Flecken wurden wegen der Gefahr möglicher Lösungsmittelverunreinigungen bei Extraktionen direkt von dem Gemisch DC-Träger/Substanz aufgenommen. In einigen Fällen wurden die Substanzen auf eine KBr-Randschicht eluiert und diese zur Massenspektroskopie herangezogen. Dabei zeigte es sich, daß sich KBr als Träger wegen seiner geringen Absorptionseigenschaft zu massenspektroskopischen Aufnahmen wesentlich besser eignet als Kieselgel.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für wertvolle Sachbeihilfen sehr verbunden.

Berlin-33, Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1972.

Anschr. d. Verf.: Prof. Dr. H. L. KRAUSS u. Dipl.-Chem. H. SCHMIDT
Inst. f. Anorg. Chemie. d. FU Berlin
01 Berlin-33, Fabeckstr. 34/36

²⁵⁾ Für Aufnahme und Diskussion der Massenspektren danken wir Herrn Dozent Dr. JÖRN MÜLLER, TU München, Anorg. Chem. Laboratorium.