Historische Stätten der Chemie

Karl Ziegler

Mülheim an der Ruhr, 8. Mai 2008

Karl Ziegler, Bronzebüste, gestaltet 1964 von Professor Herbert Kühn, Mülheim an der Ruhr (Foto T. Hobirk 2008; Standort Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr).

Kaiser-Wilhelm-/Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. Oben: Altbau von 1914 am Kaiser-Wilhelm-Platz. Unten: Laborhochhaus von 1967 an der Ecke Lembkestraße/Margaretenplatz (Fotos G. Fink, M. W. Haenel, um 1988).

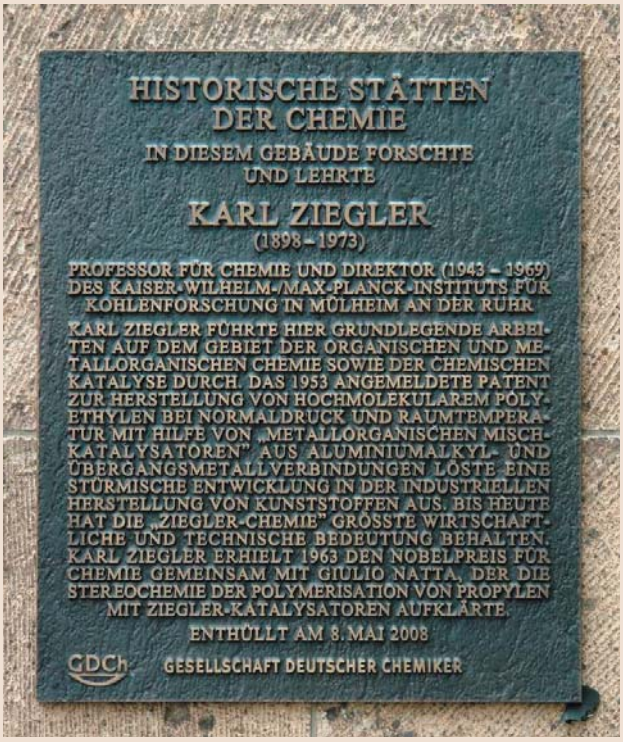
GDCh

Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung · Mülheim-Ruhr ·

Mit dem Programm „**Historische Stätten der Chemie**“ würdigt die Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) Leistungen von geschichtlichem Rang in der Chemie. Zu den Zielen des Programms gehört, die Erinnerung an das kulturelle Erbe der Chemie wach zu halten und diese Wissenschaft sowie ihre historischen Wurzeln stärker in das Blickfeld der Öffentlichkeit zu rücken. So werden die Wirkungsstätten von Wissenschaftlerinnen oder Wissenschaftlern als Orte der Erinnerung in einem feierlichen Akt ausgezeichnet. Außerdem wird eine Broschüre erstellt, die das wissenschaftliche Werk der Laureaten einer breiten Öffentlichkeit näherbringt und die Tragweite ihrer Arbeiten im aktuellen Kontext beschreibt.

Am **8. Mai 2008** gedachten die GDCh und das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr des Wirkens von KARL ZIEGLER, der mit seinen bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der organischen Chemie zu den Begründern der metallorganischen Chemie und insbesondere der metallorganischen Katalyse zählt. Das 1953 angemeldete Patent zur Herstellung von hochmolekularem Polyethylen bei Normaldruck und Raumtemperatur mit Hilfe von „metallorganischen Mischkatalysatoren“ aus Aluminiumalkyl- und Übergangsmetallverbindungen startete eine Innovationskette, die zur stürmischen Entwicklung der großtechnischen Herstellung von Polyolefinen führte. Polyolefine wie Polyethylen und Polypropylen finden als ökonomisch attraktive und umweltfreundliche Kunststoffe vielfältige Anwendungen und stellen heute über die Hälfte aller organischen Plastikmaterialien, die weltweit in etwa 200 Millionen Tonnen pro Jahr produziert werden. Wie eine Initialzündung wirkte die Entdeckung von 1953 auch auf die Entwicklung der metallorganischen Komplexkatalyse, der sogenannten homogenen Katalyse mit löslichen Metallverbindungen, die heute zu den bedeutendsten und innovativsten Gebieten der Chemie gehört und für die Synthese organischer Chemikalien in der chemischen und pharmazeutischen Industrie größte wirtschaftliche und technische Bedeutung besitzt. Karl Ziegler und seine Chemie fanden weltweite Anerkennung. Er erhielt 1963 den Nobelpreis für Chemie gemeinsam mit Giulio Natta, der die Stereochemie der Polymerisation von Propylen mit Ziegler-Katalysatoren aufklärte. Aus der langen Reihe weiterer Ehrungen, die nachstehend im Anschluss an die Lebensdaten aufgelistet sind, seien genannt die Ehrendoktorate der Technischen Universität Hannover (1951), der Universität Gießen (1958), der Universität Heidelberg (1958) und der Technischen Universität Darmstadt (1968), sowie die Ernennung zum Ehrensenator der Max-Planck-Gesellschaft (1968). Karl Ziegler erhielt 1964 das Große Verdienstkreuz mit Stern und Schulterband der Bundesrepublik Deutschland und wurde 1969 Mitglied des Ordens „Pour le Mérite“ für Wissenschaften und Künste (vormals „Friedensklasse“) in Nachfolge von Otto Hahn. Die Stadt Mülheim verlieh ihm 1963 die Ehrenbürgerschaft und gab 1974 dem städtischen naturwissenschaftlichen Gymnasium den Namen „Karl-Ziegler-Schule“. Von 1943 bis 1969 war Karl Ziegler Direktor des Instituts für Kohlenforschung der Kaiser-Wilhelm- bzw. seit 1949 der Max-Planck-Gesellschaft. Die Lizenzeinnahmen aus den Patenten machten das Institut für einen Zeitraum von über 40 Jahren finanziell unabhängig und



Bronzetafel neben dem Eingang des Altbaus des Kaiser-Wilhelm-/Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung am Kaiser-Wilhelm Platz 1, Mülheim an der Ruhr (Foto M. Teske 2008).

ermöglichten die Errichtung neuer Gebäude sowie eine starke personelle Erweiterung. Eine dauerhafte finanzielle Förderung erhielt das Institut durch die Einrichtung des Ziegler-Fonds (1968) und der Ziegler-Stiftung (1970), die mit ihren Erträgen bis heute einen erheblichen Anteil zum Institutshaushalt beisteuern. Die Stadt Mülheim verdankt ihrem Ehrenbürger Karl Ziegler und seiner Frau Maria die Stiftung einer bedeutenden Gemäldesammlung der Kunst des 20. Jahrhunderts. Karl Ziegler war 1946 Mitbegründer und bis 1951 erster Präsident der GDCh. Die GDCh verleiht den von seiner Tochter, Frau Dr. Marianne Witte, gestifteten Karl-Ziegler-Preis sowie den Karl-Ziegler-Förderpreis.

Lebensdaten

26.11.1898	Karl Ziegler wird in Helsa bei Kassel als zweiter Sohn des Pfarrers Carl August Ziegler und seiner Ehefrau Luise, geb. Rall, geboren; Jugend in Helsa und ab 1910 in Marburg.
Sommer 1915	Abitur am Realgymnasium Marburg.
1916 – 1920	Chemie-Studium an der Universität Marburg.
03.08.1920	Promotion zum Dr. phil. an der Universität Marburg bei Karl von Auwers mit der Arbeit „Untersuchungen über Semibenzole und verwandte Verbindungen“.
11.03.1922	Heirat mit der Marburgerin Maria Kurtz; aus der Ehe stammen Tochter Marianne und Sohn Erhard.
1923	Habilitation an der Universität Marburg mit der Arbeit „Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs: Über Tetra-aryl-allyl-Radikale und ihre Derivate“.

1925/1926	befristeter Lehrauftrag bei Julius von Braun an der Universität Frankfurt am Main.
1926	Privatdozent bei Karl Freudenberg an der Universität Heidelberg.
18.01.1928	Ernennung zum außerordentlichen Professor an der Universität Heidelberg.
1936	Gastprofessor an der Universität Chicago, USA.
1936 – 1945	ordentlicher Professor und Direktor des Chemischen Instituts der Universität Halle an der Saale.
01.10.1943	Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr als Nachfolger von Franz Fischer.
1946	Mitbegründer der Gesellschaft Deutscher Chemiker in der Britischen Zone am 20.09.1946 in Göttingen und Vorsitzender bis 1949.
15.08.1949	Ernennung zum Honorarprofessor an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.
1949 – 1951	Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker in Frankfurt am Main nach der Vereinigung der regionalen Gesellschaften am 20.09.1949.
1952	Gastvorlesungen an den Universitäten Madison und Urbana (USA).
1954 – 1957	Vorsitzender der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie (DGMK).
1955 – 1957	Vorsitzender der Chemisch-Physikalisch-Technischen Sektion und Senator der Max-Planck-Gesellschaft.
09.07.1969	Emeritierung und Amtsübergabe an Günther Wilke.
1970 – 1971	Präsident der Rheinisch-Westfälischen Akademie der Wissenschaften in Düsseldorf.
11.08.1973	Karl Ziegler stirbt 74-jährig in Mülheim an der Ruhr und wird auf dem Hauptfriedhof beigesetzt.

Ehrungen

Ehrendoktorate

1951	Technische Hochschule Hannover (Dr. rer. nat. e. h.).
1958	Universität Gießen (Dr. rer. nat. h. c.).
1958	Universität Heidelberg (Dr. rer. nat. h. c.).
1968	Technische Hochschule Darmstadt (Dr. Ing. e. h.).

Auszeichnungen

1935	Liebig-Denkmünze des Vereins Deutscher Chemiker.
1953	Carl-Duisberg-Plakette der Gesellschaft Deutscher Chemiker.
1955	Lavoisier-Medaille der Société Chimique de France.
1958	Carl-Engler-Medaille der Deutschen Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie e.V.
1961	Siemens-Ring der Werner-von-Siemens-Stiftung.
1962	Jobs-Statuette der Mülheimer Bürgergesellschaft „Mausefalle“ gemeinsam mit dem Mülheimer Maler Otto Pankok.
1963	Nobelpreis für Chemie gemeinsam mit Giulio Natta.
1964	Swinburne Medal of The Plastics Institute, London.
1964	Großes Bundesverdienstkreuz mit Stern und Schulterband der Bundesrepublik Deutschland.
1967	International Synthetic Rubber Medal of „Rubber and Plastics Age“.
1969	Orden Pour le Mérite für Wissenschaften und Künste (vormals „Friedensklasse“) in Nachfolge von Otto Hahn.
1971	Carl-Dietrich-Harries-Plakette der Deutschen Kautschukgesellschaft.
1971	Wilhelm-Exner-Medaille des Österreichischen Gewerbevereins.

Ehrenmitgliedschaften

1958	Chemical Society of Japan.
1959	Society of Chemical Industry, London.
1959	Ehrenhäuptling der Ponca-Indianer, eines Stammes der Sioux.
1963	Ehrenbürger der Stadt Mülheim an der Ruhr.
1966	New York Academy of Sciences.
1966	Société de Chimie Industrielle, Paris.
1968	Gesellschaft Deutscher Chemiker.
1968	Ehrensenator der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.
1969	Verwaltungsrat des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung.
1971	Foreign Member der Royal Society, London.
1972	Foreign Honorary Fellow der Royal Society of Edinburgh.

Mitgliedschaften in Akademien

Bayerische Akademie der Wissenschaften in München.
Akademie der Wissenschaften Göttingen.
Deutsche Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle an der Saale.
Rheinisch-Westfälische Akademie der Wissenschaften in Düsseldorf (Gründungspräsident 1970/71).

KARL ZIEGLER – WANDERER ZU GIPFELN DER METALLORGANISCHEN CHEMIE

Am 10.12.1963 nahm Karl Ziegler, zwei Wochen nach seinem 65. Geburtstag, den Nobelpreis für Chemie aus der Hand des Königs Gustav VI. Adolf von Schweden entgegen. Den Preis teilte er sich mit Giulio Natta, Professor für industrielle Chemie in Mailand. In der Laudatio würdigte Professor Arne Fredga, Mitglied des Nobel-Komitees der Königlichen Schwedischen Akademie der Wissenschaften, die Leistungen der beiden Preisträger mit folgenden Worten (A. Fredga, 1972, Übersetzung des englischen Textes):

„Unsere Epoche hat erlebt, wie althergebrachte Materialien mehr und mehr durch Kunststoffe verdrängt werden. Wir wissen, dass Glas, Porzellan, Holz, Metalle, Gebeine und Horn in vielen Fällen durch Plastikmaterialien ersetzt werden. Diese neuen Materialien können leichter sein, weniger zerbrechlich, vielleicht auch einfacher zu formen oder zu bearbeiten. Man sagt schon, wir leben im Plastikzeitalter."

Die Nobelpreisträger für Chemie 1963 Karl Ziegler (links, Foto T. Binz) und Giulio Natta (rechts).

„Die Plastikmaterialien bestehen aus sehr großen Molekülen, Makromolekülen, oft langen Ketten aus Tausenden von Atomen. Sie entstehen dadurch, dass Moleküle von gewöhnlicher Größe als Grundbausteine dienen, die miteinander verbunden werden. Diese Moleküle müssen reaktionsfreudig sein, aber häufig ist eine zusätzliche Unterstützung von Außen notwendig, damit sie sich verbinden. Häufig bedient man sich der Unterstützung von freien Radikalen, die zur Auslösung der Polymerisationsreaktion zugesetzt werden. Mit dem Begriff „freie Radikale" könnte man auch eine politische Bedeutung verbinden, und tatsächlich haben freie Radikale vieles mit Revolutionären gemein: Sie sind energiereich, schwer kontrollierbar und haben unkalkulierbare Auswirkungen. Polymerisationsreaktionen mit freien Radikalen führen daher zu Polymerketten mit Verzweigungen und anderen Anomalien."

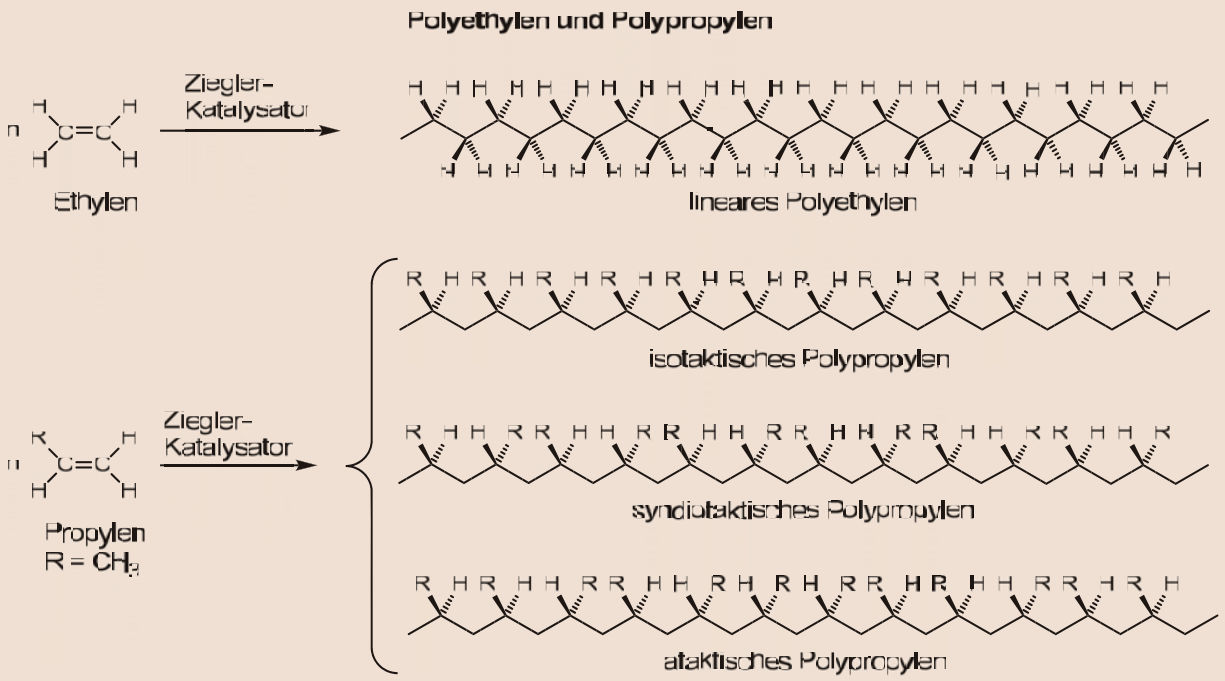
„Professor Ziegler jedoch hat völlig neue Methoden zur Polymerisation gefunden. Bei Untersuchungen über metallorganische Verbindungen entdeckte er, dass Organoaluminium-Verbindungen leicht herstellbar und für Anwendungen im industriellen Maßstab gut geeignet sind. In einer Kohlenwasserstoffkette, die an ein Aluminiumatom gebunden ist, wirken im Bereich der Aluminium–Kohlenstoff-Bindung besondere elektrische Kräfte: Reaktionsfreudige Moleküle werden angezogen und zwischen das Kohlenstoff- und Aluminiumatom eingeschoben, wo-

König Gustav VI. Adolf von Schweden gratuliert Professor Karl Ziegler zur Verleihung des Chemie-Nobelpreises für das Jahr 1963 (Foto Kyrgogath, Stockholm, Schweden).

durch die Kette verlängert wird. Dies läuft alles sehr viel leichter ab als bei Reaktionen mit freien Radikalen. Wenn die Kette lang genug ist, lösen wir das Aluminium ab und stoppen damit das weitere Wachstum des Moleküls. Durch Kombination von Aluminiumverbindungen mit Verbindungen anderer Metalle erhält man Ziegler-Katalysatoren. Mit ihrer Hilfe können Polymerisationsreaktionen gesteuert und Molekülketten in jeder gewünschten Länge hergestellt werden. Hinter diesem Erfolg steht natürlich sehr viel systematisches Experimentieren, aber auch die eine oder andere zufällige Beobachtung hat dazu beigetragen. Die Ziegler-Katalysatoren haben inzwischen breite Anwendung gefunden, sie haben Polymerisationsprozesse einfacher und wirtschaftlicher gemacht sowie zu neuen und besseren Kunststoffen geführt."

„Die einzelnen Moleküle, die zu Polymeren aneinandergereiht werden, sind häufig so gebaut, dass die entstehende Kette an bestimmten Stellen kleine Seitengruppen oder Seitenketten trägt, im allgemeinen an jedem zweiten Kohlenstoffatom. Dann wird es aber komplizierter, denn diese Seitengruppen können entweder nach links oder rechts orientiert sein. Wenn ihre Orientierungen statistisch verteilt sind, hat die Polymerkette eine räumlich unregelmäßige Konfiguration. Professor Natta hat jedoch gefunden, dass mit gewissen Typen von Ziegler-Katalysatoren stereoreguläre Makromoleküle erhalten werden, d. h. Makromoleküle mit räumlich einheitlicher Struktur. Solche Polymerketten, in denen die Seitengruppen alle nach rechts oder nach links weisen, werden isotaktisch genannt. Aber wie ist das möglich,

Karl Ziegler tanzt mit seiner Enkeltochter Cordula Witte bei dem Bankett der Nobelpreisverleihung (Foto L. Euling, Stockholm, Schweden).



Die Moleküle $CH_2=CH_2$ des Gases Ethylen werden mit Ziegler-Katalysatoren zu langen linearen Kohlenstoffketten $-(CH_2-CH_2)_n-$ des Polyethylens verknüpft. Jedes Kohlenstoffatom des Polyethylenmoleküls, dargestellt als Zickzackkette in der Papierebene, trägt zwei Wasserstoffatome, wovon aufgrund der tetraedrischen Bindungsgeometrie der aliphatischen Kohlenstoffatome jeweils das eine oberhalb und das andere unterhalb der Papierebene angeordnet ist. Propylen $CH_3-CH=CH_2$ unterscheidet sich von Ethylen durch eine zusätzliche Methyl-Gruppe (CH_3-Gruppe), die ein Wasserstoffatom des Ethylens ersetzt. In den Polypropylenmolekülen trägt daher jedes zweite Kohlenstoffatom der Zickzackkette anstelle eines Wasserstoffatoms eine Methylgruppe, die entweder oberhalb oder unterhalb der Papierebene angeordnet sein kann (die beiden Wasserstoffatome an den unteren Kohlenstoffatomen der Zickzackkette sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen). Bei der Polymerisation von Propylen tritt daher bezüglich der Anordnung der Methylgruppen eine sogenannte Stereoisomerie auf, und man unterscheidet nach Giulio Natta drei Strukturtypen: a) isotaktisches Polypropylen mit einheitlicher Anordnung der Methylgruppen entweder alle oberhalb oder alle unterhalb der Papierebene, b) syndiotaktisches Polypropylen mit streng alternierender Anordnung der Methylgruppen und c) ataktisches Polypropylen mit statistischer Anordnung der Methylgruppen. Mit bestimmten Ziegler-Katalysatoren kann man eine stereospezifische Polymerisation zu isotaktischem oder syndiotaktischem Polypropylen erreichen, die im Gegensatz zu ataktischem Polypropylen zum großen Teil kristallin und daher als Werkstoffe von Interesse sind. Hiervon hat isotaktisches Polypropylen als vielseitig einsetzbarer Kunststoff mit hoher Steifigkeit und Zähigkeit die weitaus größte Bedeutung.

wenn die Mikrostruktur des Katalysators vermutlich sehr unregelmäßig ist? Das Geheimnis ist die molekulare Umgebung des Metallatoms, an dem neue Moleküleinheiten, wie zuvor beschrieben, in die Kette eingefügt werden. Diese Umgebung ist so gestaltet, dass nur eine definierte Orientierung der Seitengruppen möglich ist.“

„Die Polymeren mit isotaktischen Ketten haben sehr interessante Eigenschaften. Die Kohlenstoffkette von gewöhnlichen Kohlenwasserstoffen hat eine Zickzackform. Isotaktische Ketten sind dagegen zu einer Spirale gewunden, wobei die Seitengruppen nach Außen weisen. Aus derartigen Polymeren lassen sich ganz neuartige Synthetikfasern herstellen, u. a. Textilgewebe, die leicht, aber gleichzeitig auch fest sind, oder Taue, die auf dem Wasser schwimmen, um nur zwei Beispiele zu nennen.“

„In der Natur werden viele stereoreguläre Polymere, zum Beispiel Cellulose und Kautschuk synthetisiert, wobei Biokatalysatoren, Enzyme genannt, benutzt werden. Diese Fähigkeit haben wir bisher als ein Monopol der Natur angesehen. Jetzt hat Professor Natta dieses Monopol gebrochen.“

„In seinen letzten Lebensjahren hat Alfred Nobel viel über die Herstellung von künstlichem Kautschuk nachgedacht. Seither sind viele kautschukartige Stoffe dargestellt worden. Aber erst mit Hilfe der Ziegler-Katalysatoren ist es möglich, ein Material zu synthetisieren, das mit Naturkautschuk identisch ist.“

Besser und treffender als in dieser Laudatio von Professor Fredga hätte man die Leistungen der beiden Preisträger wohl nicht mit wenigen Sätzen zusammenfassen und würdigen können. Karl Ziegler, 1963 in Stockholm auf dem Höhepunkt seiner über 40-jährigen akademischen Laufbahn angelangt, skizziert in seinem Nobel-Vortrag „Folgen und Werdegang einer Erfindung“ den „langen und gewundenen“ wissenschaftlichen Weg, der mit den ersten selbständigen Arbeiten über freie Kohlenstoffradikale zur Habilitation 1923 in Marburg begonnen und schließlich zur Entdeckung der Niederdruck-Polymerisation des Ethylens im Oktober 1953 in Mülheim geführt hat. Der Gang seiner Forschungsarbeiten entwickelte sich mit wenigen Ausnahmen aus dem Wechselspiel von Experiment, Beobachtung, theoretischer Schlussfolgerung

und neuem Experiment. Beobachtungen, die in vorangegangenen Arbeiten gemacht wurden, waren Wegweiser in neue, unbekannte Gebiete der organischen Chemie. Dieses Vorgehen führte Zieglers Forschung in einer Kausalkette von den ersten Arbeiten über freie Radikale zu alkalimetallorganischen Verbindungen, zu aluminiumorganischen Verbindungen und schließlich zu metallorganischen Mischkatalysatoren, die großtechnische Bedeutung für die Herstellung von Kunststoffen erlangten. Für seinen beeindruckenden wissenschaftlichen Weg, der nur wenige Abzweigungen in kürzere Seitenwege zu anderen Gebieten der organischen Chemie aufweist, benutzte Karl Ziegler in Vorträgen häufig den Vergleich mit einem Wanderer: „Eigentlich war das ganze Geheimnis nichts anderes, als dass wir – ich spreche in der Mehrzahl, weil natürlich sehr viele tüchtige Mitarbeiter an dem Ganzen teilgenommen haben – mit offenen Augen und wachem Verstand eine Wanderung in ein noch unerschlossenes, aber unzweifelhaft interessantes Gebiet der organischen Chemie unternommen haben.“ In seinem Nobel-Vortrag sagte er: „Mein Weg glich einer Wanderung durch ein neues Land, bei der sich immer wieder interessante Ausblicke boten, bei der man auch häufig ein Stück des zu gehenden Weges übersehen konnte, bei der man aber doch nie wusste, wohin die Reise eigentlich ging. Ich habe jahrzehntelang nicht im Entferntesten daran gedacht, dass auch technische Erfolge an meinem Weg liegen würden.“

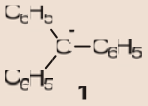
Fackelzug zu Ehren Karl Zieglers in Mülheim am Abend des 5.11.1963 nach Bekanntgabe des Nobelpreises. Vordere Reihe von links: Günther O. Schenk, Maria und Karl Ziegler, Günther Wilke und Heinz Martin (Pressefoto J. Küpper, Mülheim an der Ruhr).

JUGEND, CHEMIESTUDIUM, PROMOTION UND HABILITATION IN MARBURG

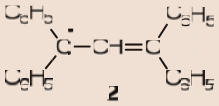
Karl Ziegler kam am 26. November 1998 im Pfarrhaus der Gemeinde Helsa bei Kassel als zweiter Sohn des Pfarrers Carl August Ziegler und seiner Frau Luise, geborene Rall, zur Welt. Er ging zunächst in Kassel-Bettenhausen in die Volksschule und besuchte anschließend das Gymnasium in Kassel. 1910 siedelte die Familie nach Marburg um, wo er bis zum Abitur im Sommer 1915 das Realgymnasium besuchte. Anschließend konnte er in seiner neuen Heimatstadt Chemie studieren, wurde aber noch im letzten Kriegsjahr als Soldat an der Westfront eingesetzt. Trotz dieser Unterbrechung promovierte Karl Ziegler „mit Auszeichnung“ bereits im August 1920, noch nicht einmal 22-jährig, bei Karl von Auwers in Marburg. Die Dissertation „Untersuchungen über Semibenzole und verwandte Verbindungen“ führte zu drei Veröffentlichungen zusammen mit seinem Doktorvater.

Direkt nach der Promotion suchte Karl Ziegler, ermuntert von Karl von Auwers, nach eigenen Forschungsthemen. Um 1920 waren freie Kohlenstoffradikale vom Typ des Triphenylmethyls ($(C_6H_5)_3C\cdot$ (**1**), das Moses Gomberg im Jahr 1900 bei Versuchen zur Herstellung von Hexaphenylethan erstmals in Lösung beobachtet hatte, sehr aktuell und die Frage nach der Ursache ihrer Beständigkeit wurde lebhaft diskutiert. In diesem Zusammenhang kam der Gedanke auf, auch nach einem Trivinylmethyl zu suchen, um eine Analogie von aromatischen und ungesättigten aliphatischen Substituenten bei der Stabilisierung von Radikalen zu prüfen. Mit dem 1,1,3,3-Tetraphenylallyl (**2**) gelang Karl Ziegler 1923 die Synthese eines ersten freien Kohlenstoffradikals mit einem ungesättigten aliphatischen Substituenten. Die Ergebnisse dieser Arbeiten über Radikale sind in der Habilitationsschrift zusammengefasst und 1923 in den Annalen der Chemie als 1. Mitteilung einer Serie „Zur Kenntnis des dreiwertigen Kohlenstoffs“ veröffentlicht (K. Ziegler, 1923). Die Radikale beschäftigten Karl Ziegler über 27 Jahre immer wieder, so dass bis 1950 insgesamt 24 Mitteilungen dieser Serie erschienen.

Karl Ziegler im Jahr 1918



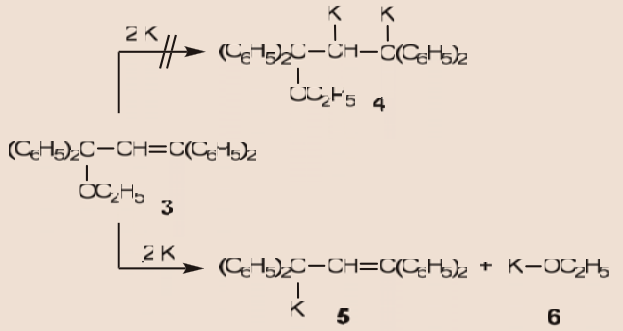
1



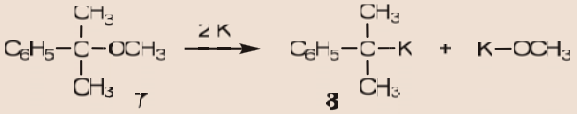
2

Da Radikal (**2**) gegenüber Triphenylmethyl (**1**) eine weitaus geringe Tendenz zur Dimerisierung aufwies, stellte sich Frage, in wieweit die olefinische Doppelbindung hierfür verantwortlich ist. Dazu sollte untersucht werden, was aus dem Radikal bei Hydrierung der Doppelbindung wurde. Da das Radikal selbst nicht hydriert werden konnte, sollte die Hydrierung an einer Vorstufe durchgeführt werden, wofür der Tetraphenylallylethylether (**3**) geeignet erschien. Karl Ziegler wollte die Hydrierung indirekt über eine Anlagerung von Alkalimetall an die Doppelbindung und anschließende Hydrolyse mit Wasser erreichen. Denn Wilhelm Schlenk hatte einige Jahre zuvor nachgewiesen, dass Alkalimetalle an aromatisch substituierte Doppelbindungen wie z. B. im Stilben addieren. Allerdings verlief die Reaktion mit Kalium nicht wie gewünscht unter Addition zur Dikaliumverbindung (**4**), sondern der Ether (**3**) wurde zu Tetraphenyallylkalium (**5**) und Kaliumethanolat (**6**) gespalten. Damit war eine neue, sehr einfache Methode zur Herstellung von organischen Alkalimetallverbindungen entdeckt und ein attraktiver Zugang in ein neues Arbeitsgebiet gefunden. Bis 1950 veröffentlichte Karl

Ziegler eine zweite Serie von 18 Mitteilungen zu „Untersuchungen über alkaliorganische Verbindungen“.



Selbstverständlich galt es jetzt herauszufinden, welche strukturellen Voraussetzungen Ether haben mussten, dass sie sich glatt durch Alkalimetalle spalten lassen. Wie sich zeigte, werden besonders gut Ether tertiärer Alkohole gespalten, die mindestens einen aromatischen Rest an dem tertiären Kohlenstoffatom enthalten. Der einfachste Ether dieser Art war der 2-Phenylisopropylmethylether (**7**), und dementsprechend wurde das 2-Phenylisopropylkalium (**8**) die damals am leichtesten zugängliche hochreaktive organische Kaliumverbindung.

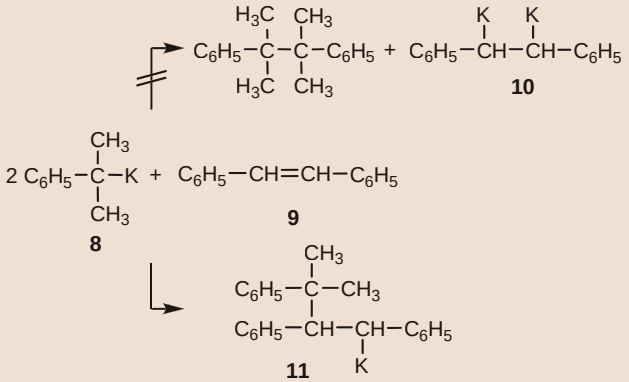


Karl Ziegler (hintere Reihe rechts) mit seinen akademischen Lehrern Wilhelm Strecker und Karl von Auwers (von links vordere Reihe sitzend) sowie O. Jordan, F. Krollpfeifer und H. G. Allardt (von links stehend) im Hof des Marburger Chemischen Instituts (1922).

AUSSERORDENTLICHER PROFESSOR IN HEIDELBERG

1925 übernahm Karl Ziegler einen befristeten Lehrauftrag am Institut von Julius von Braun in Frankfurt am Main. Von hier wechselte er 1926 nach Heidelberg zu Karl Freudenberg, der dort kurz zuvor den Lehrstuhl für Organische Chemie als Nachfolger von Theodor Curtius übernommen hatte. Auf Vorschlag von Freudenberg wurde Karl Ziegler am 18.01.1928 auf die Stelle eines (nicht beamteten) außerordentlichen Professors der Universität Heidelberg berufen.

In Heidelberg wurden die Untersuchungen über „alkaliorganische Verbindungen“ fortgesetzt. Wiederum führte ein Experiment, das ganz anders verlief als man gedacht hatte, zu entscheidenden neuen Erkenntnissen. Karl Ziegler ließ sein noch in Marburg entdecktes 2-Phenylisopropylkalium (**8**) auf Stilben (**9**) einwirken, in der Hoffnung, es würde vielleicht die Dikaliumverbindung (**10**) gebildet wie in der von Wilhelm Schlenk gefundenen direkten Addition von metallischem Kalium an Stilben. Jedoch addierte sich stattdessen die Metall-Kohlenstoffverbindung (**8**) an die C=C-Doppelbindung des Stilbens (**9**) zur Kaliumverbindung (**11**) oder, umgekehrt ausgedrückt, die C=C-Doppelbindung des Stilbens wurde in die Kalium–Kohlenstoff-Bindung von **8** eingeschoben. Damit hatte Karl Ziegler in kurzer Zeit seine zweite neue Reaktion der alkalimetallorganischen Verbindungen entdeckt, die über das bis dahin Bekannte in der metallorganischen Chemie weit hinausging. Denn die Grignardschen Magnesiumverbindungen, die damals das Feld beherrschten, addierten sich nur an C=O-Doppelbindungen, aber nicht an C=C-Doppelbindungen von Olefinen.



In den weiteren Untersuchungen stellte sich heraus, dass sich nicht alle Olefine und auch nicht alle Akalimetallverbindungen für die neue Additionsreaktion eignen. Die Reaktion war nur mit olefinischen Doppelbindungen möglich, die durch geeignete Substituenten aktiviert waren, zum Beispiel durch die Phenylgruppe wie in Styrol (C_6H_5–CH=CH_2) und Stilben, oder durch eine zweite C=C-Doppelbindung wie im Butadien (H_2C=CH–CH=CH_2). Olefine mit Alkylsubstituenten wie das Cyclohexen zeigten keine Reaktion. Allerdings war damals das einfachste Olefin, gasförmiges Ethylen (H_2C=CH_2), in Heidelberg nicht verfügbar. In die Untersuchungen wurden auch Alkyllithiumverbindungen einbezogen, für die es damals nur die Herstellungsmethode nach Wilhelm Schlenk durch Erhitzen von Alkylquecksilberverbindungen und Lithium in organischen Lösungs-

mitteln gab. Die Lithiumalkyle addierten sich sehr viel langsamer an Olefine als das 2-Phenylisopropylkalium (**8**) und eigneten sich daher besser für kinetische Messungen der Additionsreaktion. Beobachtungen zur Reaktivität vom Lithiumalkylen gegenüber Alkylhalogeniden, die im Zusammenhang mit diesen kinetischen Untersuchungen gewonnen wurden, führten dann zu einem universellen Verfahren zur Herstellung von Alkyllithiumverbindungen, z. B. von Butyllithium (**12**) aus Butylchlorid und Lithium:

12

Hierbei sind Arbeitsweise und Reaktionsbedingungen so gewählt, dass keine C–C-Kupplung von zwei Butylgruppen zu Oktan (Wurtz-Fittig-Reaktion) eintritt. Mit dem heute als Standardmethode angewandten Verfahren wurde sozusagen die Technik der Grignard-Reaktion vom Magnesium auf das Lithium übertragen, wodurch die lithiumorganische Chemie zu einem der fruchtbarsten Gebiete der Chemie wurde und heute ein unentbehrliches Werkzeug in der organischen Synthese darstellt.

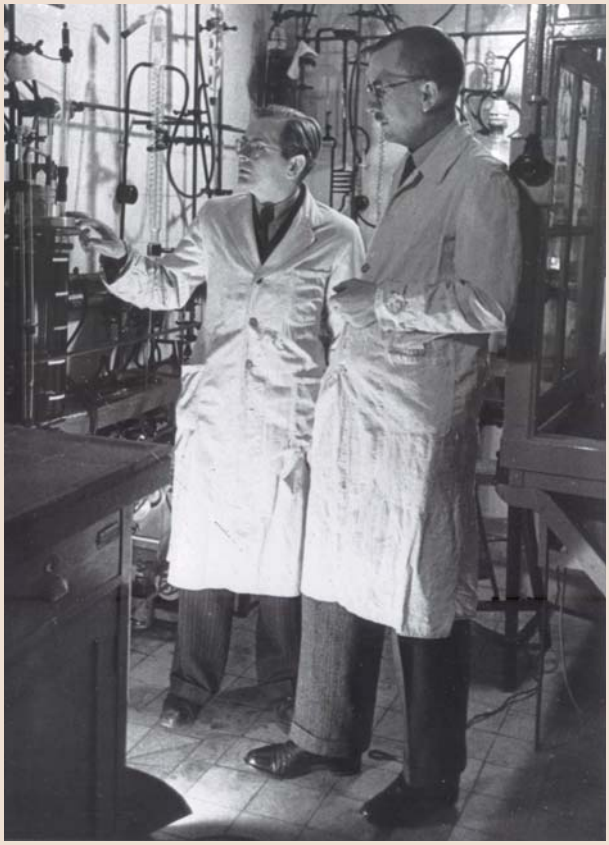
Die Nähe von Heidelberg zu Ludwigshafen, wo bei der BASF an synthetischem Kautschuk gearbeitet wurde, hat möglicherweise eine Rolle gespielt, Karl Zieglers Interesse für die Polymerisation von Butadien zu wecken. Das Polymerisationsverfahren von Butadien mit Natrium („Buna“) war ihm geläufig, und er sah in seiner entdeckten Additionsreaktion der Kaliumverbindung (**8**) an Stilben (**9**) den Schlüssel für das Verständnis dieses Polymerisationsverfahrens. Das Studium der Polymerisation von Butadien mit Alkylnatriumverbindungen und Butyllithium und geschicktes „Abfangen“ der primär gebildeten Produkte brachte den Nachweis für eine „stufenweise metallorganische Synthese“: Die eingesetzte alkalimetallorganische Verbindung addiert sich an Butadien, wodurch wieder eine alkalimetallorganische Verbindung entsteht, die sich erneut an Butadien addiert. Eine solche sich wiederholende Reaktionsfolge wird „anionische Polymerisation“ genannt. Schließlich gelang auch der analoge Nachweis für die Polymerisation von Butadien mit Natriummetall, wobei die anfängliche metallorganische Verbindung durch Addition von zwei Natriumatomen an Butadien gebildet wird.

Anfang der 1930-er Jahre wandte sich Karl Ziegler einem weiteren Arbeitsgebiet zu, worüber zwischen 1933 und 1954 unter dem Serientitel „Über vielgliedrige Ringsysteme“ 14 Mitteilungen erschienen. Diese Arbeiten können, um bei dem eingangs gewählten Vergleich mit einer „Wanderung“ zu bleiben, als eine der wenigen Abzweigungen vom Hauptweg in andere Gebiete der organischen Chemie betrachtet werden. Offenbar angeregt durch Untersuchungen von Leopold Ruzicka über die tierischen Moschus-Duftstoffe Muscon und Zibeton, deren chemischen Strukturen ein 15-gliedriges bzw. 17-gliedriges Ringketon enthalten, entwickelte Karl Ziegler eine effiziente metallorganische Synthese großer Ringketone mit bis zu 32 Kohlenstoffatomen. Die Synthesemethode beruhte auf dem Ringschluss (Cyclisierung) von langkettigen Dinitrilen mittels organischen Lithium- oder Natriumamiden und der Anwendung von extrem hoher Verdünnung. Letzteres wurde als einfaches, aber notwendiges Mittel eingesetzt, um die Bildung von cyclisierten gegenüber geradkettigen polymeren Produkten zu fördern. In die Lehrbücher fand diese Methode als das „Ruggli-Zieglersche Verdünnungsprinzip“ Eingang. Erfolgreich verlief ein Ausflug in die Naturstoffchemie, denn über diese Methode konnte auch das Muscon als Razemat hergestellt werden. Karl Ziegler behielt anhaltendes Interesse an den Ringverbindungen und verfasste noch 1955 ein langes Kapitel „Methoden zur Herstellung und Umwandlung großer Ringsysteme“ für Houben-Weyl – Methoden der Organischen Chemie, dessen Neuauflage nach 1950 er auch als Mitherausgeber zusammen mit Eugen Müller, Otto Bayer und Hans Meerwein über viele Jahre begleitete.

Professoren und Dozenten des Heidelberger Chemischen und Physikalisch-Chemischen Instituts bei der Verabschiedung der Institutssekretärin Frau Weingärtner im Jahr 1930. Von links: Herr Dürr, Emil Braun, Rudolf Lemberg, Karl Freudenberg, Herr Knopf, Frau Weingärtner, Walter Hieber, Ernst Müller, Werner Kuhn, Robert Stollé, Frl. Ella Sczendzina (als Institutssekretärin später „Chinchilla“ genannt), Wilhelm Dirscherl, Karl Ziegler und Otto Th. Schmidt.

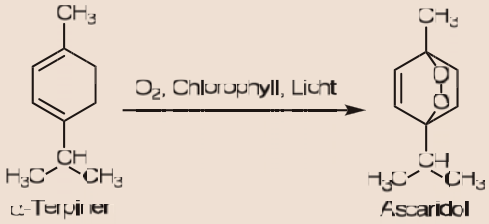
ORDENTLICHER PROFESSOR UND INSTITUSDIREKTOR IN HALLE

Die grundlegenden Arbeiten in verschiedenen Gebieten der Chemie fanden schon bald die Anerkennung der Fachkollegen. 1935 verlieh der damalige Verein deutscher Chemiker dem 37-jährigen Karl Ziegler die Liebig-Denkmünze „für Forschungen auf dem Gebiet der Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff und für hervorragend durchdachte und sicher ausgearbeitete Synthesen von vielgliedrigen Ringsystemen“. Nun konnte man ihn auch im Reichserziehungsministerium nicht mehr übergehen und er wurde, obwohl er und seine Frau keinen Hehl aus ihrer Ablehnung des Nationalsozialismus machten, 1936 an die Universität Halle an der Saale als ordentlicher Professor und Direktor des chemischen Instituts berufen. Der Lehrstuhl bot zunächst größere Forschungsmöglichkeiten, die der ausbrechende Krieg aber bald wieder einschränkte. Von den früheren Arbeitsgebieten wurden vor allem die Untersuchungen über Kohlenstoffradikale vorangetrieben, aber auch neue Themen in Angriff genommen. Mit dem *N*-Bromsuccinimid gelang es, ein Reagenz zur selektiven Bromierung von Olefinen in der Allyl-Position in die präparative Chemie einzuführen. Die Methode, in Lehrbüchern als Wohl-Ziegler-Bromierung bekannt, blieb bis heute ein wertvolles und nur schwer zu ersetzendes Werkzeug der Organischen Synthese. Erneute Ausflüge in die Naturstoffchemie führten gemeinsam mit Günter O.



Karl Ziegler (rechts) und Günther O. Schenk im Laboratorium des Hallenser Chemischen Instituts (um 1940).

Schenck zu erfolgreichen Synthesen des Cantharidins, des Giftes der spanischen Fliege, sowie des Pflanzenabwehrstoffs Ascaridol aus dem amerikanischen Wurmkraut. Die Darstellung des Ascaridols aus α-Terpinen wurde zum Lehrbuchbeispiel für eine Photooxidation unter Sensibilisierung mit Chlorophyll, das aus Spinat- oder Brennnesselblättern extrahiert wurde.



α-Terpinen Ascaridol

Diese Arbeiten dokumentieren Karl Zieglers weitgespannte Interessen in der Chemie, doch für seinen weiteren wissenschaftlichen Weg war es aber vermutlich von größerer Bedeutung, dass auch die Untersuchungen zur Polymerisation des Butadiens in Halle weiterliefen. In den in Heidelberg begonnen Arbeiten hatte sich gezeigt, dass die durch alkalimetallorganische Verbindungen ausgelöste Polymerisation von Butadien nicht zu einheitlich geradkettigen Polymerisaten führte. Denn nach dem Mechanismus der „stufenweise metallorganischen Synthese“ können geradkettige Polymerisate nur entstehen, wenn die aufeinanderfolgenden Additionen an Butadien einheitlich nach dem Prinzip der 1,4-Addition, d. h. Addition an das erste und vierte Kohlenstoffatom des Butadiens, ablaufen. Tatsächlich aber fanden regellos 1,4- und 1,2-Additionen statt, wodurch die Produkte uneinheitlich wurden und zunächst eher uninteressant schienen. In Halle untersuchte man dann systematisch, inwieweit sich das Verhältnis von 1,4- und 1,2-Addition durch die Versuchsparameter lenken ließ. Von allen Parametern erwies sich allein die Temperatur als ausschlaggebend, und bei tiefer Temperatur wurde die 1,2-, bei hoher Temperatur die 1,4-Addition bevorzugt. Diese gelenkte Polymerisation bot die Möglichkeit, die Struktur und damit die Eigenschaften der Polymerisate zu beeinflussen. Die Ergebnisse, über die Karl Ziegler von 1938 bis 1943 in zwei Übersichtsartikeln und einer Originalarbeit berichtete, dürften im nahegelegen Schkopau, wo 1937 die großtechnische Produktionsanlage von Synthesekautschuk aus Butadien und Natrium (Buna) angelaufen war, aber auch in Marl, wo 1938 die Chemischen Werke Hüls eigens für die Buna-Produktion gegründet wurden, auf große Aufmerksamkeit gestoßen sein. Insbesondere der Übersichtsartikel „Ueber Butadienpolymerisation und die Herstellung des künstlichen Kautschuks“ in der Chemiker-Zeitung vom 16. Februar 1938, auf den von der Redaktion in einem vorangestellten Leitartikel „Die Chemie im Dienste der nationalen Roh- und Werkstoffversorgung“ ausdrücklich hingewiesen wurde, sollte auch einer größeren Leserschaft bekannt geworden sein.

Im Frühjahr 1943 erhielt Karl Ziegler vom Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Generaldirektor Dr. Albert Vögler, das Angebot, als Nachfolger von Franz Fischer die Leitung des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr zu übernehmen.

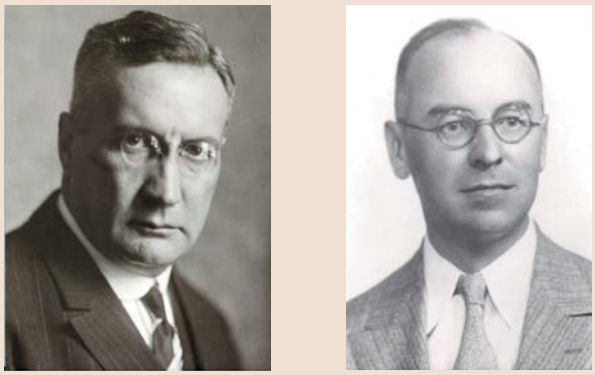
DAS KAISER-WILHELM-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG 1912 – 1943 UNTER DEM DIREKTOR FRANZ FISCHER

Das Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr wurde 1912 von der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Vertretern der rheinisch-westfälischen Industrie und der Stadt Mülheim an der Ruhr gegründet. Erst ein Jahr zuvor war es in Berlin zur Gründung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und ihrer beiden ersten Institute, des Instituts für Chemie sowie des Instituts für Physikalische Chemie und Elektrochemie, gekommen. Der Vorschlag für ein weiteres Institut, das mit Erforschung der Kohle recht praxisnahe Ziele verfolgen und daher in der Nähe der rheinisch-westfälischen Kohle- und Stahlindustrie angesiedelt werden sollte, kam von dem Nobelpreisträger für Chemie des Jahres 1902 Emil Fischer, dem damals führenden Organischen Chemiker an der Berliner Universität. Zum Direktor des neuen Instituts für Kohlenforschung wurde 1913 Franz Fischer (1877–1947) ernannt, der seit 1911 Inhaber des Lehrstuhls für Elektrochemie an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg war. Nach nur neunmonatiger Bauzeit wurde im Sommer 1914 der Forschungsbetrieb im nunmehr dritten Institut der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft aufgenommen.

Franz Fischer führte mit seinen Mitarbeitern grundlegende Forschungsarbeiten zur chemischen Konstitution von Kohlen, zur Entstehung von Kohlen sowie zur Kohleumwandlung in feste, flüssige und gasförmige Produkte durch. Mit seinem Namen verbunden sind bis heute u. a. die Druckextraktion von Kohlen mit Benzol bei 270 °C zur Abtrennung des Bitumenanteils, die Gewinnung von Schwelteer in der Fischer-Retorte und die sogenannte

Das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung im Jahr 1914 (Postkarte, Sammlung U.-B. Richter).

Lignintheorie, nach der hauptsächlich das biochemisch schwer abbaubare Lignin als die Muttersubstanz der Humuskohlen anzusehen ist. In Anbetracht heutiger Brennstoffzellentechnik, mit der bisher ausschließlich gasförmige Brennstoffe direkt in elektrische Energie umgewandelt werden, waren Fischers Versuche zur "elektrischen Verbrennung" von Kohle unter Stromerzeugung ihrer Zeit weit voraus. Weltbekannt wurden Franz Fischer und sein Abteilungsleiter Hans Tropsch durch die 1925 entdeckte und nach den Erfindern benannte Fischer-Tropsch-Synthese, ein Verfahren zur Herstellung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus den Gasen Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Hilfe von Katalysatoren. Verwendet werden Feststoffkatalysatoren, sogenannte heterogene Katalysatoren, auf der Basis von Kobalt, Eisen, Nickel oder Ruthenium. Die



Franz Fischer (um 1925, links) und Hans Tropsch.

Produkte bestehen hauptsächlich aus flüssigen Alkanen (Paraffinen $C_5 – C_{23}$), wachsartigen und festen Paraffinen ($>C_{23}$), die auch Olefine und Alkohole, aber keine Aromaten enthalten. Als Nebenprodukte werden Wasser sowie kleinere Mengen an Gas ($C_1 – C_4$) und wasserlösliche Verbindungen wie niedermolekulare Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren erhalten. Die benötigte Mischung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, das sogenannte Synthesegas, wird zuvor aus Kohle oder Koks durch Umsetzung mit Wasserdampf und Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb 900 °C in der sogenannten Kohlevergasung erzeugt. Neben der von Friedrich Bergius 1913 gefundenen Kohlehydrierung, der direkten katalytischen Umsetzung von Kohle mit Wasserstoff unter hohem Druck bei Temperaturen von 450 bis 500 °C zu Kohleöl, stellt die zweistufige Reaktionsfolge aus Kohlevergasung und Fischer-Tropsch-Synthese den zweiten wichtigen Weg zur Umwandlung des festen Brennstoffs Kohle in flüssige Treibstoffe wie Dieselkraftstoff und Benzin dar.

Zur Verwertung der angemeldeten Patente hat Franz Fischer 1925 im Institut die Studien- und Verwertungsgesellschaft mbH gegründet. Mit Mitteln dieser Gesellschaft wurde 1926 auf dem Institutsgelände eine Versuchsanlage errichtet, um die industrielle Nutzung der Fischer-Tropsch-Synthese vorzubereiten. Das Gebäude für den Hörsaal mit 280 Sitzplätzen konnte 1929 gebaut werden. Die Umsetzung der Fischer-Tropsch-Synthese in den Industriemaßstab erfolgte dann ab Mitte der 1930-er Jahre in Oberhausen bei der Ruhrchemie als Generallizenznehmer. Anfang der 1940-er Jahre wurden nach dem Mülheimer Verfahren in neun deutschen Produktionsanlagen bereits insgesamt etwa 600 000 Tonnen flüssige Kohlenwasserstoffe pro Jahr hergestellt. In Lizenz der Ruhrchemie waren weitere vier Anlagen in Japan sowie je ein Werk in Frankreich und in der Mandschurei in Betrieb. Doch nach dem zweiten Weltkrieg ließ die Konkurrenz des Erdöls in den 1950-er Jahren das Synthesebenzin auf Kohlebasis unrentabel werden. Nur die Republik Südafrika hat aus politischen Gründen nach 1950 in Sasolburg neue Produktionsanlagen zur Fischer-Tropsch-Synthese errichtet. Gegenwärtig produzieren die zwei großtechnischen Anlagen von Sasol Synfuels jährlich aus 45 Millionen Tonnen Kohle etwa 6,6 Millionen Tonnen Dieselkraftstoff und Benzin, womit etwa 28% des südafrikanischen Bedarfs gedeckt werden. Synthesegas kann aber auch aus Erdgas – und deutlich kostengünstiger als aus Kohle – durch Reforming mit Wasserdampf und Sauerstoff oder partieller Oxidation mit reinem Sauerstoff erzeugt werden. Seit 1993 betreiben Shell in Malaysia und PetroSa in Südafrika industrielle Fischer-Tropsch-Synthesewerke, in denen aus Erdgas hergestelltes Synthesegas zur Produktion von flüssigen Kraftstoffen eingesetzt wird (Gas-To-Liquid-Prozess). Die GTL-Anlage in Malaysia produziert jährlich 0,6 Millionen Tonnen flüssige Treibstoffe, was der Gesamtkapazität der neun deutschen Fischer-Tropsch-Werke vor 65 Jahren entspricht, und die Produktion von PetroSa in Südafrika erreicht 1,96 Millionen Tonnen pro Jahr. 2007 nahmen Sasol und Qatar Petroleum in Katar am Persischen Golf ein drittes GTL-Werk mit einer geplanten Produktion von 1,4 Millionen Tonnen synthetischem Kraftstoff pro Jahr in Betrieb. Am gleichen Standort errichten zurzeit Shell und Qatar Petroleum eine noch größere GTL-Anlage, die ab 2009/2010 jährlich 5,6 Millionen Tonnen flüssige Fischer-Tropsch-Produkte produzieren soll. Auch in Nigeria baut Sasol bei Escravos im Nigerdelta ein GTL-Werk mit der gleichen Technologie und Kapazität wie in Katar, und weltweit

Das Hörsaalgebäude an der Nordseite des Instituts im Jahr 1929 (Postkarte, Sammlung U.-B. Richter).

sind weitere Fischer-Tropsch-Synthesewerke in Planung. 80 Jahre nach ihrer Entdeckung erfährt die Fischer-Tropsch-Synthese eine unglaubliche Renaissance.

Das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung finanzierte sich hauptsächlich durch Beiträge der rheinisch-westfälischen Montanindustrie und seit 1935 durch Einnahmen aus der Lizenzierung der Fischer-Tropsch-Synthese. Auf Initiative von Franz Fischer wurde das Institut 1939 in eine selbständige rechtsfähige Stiftung umgewandelt. Dieser Rechtsstatus, den das Institut bis heute besitzt, verschaffte dem Institut größeren Handlungsspielraum gegenüber der rheinisch-westfälischen Montanindustrie und der Generalverwaltung der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Als Stiftungszweck wurde die Förderung der wissenschaftlichen Erforschung der Kohle "zu gemeinem Nutzen" bestimmt.

Der damalige Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Max Planck (Mitte), lässt sich bei seinem Institutsbesuch am 5. 6. 1934 von Franz Fischer (rechts) und dessen Mitarbeiter Otto Roelen die unterschiedlichen Produkte aus der Fischer-Tropsch-Synthese zeigen.

Ab Frühjahr 1942 suchte der inzwischen 65-jährige Franz Fischer aus gesundheitlichen Gründen mehrfach um seine Versetzung in den Ruhestand nach und schlug als Kandidaten für seine Nachfolge seine beiden Abteilungsvorsteher Herbert Koch (1904-1967) und Helmut Pichler (1904-1974) vor. Vorsitzender im Verwaltungsrat des Instituts war seit 1935 Hermann Kellermann, Direktor der Gutehoffnungshütte Oberhausen AG und Aufsichtratsvorsitzender des Rheinisch-Westfälischen Kohlesyndikats. Sowohl Kellermann als auch der Präsident der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft, Dr. Albert Vögler, zugleich Aufsichtsratvorsitzender der Vereinigten Stahlwerke AG und Mitglied des Verwaltungsrats des Mülheimer Instituts, waren der Ansicht, dass keiner der beiden Abteilungsleiter für die Fischer-Nachfolge in Frage käme. In einem Gespräch mit Kellermann im Oktober 1942 betonte Albert Vögler, „dass es nicht unbedingt notwendig sei, einen Mann aus der Kohlechemie zu nehmen, sondern dass es vielleicht ganz ratsam wäre, einen hochbegabten ideal denkenden chemischen Wissenschaftler, der der Kohlechemie ganz fremd gegenüberstehe, in Aussicht zu nehmen, der ohne Scheuklappen an die Dinge herangehe und vielleicht mit neuen Ideen komme.“ Die Suche nach geeigneten Kandidaten ging dann hauptsächlich von Albert Vögler aus, der zunächst Informationen und Stellungnahmen von Otto Hahn, Richard Kuhn, Heinrich Wieland und anderen einholte. Als Kandidaten ins Gespräch gebracht wurden insbesondere der Physikochemiker Klaus Clusius sowie die drei Organiker Rudolf Criegee, Georg Wittig und Karl Ziegler. Eine Berufung von Clusius wurde vom Reichserziehungsministerium abgelehnt, vermutlich weil man ihn wegen seiner für das Uran-Projekt wichtigen Arbeiten zur Isotopentrennung auf seinem Lehrstuhl in München belassen wollte. Da Criegee zum Kriegsdienst an der Ostfront eingezogen war, konzentrierte sich der Prozess der Kandidatenfindung schließlich auf Karl Ziegler. Nachdem auch das Reichserziehungsministerium keine Einwände gegen die Berufung hatte, unterbreitete Albert Vögler im Februar 1943, wie schon erwähnt, Karl Ziegler das Angebot, die Leitung des Kohlenforschungsinstituts in Mülheim zu übernehmen.

Karl Zieglers erste Reaktion war zunächst eher negativ, denn ihn störte die Zweckbindung der Forschung, die sich im Namen des ihm angebotenen Instituts ausdrückte und auch in der Satzung der Stiftung festgelegt war. In den weiteren Verhandlungen fand er aber bei dem Präsidenten der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und bei dem Vorsitzenden des Verwaltungsrats des Kohlenforschungsinstituts großes Verständnis für die Grundbedingung, von der er seinen Wechsel nach Mülheim abhängig machte: „Ich müsse“, so erklärte er, „völlige Freiheit der Betätigung im Gesamtgebiet der Chemie der Kohlenstoffverbindungen (‚organische‘ Chemie) haben, ohne Rücksicht darauf, ob meine Arbeiten etwa unmittelbar einen Zusammenhang mit der Kohle erkennen lassen würden oder nicht.“ Dies wurde akzeptiert, und der Verwaltungsrat des Kohlenforschungsinstituts wählte am 16. April 1943 Karl Ziegler zum neuen Institutsdirektor. Gleichzeitig liefen aber Bemühungen, ihn an der Universität Halle zu halten, die von dem Präsidenten der Deutschen Akademie der Naturforscher Leopoldina in Halle Emil Abderhalden und dem Göttinger Chemie-Nobelpreisträger Adolf Windaus unterstützt wurden. Das Reichserziehungsministerium ging hierauf nicht ein, sondern beurlaubte Karl Ziegler von seinen Verpflichtungen in Halle zur kommissarischen Wahrnehmung der Dienstgeschäfte des Direktors und Professors des Instituts in Mülheim mit Wirkung zum 1. Oktober 1943 für die Dauer eines Jahres. In den weiteren Vertragsverhandlungen mit der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und dem Reichsministerium handelte Karl Ziegler schließlich aus, dass er sowohl das Hallenser als auch das Mülheimer Institut für die Übergangszeit von einem Jahr gleichzeitig leitete. Als der Luftkrieg in den westdeutschen Städten zunahm, ließ sich Karl Ziegler die Doppelfunktion bis Kriegsende verlängern, um „bei Totalschaden eine funktionsfähige Arbeitsstelle zu behalten“. Der Schwerpunkt seiner wissenschaftlichen Arbeit und der Wohnsitz der Familie blieben in Halle, er selbst pendelte zwischen Halle und Mülheim hin und her. Kurz nach Kriegsende wurde die Familie Ziegler zusammen mit Mitarbeitern Ende Juni 1945 von den Amerikanern bei ihrem Rückzug aus Halle in ihre Besatzungszone nach Westen zwangsevakuiert und nach Mülheim gebracht.

Die Vorgänge der Jahre 1942/43 bei der Berufung Karl Zieglers zum Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung hat der Historiker Manfred Rasch eingehend untersucht. Aufgrund der Quellen zieht Rasch die Schlussfolgerung, dass das NS-Erziehungsministerium

den politisch unangepassten Karl Ziegler als Forscher in Deutschland halten, aber seinen Einfluss auf Studenten durch eine Berufung an ein außeruniversitäres Forschungsinstitut beschränken wollte.

Nach seiner Emeritierung zog Franz Fischer 1943 nach München um, wo sein Haus bei einem Luftangriff im Sommer 1944 völlig zerstört wurde und danach das Gleiche noch einmal mit seiner zweiten Wohnung geschah. Dem Institut in Mülheim blieb er als Mitglied des Verwaltungsrats und als auswärtiges wissenschaftliches Mitglied verbunden. Er verstarb am 1. Dezember 1947 im Alter von 70 Jahren in München, doch seine Ruhestätte fand er auf dem Hauptfriedhof in Mülheim an der Ruhr. Die Stadt Mülheim nannte 1959 eine Straße in Institutsnähe nach Franz Fischer.

DIREKTOR DES INSTITUTS FÜR KOHLENFORSCHUNG IN MÜLHEIM AN DER RUHR 1943 – 1969

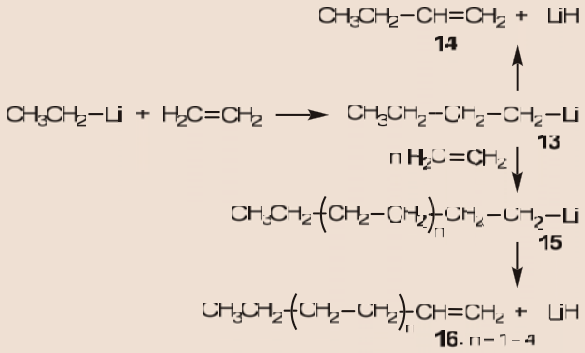
Bei dem Luftangriff in der Nacht vom 22. auf den 23. Juni 1943 fiel die Innenstadt von Mülheim zu 64 Prozent in Trümmer, doch das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung blieb unversehrt. Seine finanzielle Grundlage war allerdings bei Kriegsende aufgebraucht, das Vermögen aus den Patenten der Fischer-Tropsch-Synthese verloren und die auf den Patenten aufgebaute Industrie bis auf kleine Reste zerstört und dazu mit Verboten belegt. Nachdem im Februar 1948 in Göttingen die Max-Planck-Gesellschaft als Nachfolgeorganisation der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft entstanden war, gelang es, die finanzielle Grundlage des Instituts – unter zunächst paritätischer Beteiligung des Kohlenbergbaus und der Max-Planck-Gesellschaft – wieder zu sichern. 1949 erfolgte dann auch die offizielle Umbenennung in Max-Planck-Institut für Kohlenforschung.

Das Ehepaar Maria und Karl Ziegler vor dem Haupteingang des Mülheimer Instituts für Kohlenforschung am Kaiser-Wilhelm-Platz 1 (vermutlich März 1948).

Die Arbeiten zur Fischer-Tropsch-Synthese wurden anfangs noch von Fischers Abteilungsvorstehern Herbert Koch und Helmut Pichler fortgeführt. Pichler wechselte 1946 zu Hydrocarbon Research, USA, wurde 1948 zum auswärtigen Wissenschaftlichen Mitglied des Instituts in Mülheim an der Ruhr ernannt und nahm 1956 die Berufung als Professor für chemische Technologie und Direktor des Engler-Bunte-Instituts an der Technischen Hochschule Karlsruhe an. Die Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffsynthese in der Abteilung von Herbert Koch, der 1947 zum Wissenschaftlichen Mitglied der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft berufen wurde, liefen um 1950 aus. Seine weiteren Arbeiten im Mülheimer Institut über die Reaktionen des Kohlenmonoxids führten 1952 zu einer neuen Synthese von Carbonsäuren durch Anlagerung von Kohlenmonoxid und Wasser an Olefine, die als Koch-Haafsche Carbonsäure-Synthese in die Literatur einging und technische Anwendung fand.

Ein Programm habe er bei seinem Amtsantritt 1943 überhaupt nicht gehabt, und die Frage nach einem solchen hätte ihm Verlegenheit bereitet, bekannte Karl Ziegler 1954 freimütig in einem Beitrag zum 65. Geburtstag des langjährigen Generalsekretärs der Kaiser-Wilhelm- bzw. Max-Planck-Gesellschaft, Dr. Ernst Telschow. Zu Anfang standen Karl Ziegler persönlich nur wenige Mitarbeiter zur Verfügung, denn im Institut liefen noch die Arbeiten zur Fischer-Tropsch-Synthese. In dieser Situation griff er wieder die Frage nach der Destillierbarkeit von Alkyllithiumverbindungen auf, ein Thema, das ihn zuletzt 1936 in Heidelberg kurz vor dem Wechsel nach Halle beschäftigt hatte. Wilhelm Schlenk hatte 1917 das Ethyllithium als einen in Kohlenwasserstoffen löslichen, kristallinen, farblosen Stoff beschrieben und beiläufig erwähnt, dass bei der Bestimmung des Schmelzpunktes in den üblichen Kapillarröhrchen das Ethyllithium teilweise sublimiere. Nachdem mit der in Heidelberg gefundenen Umsetzung von Alkylchloriden mit Lithiummetall größere Mengen Alkyllithiumverbindungen leicht verfügbar waren, sollte zur Vervollständigung der Kenntnisse ganz allgemein geprüft werden, ob sich Alkyllithiumverbindungen unter geeigneten Bedingungen destillieren lassen. Da man von Natrium- und Kaliumalkylen damals wusste, dass ihre Metall–Kohlenstoff-Bindung offenbar rein ionischer Natur ist und sie daher als Salze anzusehen sind, die sich nicht destillieren lassen, schien die Frage der Destillierbarkeit von Lithiumalkylen von einigem Interesse. Die wenigen Versuche, die hierzu noch in Heidelberg durchgeführt wurden, hatten kein klares Ergebnis gezeigt. Die Wiederaufnahme der Versuche in Mülheim zeigte dann, dass sich Alkyllithiumverbindungen, sofern ihr Molekulargewicht nicht zu hoch ist, unter extrem hohem Vakuum und bei sehr kurzem Destillationsweg unzersetzt destillieren lassen. Aber wiederum viel wichtiger als das, wonach man eigentlich gesucht und in diesem Fall auch gefunden hatte, wurden die beobachteten Nebenreaktionen. Denn es wurde festgestellt, dass sich Alkyllithiumverbindungen oberhalb etwa 100 °C in Lithiumhydrid und Olefine zu spalten beginnen, z. B. Ethyllithium in Lithiumhydrid und Ethylen:

Das war an sich nicht sehr aufregend, denn für Ethylnatrium hatten dies amerikanische Autoren schon einige Jahre zuvor berichtet, und Karl Ziegler hatte selbst schon in Heidelberg die Abspaltung von Lithiumhydrid aus bestimmten organischen Lithiumverbindungen beobachtet. Aber überraschend war, dass bei der Zersetzung von Ethyllithium neben Ethylen auch etwas 1-Buten (**14**) gefunden wurde. Es hatte also ein Aufbau stattgefunden, d. h. Ethyllithium hatte sich an Ethylen zu Butyllithium (**13**) addiert, das anschließend zu Lithiumhydrid und 1-Buten (**14**) gespalten wird:



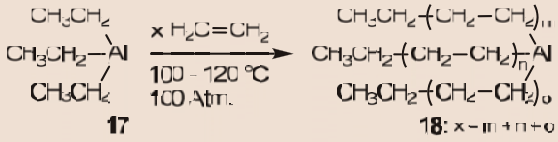
In folgenden Versuchen konnte dann gezeigt werden, dass beim gemeinsamen Erhitzen von Lithiumalkylen und überschüssigem Ethylen unter Druck eine stufenweise Synthese zwischen Lithiumalkylen und Ethylen möglich ist und höhere Lithiumalkyle (**15**) entstehen, die dann in der Hitze zu Lithiumhydrid und α-Olefine (**16**) zerfallen. Wenn nun der Zerfall von Ethyllithium gemäß der Reaktionsgleichung (1) reversibel sei und sich Lithiumhydrid ebenso wie Lithiumalkyle an Ethylen addieren könne (gestrichelter Pfeil), dann, so Karl Zieglers Schlussfolgerung, müsste man unter geeigneten Reaktionsbedingen Ethylen mit Lithiumhydrid als Katalysator zu höheren α-Olefinen polymerisieren können:

Denn das durch Zerfall der Lithiumalkyle (**15**) entstehende Lithiumhydrid würde dann mit Ethylen immer wieder neues Ethyllithium erzeugen, das die anschließende stufenweise Synthese zu den höheren Lithiumalkylen (**15**) einzugehen vermag. Aber alle Versuche, die Addition von Lithiumhydrid an Ethylen zu verwirklichen, waren ohne Erfolg, offenbar aufgrund der völligen Unlöslichkeit des Lithiumhydrids. Als im Frühjahr 1949 die Arbeiten in einer Sackgasse zu enden drohten, wurde man auf das von Irving Schlesinger in den USA während des Krieges entdeckte, aber erst 1947 veröffentlichte lösliche Lithiumalumiumhydrid ($LiAlH_4$) aufmerksam. In einem letzten – man kann wohl sagen verzweifelten – Versuch erhitzte Karl Zieglers langjähriger Mitarbeiter Hans-Georg Gellert Ethylen unter einem Druck von 100 Atm. mit einer Lösung von $LiAlH_4$ in Ether auf 180–200 °C. Der Druck nahm rasch ab, und das Reaktionsprodukt bestand aus einer Mischung fast reiner α-Olefine (C_4 – C_{12}). Die erhoffte katalytische Reaktion, die man mit Lithiumhydrid vergeblich gesucht hatte, war mit Lithiumaluminiumhydrid gefunden worden. Es stellte sich dann schnell heraus, dass der eigentliche Katalysator nicht $LiAlH_4$, sondern Lithiumaluminiumtetraethyl ($LiAl[CH_2CH_3]_4$) ist, das schon bei 120 °C aus $LiAlH_4$ und Ethylen gebildet wird.

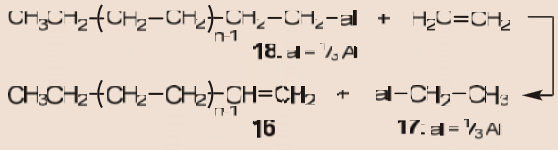
Karl Ziegler und sein Mitarbeiter Hans-Georg Gellert beim Experimentieren im Hörsaal des Mülheimer Instituts (vermutlich um 1948).

Aufgrund der vorangegangen Erfahrungen mit den Reaktionen zwischen Lithiumalkylen und Ethylen lag es nahe anzunehmen, dass die neue Polymerisationskatalyse am Lithium-Teil der Lithiumaluminiumverbindungen ablaufe und der Aluminium-Teil nur für die Löslichkeit zuständig sei. Bald fand man jedoch heraus, dass sich Aluminiumhydrid (AlH_3) ebenfalls an Ethylen addiert und das zunächst gebildete Aluminiumtriethyl (**17**) seinerseits die stufenweise Addition an Ethylen, jetzt „Wachstums-“ oder „Aufbaureaktion“ genannt, noch viel effizienter eingehen kann. Die Kausalkette aus dem Wechselspiel von Beobachtung, Schlussfolgerung und neuem Experiment hatte Karl Ziegler den Weg von den Lithiumalkylen über die Brücke des Lithiumaluminiumhydrids zu den Aluminiumalkylen gewiesen. Was man sich von den Verbindungen des seltenen und daher teuren Lithium erhofft hatte, mit diesen aber nur ansatzweise oder schlecht umsetzen konnte, ließ sich plötzlich mit dem weitverbreiteten und preiswerten Aluminium in vollendeter Weise verwirklichen und bis zu technischen Anwendungen weiterentwickeln.

Die „Aufbaureaktion“ von Aluminiumtriethyl (**17**) mit Ethylen unter Druck bei 100 °C führte zu höheren Aluminiumtrialkylen (**18**), deren Alkylgruppen im Extremfall aus der stufenweise Addition von bis zu 100 Ethylenmolekülen hervorgegangen sind:

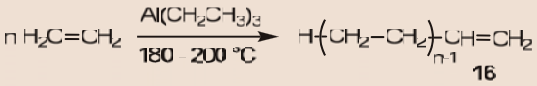


Für die Herstellung von „echtem“ Polyethylen müssen allerdings 1000 und mehr Ethylenmoleküle zu einer Kette verknüpft werden. Dies ließ sich jedoch mit der Aufbaureaktion nicht verwirklichen, da sich herausstellte, dass Ethylen selbst den Abbruch des Kettenwachstums auslösen kann. Denn in der sogenannten „Verdrängungsreaktion“ werden längere Alkylgruppen der Aluminiumalkyle (**18**) als α-Olefine (**16**) abgespalten und durch Ethylgruppen ersetzt. Mechanistisch kann diese Kettenübertragung direkt einstufig über einen zyklischen Übergangszustand in Analogie zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen mit Aluminiumtriethyl (**17**) nach Hans Meerwein ablaufen oder aber zweistufig über die Eliminierung von Dialkylaluminiumhydrid R_2Al-H, dessen anschließende Addition an Ethylen zur Aluminiumethyl-Verbindung (**17**) führt:

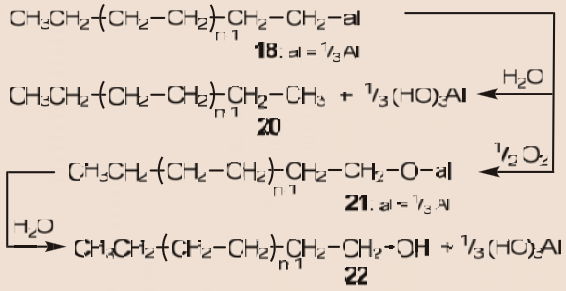


Da mit steigender Temperatur die Verdrängungsreaktion stark beschleunigt wird, kommt man bei 180 bis 200 °C

zu einer katalytischen Reaktion, in der α-Olefine (**16**) aus Ethylen mit Aluminiumtriethyl als Katalysator gebildet werden. Durch Wahl von Ethylendruck, Temperatur und Reaktionszeit lässt sich das Verhältnis von Wachstums- und Verdrängungsreaktion und damit die Produktverteilung einstellen. Für die Synthese von längeren α-Olefinen (**16**) ist allerdings ein zweistufiges Verfahren mit Trennung von Wachstums- und Verdrängungsreaktion vorzuziehen.



Aus den Aluminiumtrialkylen (**18**), die in der Aufbaureaktion von Aluminiumtriethyl (**17**) und Ethylen erhalten wurden, ließen sich durch Hydrolyse Gemische der Alkane bzw. Paraffine (**20**) mit gerader Kohlenstoffzahl – und selbstverständlich auch solche mit ungerader Kohlenstoffzahl, wenn man von Aluminiumtrimethyl oder Aluminiumtripropyl ausging – bis zu Molekülgrößen von Weich- und Hartparaffinen herstellen. Ein Polyethylen schien allerdings auf diesem Weg unerreichbar zu sein. Mit einem genialen Einfall gelang es Karl Ziegler dann doch, die Aufbaureaktion in ganz anderer Richtung zu einem technischen Prozess zu entwickeln. Die Oxidation mit Luft überführt die Aluminiumalkyle (**18**) in Aluminiumalkoholate (**21**), bei deren Hydrolyse Aluminiumhydroxid und primäre Alkohole (**22**) entstehen:

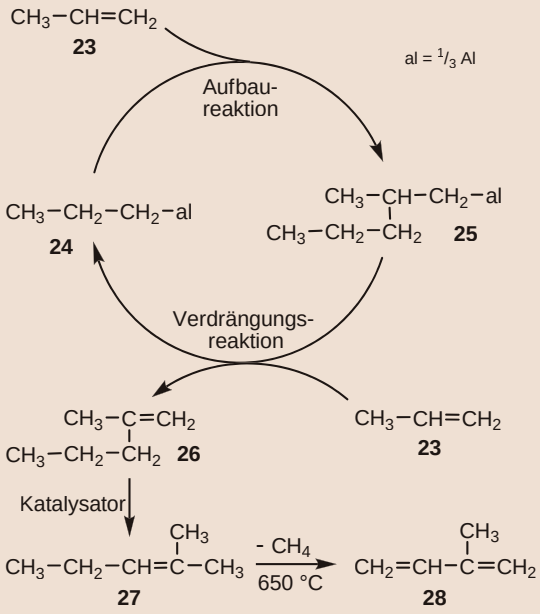


Die synthetischen Fettalkohole (**22**) mit unverzweigten Ketten aus 12 bis16 Kohlenstoffatomen sind ideale Ausgangsstoffe für biologisch abbaubare Waschmittel. Erste Lizenzen wurden vergeben und ab 1962 gingen weltweit großtechnische Anlagen auf Basis des Ziegler-Alkohol-Verfahrens in Betrieb (Alfol-Verfahren: Conoco, USA, 1962; Condea Chemie, Brunsbüttel, 1964; Anlage in Ufa, Russland, 1981; Anlage in Yiling, China, 1998; – Epal-Verfahren: Ethyl Corporation/Amoco, USA, 1964). Zum 70. Geburtstag von Karl Ziegler im Jahr 1968 erreichte die weltweite Produktion etwa 150 000 Jahrestonnen. Das als Koppelprodukt anfallende Aluminiumhydroxid findet vielfältige Anwendungen, z. B. zur Herstellung von Aluminiumoxid (Tonerde) für Katalysatoren, Keramiken, Chromatographie- und Adsorptionsmaterialien wie z. B. Katzenstreu. Das Ziegler-Alkohol-Verfahren hat wesentlich dazu beigetragen, dass die riesigen Schaumberge, die in den 1950/1960-er Jahren unsere Flüsse und Seen infolge der damals verwendeten Waschmittel mit verzweigten Alkylketten belasteten, verschwunden sind.

Die Aufbaureaktion von Aluminiumtrialkylen mit α-Olefinen verläuft viel langsamer als mit Ethylen und bleibt schon nach einem Additionsschritt stehen, da hierbei verzweigte Alkylgruppen entstehen und aufgrund des

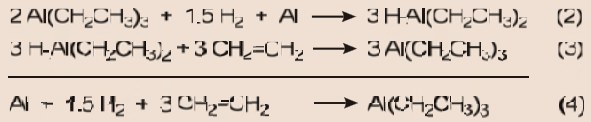
Schaumberge auf der Ruhr bei Duisburg, 1964 (Foto dpa Picture-Alliance GmbH, Frankfurt/M.).

zusätzlichen Alkylsubstituenten am β-Kohlenstoffatom einen weiteren Additionsschritt erschweren. Andererseits wird die Verdrängungsreaktion durch die Verzweigung begünstigt, so dass α-Olefine katalytisch mit Aluminiumtrialkylen bei 200 °C dimerisiert werden. Die Umsetzung von Propylen (Propen **23**) mit Aluminiumtripropyl (**24**) bei 200°C und einem Druck von 200 bar liefert nahezu quantitativ 2-Methyl-1-penten (**26**), indem durch Addition zunächst die verzweigte Aluminiumalkyl-Verbindung (**25**) und anschließend in der Verdrängungsreaktion mit weiterem Propylen (**23**) das dimere Produkt (**26**) zusammen mit neuem Aluminiumtripropyl (**24**) gebildet werden. Auch dieses Ziegler-Verfahren fand ab 1963 großtechnische Anwendung im Goodyear-Scientific-Design-Prozess zur Herstellung von 50 000 Jahrestonnen Isopren, dem Monomeren des Kautschuks. Nach katalytischer Isomerisierung von 2-Methyl-1-penten (**26**) zu 2-Methyl-2-penten (**27**) wird Isopren (**28**) durch Abspaltung von Methan im Crackofen erhalten.



Für eine industrielle Nutzung aluminiumorganischer Verfahren musste allerdings eine effiziente und kostengünstige Herstellung für Aluminiumalkyle verfügbar sein. Mit der 1954 entdeckten Direktsynthese aus Aluminium, Ethylen bzw. anderen α-Olefinen und Wasserstoff gemäß

Reaktionsgleichung (4) gelang es Karl Ziegler und seinen Mitarbeitern, hierfür die einfachste und eleganteste Lösung zu finden. Verfahren wie diese Direktsynthese, bei denen keine zu entsorgende Nebenprodukte anfallen, sind heute sehr gesucht und werden als „atomökonomisch“ und „ökologisch sauber“ besonders herausgestellt. Im Falle des Aluminiumtriethyls (**17**) muss die Synthese zweistufig über Diethylaluminiumhydrid gemäß den Reaktionsgleichungen (2) und (3) geführt werden, da sonst die Aufbaureaktion schon während des Herstellungsprozesses einsetzt. Heute werden Aluminiumtrialkyle und Dialkylaluminiumhydride in Mengen von etwa 40 000 Jahrestonnen industriell durch Direktsynthese hergestellt.

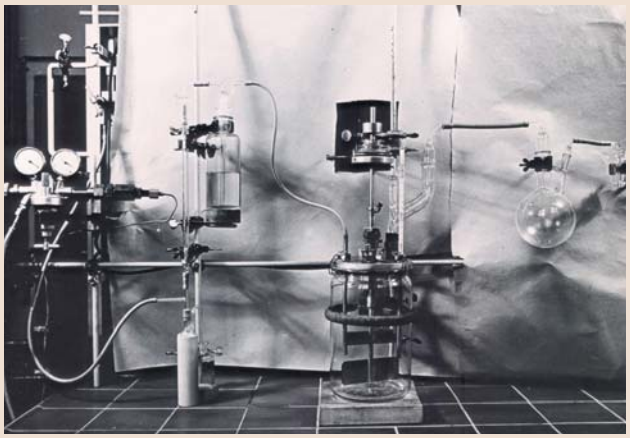


Entdeckung des Mülheimer Normaldruck-Polyethylen-Verfahrens

Dutzende Male hatte man über Jahre die Aufbaureaktion von Aluminiumtriethyl (**17**) mit Ethylen unter einem Druck von etwa 100 bar bei 100 °C durchgeführt und mit dem Aufbau zu Aluminiumbutyl, -hexyl, -octyl und den weiteren höheren Aluminiumalkylen (**18**) immer das gleiche Ergebnis erhalten. Da machte Anfang des Jahres 1953 der Doktorand Erhard Holzkamp bei einer Wiederholung des Versuches eine völlig unerwartete Beobachtung. Anstelle von höheren Aluminiumalkylen (**18**) erhielt er quantitativ 1-Buten (**14**) neben unverändertem Aluminiumtriethyl (**17**). Unter den gewohnten Bedingungen der Aufbaureaktion hatte Aluminiumtriethyl plötzlich als reiner Dimerisationskatalysator für Ethylen gewirkt. Als Ursache wurde ein bisher unbekannter Spurenkatalysator vermutet, der in das Experiment hineingeraten war und die Verdrängungsreaktion ungemein beschleunigt hatte. Karl Ziegler setzte eine intensive Suche nach der Ursache in Gang, die schließlich nach einigen Wochen zu einer winzigen Spur von kolloidalem Nickel führte. Der Autoklav war zuvor für Hydrierreaktionen eingesetzt worden und in Haarrissen war etwas Nickel zurückgeblieben. Beim Reinigen mit Salpetersäure und anschließend einem phosphathaltigen Waschmittel hatte sich etwas schwer lösliches Nickelphosphat gebildet, das dann durch Aluminiumtriethyl reduziert wurde.

Auf den weiteren Fortgang der Arbeiten hatte die Aufklärung des „Nickeleffektes“ zwei unmittelbare Auswirkungen. Durch absichtliche Zugabe von Nickel konnte die Verdrängungsreaktion jetzt sehr viel wirksamer und gezielter beschleunigt werden als durch Temperaturerhöhung, was umgehend in den schon im Institut laufenden Arbeiten zur Herstellung von 1-Buten und höheren α-Olefinen (**16**) aus Ethylen ausgenutzt wurde. Zum anderen war es für Karl Zieglers Forschungsweise charakteristisch, dass auf die Beobachtung eines derartigen Effektes winziger Nickelspuren eine systematische Untersuchung der Wirkung anderer Schwermetalle folgte. Erste Versuche von Erhard Holzkamp im Mai 1953 mit Chromverbindungen führten zunächst noch zu etwas widersprüchlichen Ergebnissen. Mit der systematischen Durchmusterung der Schwermetalle wurde dann nach den Sommerferien der neue Diplomand Heinz Breil betraut. Außer Nickel zeigten nur noch Kobalt und Platin einen wirklich beachtenswerten Beschleunigungseffekt auf die Verdrängungsreaktion, während Eisen und die übrigen Metalle der 8. Gruppe sowie Kupfer, Silber und Gold sich als praktisch wirkungslos erwiesen.

Am 26. Oktober 1953 unternahm Heinz Breil den Versuch zur Aufbaureaktion von Aluminiumtriethyl (**17**) mit Ethylen unter Zusatz einer Zirkoniumverbindung (Zirkoniumacetylacetonat), der in der Folge eine Revolution in der Kunststoffchemie auslöste. Die Reaktion bei den üblichen Bedingungen (100 °C und 100 bar) nahm einen völlig anderen Verlauf, und der Autoklav enthielt eine feste weiße Masse von Polyethylen, das sich zu Folien verpressen ließ. In folgenden Versuchen zeigte sich, dass Ähnliches mit Kombinationen von Aluminiumalkylen und Dialkylaluminiumchloriden mit Verbindungen aller Übergangsmetalle der 4., 5. und 6. Gruppe sowie des Thoriums und Urans möglich ist und unter bestimmten Bedingungen Polymerisationskatalysatoren auch mit weiteren Übergangsmetallen einschließlich Eisen hergestellt werden können. Die wirksamsten Katalysatoren waren mit Titanverbindungen zu erhalten. Angesichts der möglichen Tragweite der Entdeckung konnte die Arbeit nicht allein in einer einzigen Diplomarbeit weitergeführt werden. Die Arbeit wurde so geteilt, dass Heinz Breil die mehr wissenschaftliche Seite weiterverfolgte, während Heinz Martin als promovierter Assistent die Bearbeitung der mehr technisch orientierten Fragen übernahm. Ihm gelang es dann, mithilfe der Katalysatorvariante Diethylaluminiumchlorid ($[CH_3CH_2]_2AlCl$) und Titantetrachlorid ($TiCl_4$), die Polymerisation des Ethylens bei Normaldruck und Raumtemperatur durchzuführen. Ein Fünfliter-Weckglas aus den Beständen von Karl Zieglers Frau Maria wurde zum Reaktionsgefäß umfunktioniert, in das Ethylen-Gas zu einer gerührten Suspension des Katalysators in zwei Liter eines geeigneten Lösungsmittels, z. B. eines Petroleumöls, eingeleitet wurde. Sofort stieg die Temperatur an und schon nach wenigen Minuten konnte man die gebildeten Flocken von Polyethylen sehen. Mit kalten Luftströmen wurde das Weckglas gekühlt, um die Temperatur bei etwa 70 °C zu halten. Innerhalb von etwa 1,5 Stunden wurden etwa 400 Liter Ethylen-Gas aufgenommen und polymerisiert, wobei das Reaktionsgemisch immer dicker wurde und schließlich nicht mehr zu rühren war. Die breiige Suspension war je nach dem eingesetzten Katalysator zu-



Apparatur zur Polymerisation von Ethylen: Ein Fünfliter-Einmachglas aus den Beständen von Karl Zieglers Frau dient als Reaktionsgefäß.

nächst noch grau bis braun gefärbt, wurde aber nach Zutritt von Luft schneeweiß. Zweckmäßigerweise behandelte man sie mit einem wasserfreien Alkohol, wodurch praktisch alle Katalysatorreste als lösliche Verbindungen entfernt und etwa 400 g getrocknetes Polyethylen aus einem solchen Versuch isoliert werden konnten.

Die „Ziegler-Polymerisation“ im Laborversuch: Das Weckglas ist mit schneeweißem Polyethylen gefüllt.

Das geschilderte Experiment zur Normaldruckpolymerisation von Ethylen in einem Weckglas war eine Sensation und erregte, wenn es in der Folgezeit Institutsbesuchern und Lizenznehmern vorgeführt wurde, immer wieder Erstaunen. Denn zuvor konnte Ethylen nur bei 200 – 300 °C und einem Druck von 1500 – 3000 bar in Gegenwart von etwas Sauerstoff oder Radikale bildenden Verbindungen nach einem 1933 bei ICI in England gefundenen Verfahren polymerisiert werden. Unter den drastischen Bedingungen der radikalischen Polymerisation kommt es aber zu Radikalübertragungsreaktionen zwischen den wachsenden Polymerketten, wodurch Kettenverzweigungen entstehen können. Hochdruckpolyethylen besteht daher aus verzweigten Polymerketten und ist ein weicher Kunststoff mit vergleichsweise niedriger Dichte, der sich z. B. für die Herstellung von Plastiktüten eignet. Bei der Mülheimer Normaldruckpolymerisation verläuft das Kettenwachstum durch aufeinanderfolgenden Einschub von Ethylenmolekülen in die Metall–Kohlenstoff-Bindung der Kohlenstoffkette an den Katalysator, der bis zur Ablösung der Polymerkette stets das eine Kettenende bildet. So hergestelltes Niederdruckpolyethylen besteht aus linearen Polymerketten und ist ein härterer, teilkristalliner Kunststoff mit höherer Dichte, aus dem sich dann auch Formkörper, Rohre und Behälter anfertigen lassen.

Patente und Lizenzen – Konflikt um die Priorität von Polypropylen

Am 17. November 1953, nur drei Wochen nach Heinz Breils entscheidendem Versuch, reichte Karl Ziegler eine selbst verfasste Anmeldung beim Deutschen Patentamt ein. Beansprucht wurde das Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyethylenen, dadurch gekennzeichnet, dass man Ethylen bei Drücken von mehr als 10 bar und Temperaturen von über 50 °C mit metallorganischen Mischkatalysatoren aus Aluminiumtrialkylen und Verbindungen der Übergangsmetalle Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram zusammenbringt. Als Miterfinder waren Erhard Holzkamp, Heinz Breil und Heinz Martin genannt. Es folgten in kurzer Zeit vier weitere Anmeldungen zu weiteren Entwicklungen der Erfindung wie der Anwendung der Katalysatoren auch bei Raumtemperatur und Normaldruck sowie der Erweiterung der Katalysatorkomponenten auf Uranverbindungen, Dialkylaluminiumchloriden und Alkylverbindungen des Magnesiums und Zinks. Hinsichtlich der Olefine beschränkte Karl Ziegler den Anspruch zunächst auf Ethylen, da Heinz Breil in einem ersten orientierenden Versuch mit Propylen kein festes Polymer isolieren konnte. Mit der Copolymerisation der Mischung von Ethylen und Propylen, die Heinz Martin im Januar 1954 gelang, hatte man dann den ersten Hinweis, dass prinzipiell auch Propylen polymerisiert werden kann. Systematische Untersuchungen hierzu wurden allerdings zugunsten einer raschen Entwicklung des Normaldruckverfahrens für Polyethylen zurückgestellt. Im Juli 1954 fand Heinz Martin dann, dass auch reines Propylen und reines 1-Buten ohne Schwierigkeiten mit den neuen Katalysatoren polymerisiert werden können. Mit der sechsten Patentanmeldung vom 3. August 1954 erweiterte Karl Ziegler schließlich den Anspruch bezüglich der polymerisierbaren Olefine von Ethylen auf α-Olefine wie Propylen und 1-Buten.

Kurz danach erfuhr Karl Ziegler von zwei italienischen Patentanmeldungen zum Polypropylen, die von dem Chemieunternehmen Montecatini bereits am 8. Juni und am 27. Juli 1954 unter Nennung von Giulio Natta bzw. Giulio Natta, Piero Pino und Giorgio Mazzanti als Erfinder eingereicht worden waren. Montecateni hatte bereits im Januar 1953 mit Karl Ziegler ein Abkommen zur technischen Verwertung von aluminiumorganischen Reaktionen geschlossen, das auch Folgeentwicklungen einbezog und eine Exklusivlizenz für Italien auf bestimmte Schutzrechte enthielt. Von Ende Februar bis kurz vor Weihnachten 1953 hielten sich zwei Chemiker und ein Ingenieur von Montecatini im Mülheimer Institut auf, um sich entsprechend des Vertrages mit der Herstellung und der Chemie von Aluminiumalkylen vertraut zu machen. Die sensationellen Entdeckungen in der zweiten Hälfte des Jahres 1953 blieben den Gästen natürlich nicht verborgen. Ob die neu gefundenen metallorganischen Mischkatalysatoren unter die Vereinbarungen des Vertrages fielen oder nicht, interpretierte man in Mülheim und bei Montecatini unterschiedlich. Karl Ziegler gab Anfang 1954 seine bis dahin getätigten deutschen Patentanmeldungen mit den Informationen zu den neuen Kataysatoren an Montecatini weiter und schrieb in seinem Begleitbrief: „Ich darf Verständnis zwischen uns darüber voraussetzen, dass der weitere Ausbau dieser Gruppe neuer Katalysatoren uns zunächst vollständig überlassen bleiben soll.“ Als Berater von Montecatini waren Giulio Natta alle Informationen aus dem Lizenzvertrag zugänglich, was ihm den schnellen Einstieg in das neue Gebiet möglich machte. Seit einem Aufenthalt bei Hermann Staudinger 1932 in Freiburg hatte sich Giulio Natta intensiv mit geradkettigen Hochpolymeren und insbesondere mit ihrer strukturellen Charakterisierung durch Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden beschäftigt. Als Experte für Polymerchemie und technische Chemie wurde er 1938 von italienischen Regierungs- und Industriekreisen beauftragt, die Forschung und Entwicklung zur Herstellung von künstlichem Kautschuk

Karl Ziegler wird am 29. 5. 1959 zum Ehrenhäuptling „Mu-guh-gal-a“ (Medizinmacher) der Ponca-Indianer, eines Stammes der Sioux, ernannt. Die Zeremonie nehmen die beiden Häuptlinge Big Buffalo und Little Buffalo anlässlich eines Besuches zur Einweihung der Alfol-Versuchsanlage im Forschungszentrum der Conoco in Ponca-City, Oklahoma, USA, vor.

in Italien voranzutreiben. In diesem Zusammenhang begann er auch selbst über die Polymerisation von petrochemischen Olefinen und Diolefinen zu forschen. Wie er 1963 in seinem Nobelvortrag ausführte, habe er aufgrund seiner Kenntnisse der technischen Olefinchemie die Einzigartigkeit und Bedeutung der Dimerisierung von α-Olefinen erkannt, die Karl Ziegler 1952 in einem vielbeachteten Vortrag über „Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe“ anlässlich der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker auf der Achema in Frankfurt am Main beschrieb. Denn mit Aluminiumalkylen war es möglich, von jedem einzelnen α-Olefin nur ein Dimeres zu erhalten, während bisher eingesetzte kationische Katalysatoren nur komplexe Gemische von Isomeren unterschiedlicher Struktur ergaben. Auf Betreiben von Giulio Natta hat Montecatini daraufhin im Januar 1953 den Lizenzvertrag mit Karl Ziegler abgeschlossen.

Im Februar 1954 begann Giulio Natta mit seinen Mitarbeitern die von Karl Ziegler in den Patentanmeldungen beschriebenen Experimente zur Polymerisation des Ethylens bei Normaldruck nachzuarbeiten. Beeindruckt von der Effektivität, mit der die Polymerisationsreaktion katalysiert wurde, beschloss er, die Polymerisation auch auf andere Olefine als Ethylen, insbesondere auf α-Olefine und Vinylverbindungen wie Styrol (Vinylbenzol $C_6H_5–CH=CH_2$), zu erweitern. Mit den von Karl Ziegler beschriebenen Katalysatoren aus Aluminiumtriethyl oder Diethylaluminiumchlorid und Titantetrachlorid konnten Polymere aus Propylen, 1-Buten und Styrol hergestellt werden. Im Fall von Styrol, das man schon lange vorher durch Licht oder Radikale bildende Verbindungen polymerisieren konnte, fiel auf, dass die Eigenschaften des erhaltenen Produktes völlig anders waren als die der bisher bekannten Polymerisate. Giulio Natta beobachtete, dass diese ersten Polymerisate aus Propylen, 1-Buten und Styrol, die mit Katalysatoren aus Aluminiumalkylen und Titantetrachlorid erhalten wurden, nicht einheitlich waren, sondern aus einem Gemisch verschiedener Produkte bestanden, von denen einige amorph, leichter löslich und nicht kristallisierbar, andere schwerer löslich, kristallin oder kristallisierbar waren. Nach Abtrennen der amorphen Bestandteile durch Extraktion mit Lösungsmitteln konnten die Strukturen der kristallisierten Produkte von Polypropylen und Polystyrol mithilfe von Röntgenbeugungsmethoden bestimmt werden. Es zeigte sich, dass alle tertiären, d. h. die mit Methyl- bzw. Phenylgruppen substituierten Kohlenstoffatome gleich konfiguriert waren, es sich also, wie Giulio Natta es nannte, um isotaktisches Polypropylen bzw. Polystyrol handelte (siehe den Kasten auf Seite 5). Im kristallinen Zustand bilden die Kohlenstoffketten von isotaktischem Polypropylen und Polystyrol links- und rechtsgängige Spiralen mit jeweils drei Monomereinheiten für eine Windung, sogenannte 3_1-Helices, wobei die Methyl- bzw. Phenyl-Seitengruppen alle nach Außen weisen. Die geordnete Kristallpackung der zu Spiralen gewundenen Makromoleküle verleiht den kristallinen isotaktischen Polymeren besondere technologische Eigenschaften. In dem erwähnten italienischen Patent vom 8. Juni 1954 stellten Montecatini und Giulio Natta Anspruch auf die Herstellung von Polypropylen mit Katalysatoren aus Aluminiumtriethyl und Titanchlorid sowie auf die festen, kristallinen Polypropylen-Produkte mit regelmäßiger Struktur, die man durch Röntgenbeugung bestimmt hatte. Mit dem zweiten Patent vom 27. Juli 1954 wurden die Ansprüche auf die Herstellung gleichartiger Polymere aus Olefinen mit vier und mehr Kohlenstoffatomen und ihre kristallinen Polymerprodukte erweitert. Die Katalysatoren, mit denen man aus Propylen und α-Olefinen die Gemische von amorphen und kristallinen Polymerprodukten erhalten hat, beschrieb Giulio Natta in beiden Anmeldungen als „Ziegler-Katalysatoren“ und kennzeichnete damit klar den Ausgangspunkt seiner Arbeit. Erst später hat er die Zusammensetzung und die Herstellungsweise von Ziegler-Katalysatoren modifiziert, u. a. durch Verwendung von kristallinem Titantrichlorid anstelle flüssigen Titantetrachlorids, wodurch eine nahezu ausschließlich stereospezifische Polymerisation zu kristallinem isotaktischem Polypropylen möglich wurde. Mit einem Ziegler-Katalysator aus Vanadiumtetrachlorid (VCl_4) und Dialkylaluminiumchlorid-Verbindungen (R_2AlCl) konnte Giulio Natta 1962 schließlich auch die stereospezifische Polymerisation von Propylen zu kristallinem syndiotaktischem Polypropylen mit alternierender Anordnung der Methyl-Seitengruppen erreichen (siehe den Kasten auf Seite 5).

Karl Ziegler hatte am 21. Juli 1954 eine erste Probe des in Mülheim hergestellten Polypropylens nach Mailand geschickt, in der Giulio Natta durch Röntgenbeugung einen 45-prozentigen kristallinen Anteil feststellte. Demnach hatte man in Mülheim und Mailand mit den neuen Ziegler-Katalysatoren ganz ähnliche Polypropylen-Produkte erhalten. Die italienischen Patentanmeldungen, die Montecatini und Giulio Natta einreichten, ohne zuvor Karl Ziegler zu informieren oder sein Einverständnis einzuholen, haben das Verhältnis der beiden gemeinsamen Nobelpreisträger für Chemie des Jahres 1963 nachhaltig belastet und zu einem komplizierten Patentstreit über drei Jahrzehnte zwischen dem Mülheimer Institut und Montecatini geführt. In Deutschland wurden die Patentanmeldungen von Montecatini nach mehrjährigem Prüfverfahren und massiven Einsprüchen seitens mehrerer Firmen 1966 letztlich wegen formeller Mängel rechtswirksam abgelehnt. Daraufhin gewann Karl Zieglers Patentanmel-

dung vom 3. August 1954, deren amtliche Prüfung infolge einer gewissen Einigung mit Montecatini zunächst ausgesetzt worden war, grundlegende Bedeutung für Lizenzverträge im Bereich Polypropylen. Das Anmeldeverfahren wurde 1967 wiederaufgenommen, jedoch wegen Verhinderungsversuchen durch Firmen, die bisher keine Lizenz erhalten hatten, erlangte das Patent erst Ende 1973 nach Beschwerde vor dem deutschen Bundespatentgericht seine Gültigkeit. Inzwischen war die Laufzeit des Patentschutzes schon drei Jahre abgelaufen und Karl Ziegler bereits verstorben.

Die Hauptauseinandersetzung mit Montecatini und Giulio Natta erfolgte in den Jahren 1960 bis 1983 vor dem Patentamt und Gerichten der USA, des wichtigsten Marktes. Im Sinne einer starken Patentsituation waren Karl Ziegler und Montecatini bei Auslandsanmeldungen zu einer Kooperation gezwungen, und beide Parteien reichten ihre Anmeldungen zu Polypropylen am selben Tag ein, um zu vermeiden, dass eine US-Anmeldung der anderen entgegengehalten würde. Ansonsten wollte man versuchen, die Anmeldungen getrennt zur Erteilung zu bringen. Am Ende eines sehr langwierigen Prüfverfahrens erteilte das amerikanische Patentamt 1969 der US-Anmeldung von Karl Ziegler die Anerkennung der Priorität vom 3. August 1954. Die von Montecatini und Giulio Natta beanspruchte Priorität vom 3. Juni 1954 und 27. Juli 1954 wurde aberkannt, da das zugrunde liegende erste italienische Patent Giulio Natta als alleinigen Erfinder auswies und in den USA die aus dem ersten und zweiten Patent kombinierte Anmeldung unter Nennung von drei Erfindern, Guilio Natta, Piero Pino und Georgio Mazzanti erfolgt war. Nach amerikanischem Gesetz war dies ohne Korrektur nicht möglich. Die zweite italienische Anmeldung vom 27. Juli 1954 wurde als „Verbesserungsanmeldung“ eingestuft, die nicht der Anmeldung von Karl Ziegler und seinen Mitarbeiter entgegenstehe. Ein Antrag Karl Zieglers, mit dem er im Zusammenhang der von Montecatini beanspruchten Prioritäten widerrechtliche Entnahme geltend gemacht hatte, war für die Entscheidung des amerikanischen Patentamtes nicht mehr relevant. Montecatini beendete daraufhin die vertragliche Bindung mit Karl Ziegler für die USA und versuchte über viele Jahre vor Gericht, die Prioritätsfrage in ihrem Sinne zu lösen und die Erteilung eines Patentes zur Polymerisation von Propylen und α-Olefinen an Karl Ziegler zu verhindern, beides aber erfolglos. 1983 kam es schließlich zu einem Vergleich, in dem Montecatini alle Vorwürfe und Prioritätsansprüche zurücknahm und Schadenersatz nach Mülheim leistete. Zuvor hatte 1981 Montecatini in einem anderen Gerichtsverfahren, an dem Karl Ziegler nicht beteiligt war, schon den Stoffschutz für Polypropylen in den USA, der 1971vom amerikanischen Patentamt zuerkannt worden war, an Phillips Petroleum verloren. Auch in den langjährigen Gerichtsprozessen, die Karl Ziegler ab 1966 wegen Patentverletzung vor allem gegen einige US-Firmen einzuleiten gezwungen war, hat der Prioritätsstreit mit Montecatini und Giulio Natta immer wieder mitgespielt. 1982 hat Richter C. M. Wright (District Court, Wilmington, Delaware, USA) in seinem Urteil im Verfahren gegen die Firma Dart zur Prioritätsfrage für die Herstellung von Polypropylen festgestellt (Übersetzung des englischen Textes): „Durch die Anwendung der Entdekkung Zieglers (Katalysator) waren Natta bei Montecatini, Martin im Max-Planck-Institut und anschließend viele andere imstande, kristallines Polypropylen im kommerziellen Maßstab herzustellen.“ Zwei Jahre später wurde dies vom höchsten Beschwerdegericht in Washington D. C. wie folgt bestätigt (Übersetzung des englischen Textes): „Es waren Ziegler und seine genannten Miterfinder, die diese Katalysatoren erfunden haben und Natta darüber berichteten. Es ist hier unerheblich, wer der erste war, der diese Katalysatoren dazu benutzte, um Propylen zu polymerisieren.“ Die Gerichte der USA stuften das Patent der Ziegler-Katalysatoren als „Pionier-Patent“ ein, dem ein möglichst breiter Schutz zu gewähren sei, während die Arbeiten von Giulio Natta abhängig von den Informationen gewesen seien, die man von Karl Ziegler erhalten hatte.

Eine weitere Entscheidung des amerikanischen Patentamtes in Washington erwies sich für das Mülheimer Institut als unerwartet segensreich. Bei der Prüfung einer der ersten Patentanmeldungen für die USA verlangte der Prüfer von Karl Ziegler eine Teilung der Anmeldung. Er vertrat die Auffassung, dass ein Verfahren zur Polymerisation von Ethylen und α-Olefinen und die Herstellung von Katalysatoren unabhängig zu verwerten seien. Es könne schließlich ein Katalysator verkauft werden, ohne dass Ethylen polymerisiert werde. Karl Ziegler musste sich dieser Forderung des Prüfers beugen, so ärgerlich er wegen der in seinen Augen unnötigen Verzögerung der Patenterteilung auch war. Das erste Patent auf die Ziegler-Katalysatoren wurde dann 1963 erteilt, das zweite für den Schutz des Verfahrens aber erst 1978. Dies lag daran, dass bei Einsprüchen gegen Anmeldungen die amerikanische Patentprüfung langwierige, sogenannte Interference-Verfahren zur Feststellung der Priorität der verschiedenen Anspruchsinhalte vorsieht und es bei der zweiten Anmeldung wiederholt langjährige Unterbrechungen der Prüfung gab. Im Patentrecht der USA war bis vor Kurzem die Laufzeit des Patentschutzes 17 Jahre ab Erteilung festgelegt. Mit der Erteilung des Verfahrenspatentes zwei Jahre vor Ablauf des Katalysatorpatentes genoss das Mülheimer Institut in den USA von 1963 bis 1995 insgesamt 32 Jahre Patentschutz für die Polymerisation von Propylen. Dagegen hatten auch alle Klagen der amerikanischen Industrie bis zum höchsten Beschwerdegericht in Washington wegen Doppelpatentierung keinen Erfolg, da die Teilung des Patentes Ende der 1950-er Jahre vom Prüfer verlangt worden war und nie korrigiert wurde. Allerdings wurde inzwischen das US-Patentgesetz geändert und wie weltweit üblich eine Laufzeit von 20 Jahren ab Patentanmeldung festgeschrieben, so dass sich ein Fall wie diese „Lex Ziegler“ der Patentgeschichte schwerlich wiederholen kann.

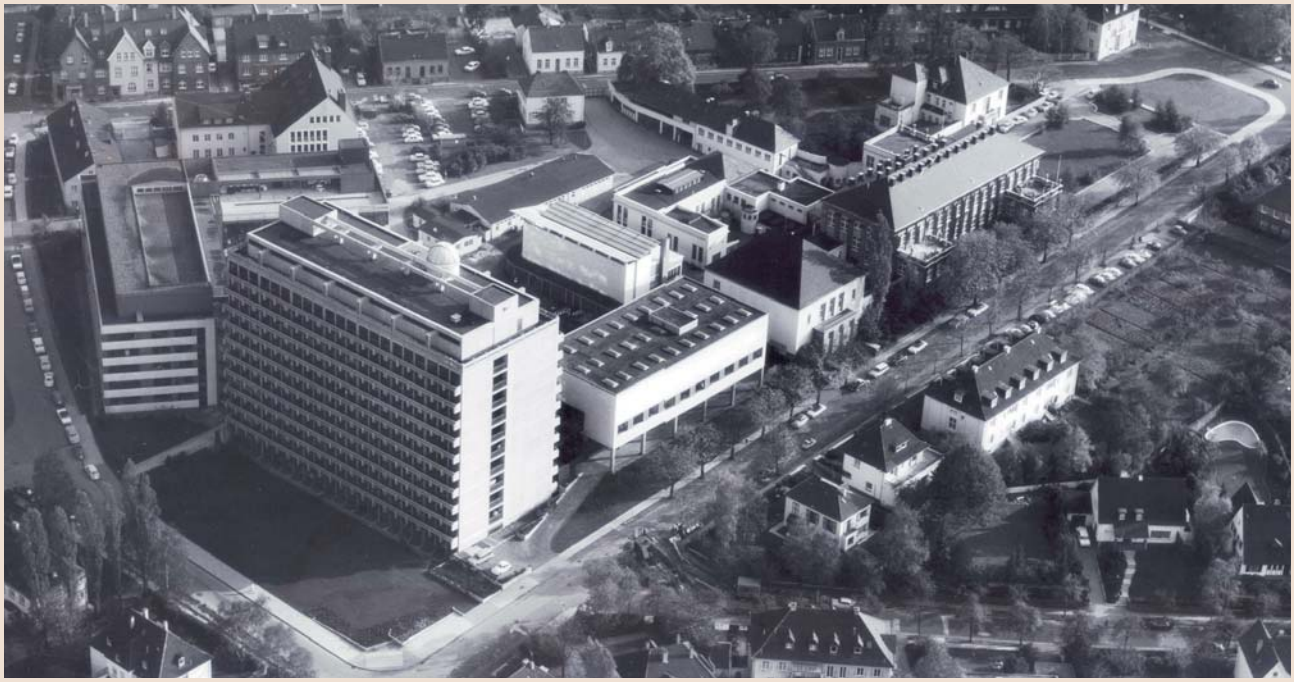
Aus der vorhergehenden Schilderung wird zumindest in Umrissen ersichtlich, wie außerordentlich erfolgreich Karl Ziegler es verstand, seine bahnbrechende Erfindung patentrechtlich zu schützen und weltweit durch Options- und Lizenzverträge wirtschaftlich zu verwerten. In den Jahren 1952 bis 1994 wurden 80 – 90 Options- und Lizenzverträge weltweit an Firmen vergeben, darunter viele Industriegiganten der Chemie und Petrochemie. Angesichts der stürmischen Entwicklung des Lizenzgeschäftes war es von großem Vorteil, dass mit der von

Karl Ziegler (in der Mitte) bei der Inbetriebnahme der HITAX-Anlage von Hercules Powder in Parlin, N. J., im Juni 1957: Die erste Produktionsanlage für High Density Polyethylen in den USA.

Franz Fischer 1925 gegründeten Studien- und Verwertungsgesellschaft mbH – ab 1955 Studiengesellschaft Kohle mbH – die hierfür notwendige Organisationsform im Institut bereits vorhanden war und somit Karl Ziegler als Institutsdirektor und zugleich als Geschäftsführer der für das Institut treuhänderisch tätigen Gesellschaft alle Fäden selbst in der Hand behielt. Die Lizenzen und Einnahmen waren die eine Seite der Medaille, die zahllosen Einsprüche gegen die Patentanmeldungen und die Verletzungen der erteilten Patente die andere. Von 1956 bis 1999 mussten 149 Einsprüche einschließlich Patentverletzungen und juristische Angriffe auf die Schutzrechte überwunden werden. Viele Vertragspartner sowie eine große Zahl anderer haben nichts unversucht gelassen, die Erteilung der Patente zu verhindern oder ihre Reichweite zu begrenzen und ihre Rechtsbeständigkeit anzugreifen. Der geschilderte Patentstreit mit Montecatini und Giulio Natta erstreckte sich über 29 Jahre, das angesprochene Verfahren zur Klage wegen Patentverletzung gegen die amerikanische Firma Dart lief über 18 Jahre, bis endlich die Entscheidungen zugunsten des Mülheimer Instituts zustande kamen. Karl Ziegler wurde 1969 als Direktor des Instituts emeritiert, blieb aber bis zu seinem Tod in der Geschäftsführung der Studiengesellschaft Kohle. Neu in die Geschäftsführung kamen satzungsgemäß der neue Institutsdirektor Günther Wilke sowie Heinz Martin, der 1970 zum Geschäftsführer bestellt wurde. Heinz Martin, Miterfinder vor allem des Polypropylenprozesses, hatte sich parallel zu seiner wissenschaftlichen Tätigkeit schon seit Längerem an der Seite von Karl Ziegler mit der chemisch-technischen und patentrechtlichen Seite der Erfindung und schließlich mit Lizenzgeschäften befasst und übernahm dann ab 1970 bis in die 1990-er Jahre hauptamtlich die Wahrung der Interessen des Institutes sowohl bei der Lizenzvergabe als auch bei der Verteidigung der Schutzrechte. In seinem 2002 erschienenen Buch „Polymere und Patente – Karl Ziegler, das Team, 1953 – 1998“ hat er die komplizierte und spannende Geschichte um die Patente der Ziegler-Katalysatoren ausführlich geschildert, die „wohl weltweit erfolgreichste Verwertung von Erfindungen aus nicht industrieller Forschung aller Zeiten“, wie Joseph Straus, Direktor am Max-Planck-Institut für geistiges Eigentum, Wettbewerbs- und Steuerrecht, im Vorwort schreibt. Aus den Einnahmen konnte sich das Institut bis zum Jahre 1995 über einen Zeitraum von 40 Jahren selbst finanzieren. Darüber hinaus leisten der Ziegler-Fonds und die Ziegler-Stiftung, die Karl Ziegler 1968 und 1970 einrichtete und dem Institut übertrug, mit ihren Erträgen bis heute einen erheblichen Anteil der Institutsfinanzierung. Weltweit werden heute pro Jahr schätzungsweise 40 Millionen Tonnen Polypropylen und 30 Millionen Tonnen Polyethylen (high density und linear low density PE) nach Verfahren hergestellt, die auf Karl Zieglers Erfindung zurückgehen.

Neue Institutsgebäude und personelle Erweiterung

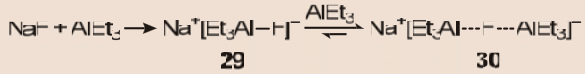
Die Lizenzeinnahmen, die 1954 schon fast 19 Millionen DM einbrachten – bei einem Jahresetat des Instituts von damals 1,2 Millionen DM – ermöglichten Karl Ziegler, die dringend erforderliche Erneuerung und Erweiterung des Institutes einzuleiten. Neben Renovierungen und Umbauten im alten Instituts- und Hörsaalgebäude wurde 1954/55 zunächst die neue Versuchsanlage nach Ideen des technischen Leiters Kurt Zosel gebaut, die den alten „Fabrikbau“ aus der Ära von Franz Fischer ergänzte und erstmals ein wirklich sicheres Arbeiten unter hohem Druck im größeren, halbtechnischen Maßstab möglich machte. Sie diente u. a. im Frühjahr 1957 zur Herstellung mehrer Tausend Liter von Aluminiumtrialkylen, die für verschiedene Projekte im Institut benötigt, aber von der Lizenz nehmenden Industrie damals noch nicht produziert wurden. 1956 wurde im Hof eine Baracke als Behelfslaboratorium für die Arbeitsgruppe von Günther Wilke in Betrieb genommen und mit dem Bau des Kesselhauses begonnen. Das dreigeschossige Bibliotheks- und Verwaltungsgebäude wurde im Jahr 1962 fertig gestellt, und in den Jahren 1962 bis 1967 wurde das zehngeschossige Laborhochhaus errichtet. Als Erweiterung der Forschungsgebiete wurde 1958 auf dem Institutsgelände die selbständige Abteilung Strahlenchemie beheimatet, zu deren Leiter Günther O. Schenck, ehemaliger Doktorand und Habilitand bei Karl Ziegler während der Hallenser Zeit und inzwischen Professor an der Universität Göttingen, berufen wurde. Mit der Gründung und ersten provisorischen Unterbringung der neuen Abteilung in Gebäuden des Stamminstituts leistete Karl Ziegler die notwendige Starthilfe, während die laufende Finanzierung und die endgültige Errichtung und Einrichtung der erforderlichen Gebäude im Laufe der 1960-er Jahre über die Max-Planck-Gesellschaft und Zuschüsse des Bundesministers für Atomenergie erfolgten. Aus der selbständigen Abteilung entstand dann 1981 das Max-Planck-Institut für Strahlenchemie mit drei Direktoren, zu dieser Zeit Oskar E. Polansky, Dietrich Schulte-Frohlinde und Kurt Schaffner. Durch die Neuberufungen der Direktoren Karl Wieghardt und Wolfgang Lubitz in den 1990-er Jahren wurde die Forschung neu ausgerichtet und dementsprechend 2003 der Institutsname in Max-Planck-Institut für Bioanorganische Chemie geändert. Im Stamminstitut war die verfügbare Nutzfläche in den Gebäuden von 30 000 m^2 bei Karl Zieglers Amtsantritt im Jahre 1943 auf 90 000 m^2 bei seiner Emeritierung im Jahre 1969 gewachsen, und die Zahl der Mitarbeiter hatte sich von 13 auf rund 350 erhöht. Unter Einbeziehung der Abteilung Strahlenchemie war das Mülheimer Institut mit etwa 140 000 m^2 Nutzfläche und rund 550 Mitarbeitern das zur damaligen Zeit größte Institut der Max-Planck-Gesellschaft.



Luftbild des Zieglerschen Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr im Jahr 1969, das damals das größte Institut der Max-Planck-Gesellschaft war (Blickrichtung von Nordwest, Foto W. Moog, Kettwig; freigegeben durch Reg. Präs. Düsseldorf Nr. 19/51/4785). Vom Laborhochhaus am Margaretenplatz (links unten) reihen sich entlang der Lembkestraße das Bibliotheks-/Verwaltungsgebäude, das Hörsaalgebäude und das alte Institutsgebäude am Kaiser-Wilhelm-Platz (rechts oben). Hinter dem Bibliotheks-/Verwaltungsgebäude ist die Versuchsanlage mit dem flügelförmigen Dach zu erkennen. Rechts neben und hinter der Versuchsanlage befanden sich damals der alte „Fabrikbau“ aus der Fischer-Ära bzw. die Laborbaracke der Arbeitsgruppe von Günther Wilke. Hinter dem Laborhochhaus oben rechts im Bild sieht man das „L“-förmige Gebäude der Abteilung bzw. des späteren Max-Planck-Instituts für Strahlenchemie und dahinter das Kesselhaus mit seinem hohen Giebel. Auf dem Parkplatz rechts neben dem Kesselhaus wurde 1977/78 ein Werkstattgebäude gebaut. 1979/80 wurden die Versuchsanlage an der Nordseite um das Drucktechnikum erweitert und der „Fabrikbau“ durch das „Physikgebäude“ ersetzt, das spektroskopische Arbeitsgruppen und die heutige Abteilung Theorie beherbergt. Die Laborbaracke von 1956 hat man im Mai 1982 abgerissen.

Elektrochemische Synthesen

Eine Beobachtung, die im Zusammenhang mit einer neuen Methode zur Herstellung von Aluminiumtriethyl gemacht wurde, führte dazu, dass sich Karl Ziegler ab 1953 auch recht intensiv mit der elektrolytischen Abscheidung von Aluminium und der elektrochemischen Synthese von Metallalkylverbindungen beschäftigte. Bei dieser „Kryolith-Methode“ wurde Diethylaluminiumchlorid mit zwei Äquivalenten Natriumfluorid umgesetzt und die Reaktionsmischung anschließend thermisch zu Aluminiumtriethyl, Kryolith (Na_3AlF_6) und Natriumchlorid gespalten. Hierbei fand man, dass das Salz Natriumfluorid und Aluminiumtriethyl bei 100 – 120°C die Komplexverbindung Natriumtriethylaluminiumfluorid (**29**) bilden, aus der dann überraschenderweise durch Anlagerung eines weiteren Äquivalentes Aluminiumtriethyl die 1:2-Komplexverbindung Natriumhexaethyldialuminiumfluorid (**30**) entsteht (Et = CH_2CH_3):



29 **30**

Die beiden Komplexsalze (**29**) und (**30**) schmelzen bei 72 °C bzw. 35 °C und leiten in der Schmelze den elektrischen Strom. Wie der Doktorand Herbert Lehmkuhl herausfand, wird bei der Elektrolyse des 1:2-Komplexes (**30**) an der Kathode reines Aluminium abgeschieden, und gleichzeitig entstehen an Anoden aus Kupfer oder Eisen die Gase Ethan und Ethylen als Folgeprodukte von dort gebildeten Ethylradikalen. Benutzt man eine Anode aus Aluminium, so löst sich diese zu Aluminiumtriethyl auf. Eine solche elektrochemische Zelle kann daher zu einer elektrolytischen Aluminiumraffination oder zur kathodischen Beschichtung metallischer Werkstoffe verwendet werden, ohne dass der aluminiumorganische Elektrolyt (**30**) verbraucht wird. Dagegen wird an einer Anode aus Blei unter Verbrauch von Aluminiumtriethyl quantitativ Bleitetraethyl gebildet, das mit dem Elektrolyten nicht mischbar ist und sich am Boden der Elektrolysezelle als flüssige Schicht sammelt. Für einen kontinuierlichen Betrieb muss man der Zelle nur laufend Aluminiumtriethyl zusetzen und das Bleitetraethyl abziehen. Ab und zu ist es notwendig, auch noch das Aluminium auszutragen und die Anode zu ersetzen. Das Aluminium kann durch die Direktsynthese [Reaktionsgleichung (4)] mit Wasserstoff und Ethylen wieder in Aluminiumtriethyl zurückverwandelt werden, so dass insgesamt ein Prozess vorliegt, in dem aus Blei, Wasserstoff, Ethylen und elektrischem Strom Bleitetraethyl gebildet wird. In ähnlicher Weise ließen sich auch Anoden aus Magnesium, Quecksilber, Zinn, Antimon sowie Natrium und Kalium auflösen und in entsprechende Alkylverbindungen umwandeln. In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an Bleitetraethyl als Kraftstoffzusatz – 1957 wurden über 200 000 Jahrestonnen allein in den USA hergestellt – hatte damals die Entwicklung einer elektrochemischen Synthese von Bleitetraethyl eine verlockende wirtschaftliche Perspektive.

Die Entwicklung eines technisch durchführbaren Prozesses zur elektrochemischen Synthese von Bleitetraethyl beschäftigte Karl Ziegler sowie mehrere Doktoranden und Mitarbeiter über mehr als 15 Jahre. Die kontinuierliche Austragung des an der Kathode abgeschiedenen Aluminiums erwies sich als unlösbares Problem und der Prozess

musste so geändert werden, dass ein flüssiges Metall abgeschieden und abgezogen werden konnte. Die kathodische Abscheidung von flüssigem Natrium war zwar oberhalb 100 °C mit einem Elektrolyten aus geschmolzenem Natriumaluminiumtetraethyl $Na^+[AlEt_4]^-$ ohne weiteres durchzuführen, brachte aber zugleich neue Komplikationen mit sich. Denn für jedes Natriumatom, das an der Kathode aus $Na^+[AlEt_4]^-$ abgeschieden wird, erhält man an der Anode ein Ethylradikal unter Freisetzung von Aluminiumtriethyl. Infolgedessen entsteht an der Bleianode eine 4:1-Mischung von Aluminiumtriethyl und Bleitetraethyl, was eine aufwendige Trennoperation erforderlich macht. Des Weiteren ist ein Prozess mit kathodischer Natriumabscheidung wegen Sekundärreaktionen zwischen dem Natrium und den anodisch gebildeten Produkten nicht mehr in einer primitiven Zwei-Elektroden-Zelle zu betreiben. Dieses Problem ließ sich mit einer Quecksilberkathode lösen, mit der Natrium als Amalgam abgeschieden und flüssig aus der Zelle abgezogen werden kann, ohne dass es zu Sekundärreaktionen mit den anodisch gebildeten Metallalkylen kommt. Zur Regeneration des Elektrolyten wurde Natriumhydrid, das man aus Natrium und Wasserstoff herstellt, mit Aluminiumtriethyl zu Natriumaluminiumtriethylhydrid umgesetzt, das durch Addition von Ethylen Natriumaluminiumtetraethyl zurückliefert:

$$Na + {}^1/_2\,H_2 \rightarrow NaH \xrightarrow{AlEt_3} Na^+[AlEt_3H]^- \xrightarrow{C_2H_4} Na^+[AlEt_4]^-$$

Insgesamt ist der Prozess sehr viel komplizierter als es hier geschildert werden kann, und dementsprechend waren viele weitere Komplikationen und Probleme im Laufe der jahrelangen Entwicklungsarbeiten zu lösen. Für die Elektrolyse, dem wichtigsten Teilschritt des Prozesses, wurden verschiedene Zelltypen konstruiert und getestet, wobei sich Zellen mit rotierenden Kathoden und Anoden als sehr geeignet erwiesen. 1969 ließ Karl Ziegler in der Versuchsanlage des Instituts eine Apparatur für den kontinuierlichen Betrieb des Gesamtprozesses errichten. Aufgrund von Schwierigkeiten in einigen Anlagenteilen, u. a. Verstopfungen im Elektrolytkreislauf, wurden die Versuche um 1972 eingestellt. Inzwischen hatte weltweit das Interesse an Bleitetraethyl infolge von geändertem Umweltverhalten und verfügbaren Ersatzstoffen deutlich abgenommen und Karl Ziegler war bereits seit Sommer 1969 emeritiert.

Das Erfahrungspotential auf dem Gebiet der metallorganischen Elektrochemie blieb allerdings im Institut erhalten, da Herbert Lehmkuhl, der an den Entwicklungen von Anfang an als Doktorand und danach als Assistent und Habilitand maßgeblich beteiligt war, inzwischen Leiter einer Arbeitsgruppe geworden war und sich auch weiterhin bis zu seinem Ausscheiden im Jahre 1991 mit der Verwendung von elektrochemischen Methoden in der metallorganischen Chemie beschäftigte. Aus seinen Forschungsarbeiten wurde im Institut ab 1973 ein technischer Prozess zur elektrochemischen Herstellung von Ferrocen entwickelt.

Ab etwa 1980 zeigte die Industrie Interesse an der elektrochemischen Aluminiumbeschichtung mit aluminiumorganischen Elektrolyten. Man war zunehmend bestrebt, Zink und Cadmium im Korrosionsschutz durch ungiftiges

Verleihung der Ehrendoktorwürde der Universität Heidelberg an Karl Ziegler am 18. 11. 1958. Von links: Georg Wittig, Otto Th. Schmidt, Karl Ziegler und Karl Freudenberg.

Aluminium zu ersetzen. Die Notwendigkeit, mit aluminiumorganischen Verbindungen in geschlossenen Apparaturen zu arbeiten, was früher als Nachteil galt, sah man inzwischen eher als Vorteil an, da eine Aufbereitung von Abluft und Abwasser entfallen konnte. Siemens hatte auf der Grundlage der Mülheimer Entdeckung das SIGAL-Verfahren (**Si**emens-**G**alvano-**Al**uminium) entwickelt, für das 1983 eine erste Anlage bei der Firma Schempp & Decker in Berlin in Betrieb genommen wurde. Als Elektrolyt wurden in der Anlage 15 000 Liter einer 50-prozentigen Lösung von Komplexsalzen des Typs (**30**) in Toluol eingesetzt. Nach einer wechselvollen Geschichte mit Errichtung und Betrieb weiterer Anlagen in Bergisch-Gladbach, Troisdorf-Spich und Herschbach, die ebenso wie die Berliner Anlage inzwischen nicht mehr existieren, betreibt die Aluminal Oberflächentechnik GmbH seit Anfang 2006 in Montabaur-Heiligenroth eine Anlage mit 80 000 Liter Elektrolyt. Die heute zur Aluminiumbeschichtung verwendeten Elektrolyten, an deren Weiterentwicklung das Institut mit Herbert Lehmkuhl und Klaus Mehler beteiligt war, bestehen aus Toluollösungen der 1:2-Komplexe von Natrium- oder Kaliumfluorid verschiedener Aluminiumtrialkyle ($M^+[Al_2R_6F]^-$ mit M = Na oder K und R = C_1–C_6-Alkyl). Eine weitere Anlage steht in den USA bei der Firma Alumiplate. Die Vereinigten-Aluminium-Werke (VAW) betrieben in den 1980/1990-er Jahren in Grevenbroich eine kleine elektrolytische Aluminiumraffination zur Herstellung von höchstreinem Aluminium für Mikrochip-Speicher und Kondensatorfolien. Auch hier hat sich das Institut an der Weiterentwicklung des Elektrolyten von dem ursprünglich verwendeten Komplexsalz (**30**) zu Elektrolytsystemen beteiligt, die mit mindestens der zehnfachen Stromstärke betrieben werden konnten. Im Jahr 1990 kam eine Zusammenarbeit des Instituts mit der AUDI AG in Ingolstadt zustande. In dem mehrjährigen Forschungsprojekt wurden Elektrolyte entwickelt, mit denen Aluminium und Magnesium gemeinsam zu Aluminium-Magnesium-Legierungen abgeschieden werden können. Durch elektrochemische Aluminium-Magnesium-Beschichtung konnte verhindert werden, dass es bei den Stahlschrauben, mit denen die Getriebegehäuse aus Aluminium-Magnesium-Legierungen bei AUDI-Motoren verschraubt werden, zur Korrosion aufgrund der Bildung von Lokalelementen kam.

WEITERENTWICKLUNGEN DER ZIEGLER-CHEMIE

Die Entdeckung der Ziegler-Katalysatoren löste 1953/1954 eine Revolution auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie aus. Als Folge der weltweiten Vergabe von Options- und Lizenzverträgen an die chemische Großindustrie entwickelte sich das Gebiet der Olefinpolymerisation mit enormer Geschwindigkeit und führte zu zahlreichen Nachfolgeentwicklungen. Bei Goodrich Gulf Chemical, einem der ersten Lizenznehmer aus den USA, entdeckte man Ende 1954/Anfang 1955, dass Isopren (**28**) mit dem Ziegler-Katalysator aus Aluminiumtriethyl und Titantetrachlorid wahlweise zu cis-1,4-Polyisopren mit der Struktur des Naturkautschuks oder zu trans-1,4-Polyisopren mit der Struktur von Guttapercha polymerisiert werden kann, wobei die Selektivität durch das Verhältnis der Katalysatorkomponenten gesteuert wird. Auch aus Butadien konnte mit unterschiedlichen Katalysatorrezepturen entweder cis- oder trans-1,4-Polybutadien hergestellt werden. Im Mülheimer Institut fand Günther Wilke 1956 zur gleichen Zeit wie Giulio Natta in Mailand eine Katalysatorzusammensetzung (Titantetrabutanolat und Aluminiumtriethyl) zur Herstellung von 1,2-Polybutadien. Ein Jahr später entdeckte er die Bildung der 12-gliedrigen Ringverbindung Cyclododecatrien durch Verknüpfung von drei Molekülen Butadien an Ziegler-Katalysatoren aus Titantetrachlorid und Aluminiumalkylverbindungen in bestimmten Mengenverhältnissen. Eine derartige Cyclisierungsreaktion von Olefinen an Ziegler-Katalysatoren war eine neue Überraschung, die zu neuen Herstellungsverfahren für Polyamidkunststoffe genutzt wurde.

Die immense wirtschaftliche und technische Bedeutung der Ziegler-Katalysatoren hat weltweit zu einer intensiven Forschung auf diesem Gebiet geführt, die bis heute unvermindert anhält. Eine wichtige Forderung für die technische Produktion der Polyolefine war die Erhöhung der Katalysatoraktivität. Denn anfangs war es zwingend notwendig, die Katalysatorrückstände nach der Polymerisationsreaktion zu zersetzen und auszuwaschen, da zu hohe Gehalte an Titanchloriden und Alkylaluminiumchloriden in den Polymeren beim Kontakt mit Feuchtigkeit Salzsäure freisetzten und Korrosionen der Verarbeitungsmaschinen verursachten. Infolge der stetigen Weiterentwicklung besitzen heutige „Ziegler-Katalysatoren der 5. und 6. Generation“ Aktivitäten, die das Tausendfache der ursprünglichen Katalysatoren erreichen können. Dadurch konnten die eingesetzten Mengen der Katalysatoren so verringert werden, dass ihre Reste nicht mehr aus dem Polymeren entfernt werden müssen.

Der damalige Präsident der Max-Planck-Gesellschaft, Adolf Butenandt, anlässlich seines Institutsbesuchs am 17. 10. 1961 im Gespräch mit Karl Ziegler in der Bibliothek des alten Institutsgebäudes.

Eine erste Weiterentwicklung zu Katalysatoren der 2. Generation erreichte man durch die gezielte Herstellung von Titantrichlorid-Partikeln mit einer sehr viel größeren Oberfläche, so dass nach Zusatz von Aluminiumalkylen Katalysatoren mit höheren Aktivitäten erhalten wurden. Die nächste Entwicklungsstufe gelang durch Aufbringen der Titankomponente auf anorganische Trägermaterialien. Insbesondere die von Montecatini-Edison entwickelten Trägerkatalysatoren auf kristallinem Magnesiumdichlorid ($MgCl_2/TiCl_4 + AlR_3$) erwiesen sich als besonders effizient und konnten in der Folge durch Zusätze – sogenannte Donoren wie Benzoesäurealkylester, Silylether bzw. Alkoxysilane und 1,3-Dietherverbindungen – zu Ziegler-Katalysatoren der 4. und 5. Generation („high speed“ oder „high mileage catalysts“ sowie „super high active catalysts“) weiter aktiviert sowie in ihrer Stereospezifität verbessert werden.

Einen völlig anderen Weg beschritt man bei der Entwicklung von löslichen Ziegler-Katalysatoren. Schon bald nach der Entdeckung der ursprünglichen unlöslichen Ziegler-Katalysatoren hatte man gefunden, dass mit organischen Komplexverbindungen wie Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid, sogenanntem Titanocendichlorid ($(C_5H_5)_2TiCl_2$, und Aluminiumalkylen auch lösliche Polymerisationskatalysatoren für Ethylen erhalten werden konnten. Diese waren zwar nur mäßig aktiv, aber aufgrund ihrer Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln für mechanistische und kinetische Untersuchungen von großem Interesse. Mit einem solchen löslichen Katalysator konnte Gerhard Fink, der von 1980 bis 2004 eine Arbeitsgruppe für makromolekulare Chemie und Polymerisationskatalyse am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung leitete, durch ^{13}C-Kernresonanzspektroskopie eindeutig nachweisen, dass Ethylen, das mit dem Kohlenstoffisotop ^{13}C angereichert war, durch den Einschub in die Titan–Kohlenstoff-Bindung polymerisiert wird und nicht, was viele zuvor vermutet hatten, in die Aluminium–Kohlenstoff-Bindung wie bei der Zieglerschen Aufbaureaktion. Seitdem geht man davon aus, dass die aktiven Zentren von Ziegler-Katalysatoren an Übergangsmetallatomen lokalisiert sind. Ebenfalls um 1980 wurde gefunden, dass solche löslichen Titanocen- und entsprechende Zirkonocenkomplexe mit Methylaluminoxanen (MAO), einem Produkt der partiellen Hydrolyse von Aluminiumtrimethyl mit komplexen Strukturen aus [–O–Al(CH_3)–]-Einheiten, sehr viel aktivere Katalysatoren bilden, welche dann auch Propylen polymerisieren, allerdings ohne jegliche Stereospezifität. Eine zuvor kaum für möglich gehaltene Weiterentwicklung gelang dann dadurch, dass man in den Titanocenkomplexen die beiden Fünfringe der Cyclopentadienyl-Liganden (C_5H_5) mit starren Brücken aus einem oder zwei Atomen miteinander verband und zusätzlich noch mit sperrigen Substituenten versah. Mitte der 1980-er Jahre wurde sowohl in Deutschland (H.-H. Brintzinger, W. Kaminsky) als auch in den USA (J. A. Ewen) entdeckt, dass mit löslichen Katalysatoren aus derartigen chiralen verbrückten Metallocenkomplexen des Titans oder Zirkoniums und Methylaluminoxanen sowohl Propylen als auch andere α-Olefine hoch stereospezifisch polymerisiert werden können. Durch die starre dreidimensionale Struktur der „stereorigiden“ Metallocenkomplexe sind alle Katalysatorzentren strukturell

einheitlich – man spricht von „single-site catalysts“ – und können durch das Design des organischen Liganden gezielt den Anforderungen angepasst werden. Dies ermöglicht eine äußerst präzise Kontrolle der Polymerisationsreaktion, so dass heute mit solchen Ziegler-Katalysatoren der 6. Generation auch neue Monomere wie Cycloolefine polymerisiert und Polymere mit bestimmter Mikrostruktur und maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden können. Für die molekularen Metallocenkatalysatoren sind die Beziehungen zwischen Katalysatorstruktur und Polymerarchitektur inzwischen gut verstanden und können mit den modernen Rechenmethoden der Theoretischen Chemie vorausgesagt werden.

Für technische Anwendungen werden die Metallocenverbindungen zusammen mit Methylaluminoxanen auf anorganische Trägermaterialen wie Kieselgele aufgebracht, um sie als Feststoffkatalysatoren in bestehenden Polymerisationsverfahren einsetzen zu können. Die Weiterentwicklungen der Ziegler-Katalysatoren über mehr als 50 Jahre sind in Übersichtsartikeln von Ludwig L. Böhm, Hans-Herbert Brintzinger et al., Gerhard Fink und Rolf Mülhaupt ausführlich beschrieben.

Abgesehen von der Bedeutung für die makromolekulare Chemie wirkte die Entdeckung der Ziegler-Katalysatoren wie ein Zündfunke auch auf die Entwicklung der übergangsmetallorganischen Chemie und der metallorganischen Komplexkatalyse. Es gab zwar schon seit 1827 das nach seinem dänischen Entdecker benannte Zeise-Salz $K^+[(H_2C=CH_2)PtCl_3]^-$ mit einem an Platin gebundenen Ethylenmolekül, dem dann im Laufe der nächsten 12 Jahrzehnte weitere, zum Teil eher zufällige Entdeckungen von organischen Übergangsmetallverbindungen folgten. Aber viele Lehrbuchautoren verbinden den Beginn der modernen übergangsmetallorganischen Chemie mit zwei Entwicklungen Anfang der 1950-er Jahre, der Synthese von Ferrocen 1951 unabhängig durch zwei Gruppen in den USA und England sowie der Entdeckung der Ziegler-Katalysatoren 1953. Die ungewöhnlichen Eigenschaften von Ferrocen $(C_5H_5)_2Fe$, einem orangefarbenen Feststoff, der sich in Kohlenwasserstoffen ausgezeichnet löst, aber eine für organische Eisenverbindungen unerwartet hohe Stabilität aufweist, löste in der Folgezeit systematische Untersuchungen zu sandwichartigen Übergangsmetallkomplexen mit π-gebundenen ungesättigten organischen Molekülen aus. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen sind neben vielen anderen insbesondere Geoffrey Wilkinson, Ernst Otto Fischer und Günther Wilke zu nennen. Aus der Entdeckung und Erforschung neuartiger metallorganischer Verbindungen und Katalysatoren hat sich in wenigen Jahrzehnten eines der bedeutendsten und innovativsten Teilgebiete der Chemie entwickelt.

Karl Ziegler mit dem Orden Pour le Mérite für Wissenschaft und Künste im Jahr 1969 (Foto E. Serwotke).

Wie eingangs erwähnt hat Karl Ziegler seinen wissenschaftlichen Weg häufig selbst als eine Wanderung in ein noch unerschlossenes Gebiet der organischen Chemie beschrieben und ist mit einem bemerkenswerten Orientierungssinn einem Hauptweg gefolgt, von dem es nur wenige Abzweigungen in kürzere Seitenwege zu anderen Gebieten der organischen Chemie gegeben hat. Unterwegs hat er höchste Gipfel der metallorganischen Chemie bestiegen, wobei er als begeisterter Bergsteiger oftmals die „Diretissima“ zum Gipfel gewählt hat. Zu diesen Gipfeln zählt das universelle Verfahren zur Herstellung von Alkyllithiumverbindungen aus Alkylchloriden und Lithiummetall, mit dem die Technik der Grignard-Reaktion vom Magnesium auf das Lithium übertragen werden konnte. Georg Wittig, seit der gemeinsamen Zeit bei Karl von Auwers in Marburg ein lebenslanger, enger Freund und gelegentlicher Begleiter Karl Zieglers bei Bergtouren in den Alpen, hat das Verfahren dann auch zur Herstellung von Phenyllithium eingesetzt und mit dieser Verbindung – er selbst hat sie als seine „Wünschelrute“ bezeichnet – seine wichtigsten Entdeckungen gemacht. Weitere Gipfel auf Wege Karl Zieglers sind die Direktsynthese von Aluminiumalkylen aus Aluminium, Olefinen und Wasserstoff, die Dimerisierung von α-Olefinen mit Aluminiumalkylen, die Anwendung der Aufbaureaktion zur Synthese unverzweigter Fettalkohole und schließlich die Mülheimer Polymerisationskatalysatoren, die ebenso spektakulär herausragen wie das Matterhorn aus den Schweizer Alpen, welches Karl Ziegler 1952 zusammen mit seinem Sohn Erhard und Günther Wilke über den Schweizer Hörnligrat bestiegen hat.

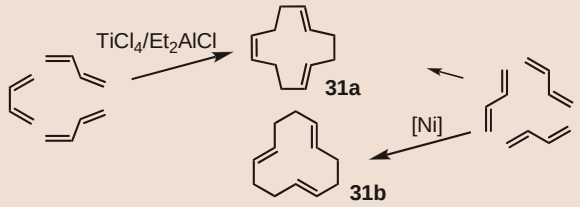
Karl Ziegler hat die Chemie des 20. Jahrhunderts wie nur wenige andere geprägt und unseren Eintritt in das Kunststoffzeitalter, wenn nicht ausgelöst, so zumindest ungemein beschleunigt.

Der Bergsteiger Karl Ziegler (vermutlich 1930-er Jahre).

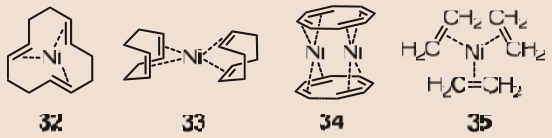
DAS MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG 1969 – 1993 UNTER DEM DIREKTOR GÜNTHER WILKE

Die Nachfolge Karl Zieglers trat 1969 Günther Wilke an, der 1951 nach der Promotion bei Karl Freudenberg in Heidelberg an das Mülheimer Institut gekommen war. Nach seiner Habilitation 1960 an der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen führten mehrere Berufungen auf Universitätslehrstühle 1963 zur Ernennung zum Wissenschaftlichen Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft. Ein Ruf an die Eidgenössische Technische Hochschule Zürich gab Anlass, Günther Wilke 1967 mit dem Amt des zweiten Direktors und der Zusage, Zieglers Nachfolger zu werden, an das Institut zu binden. In den Jahren 1978 – 1990 war er Vize-Präsident der Max-Planck-Gesellschaft. 1969 wurde auch Roland Köster, der 1952 als promovierter Mitarbeiter in das Institut eingetreten war, zum Wissenschaftlichen Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft ernannt. Nach anfänglichen Arbeiten über aluminiumorganische Verbindungen hat Roland Köster ab Mitte der 1950-er Jahre die bororganische Chemie im Mülheimer Institut etabliert und diese mit seiner Arbeitsgruppe bis zur Emeritierung im Jahre 1992 weiter entwickelt.

Wie bereits erwähnt wurde, hatte Günther Wilke 1956 gefunden, dass Butadien mit einem Ziegler-Katalysator aus Titantetrabutanolat und Aluminiumtriethyl einheitlich zu 1,2-Polybutadien polymerisiert wird. Andererseits dimerisierte dieser Katalysator, wie zuvor Heinz Martin beobachtet hatte, Ethylen zu 1-Buten. Der gleiche Katalysator reagierte mit Ethylen und Butadien in völlig verschiedener Weise, und so stellte sich für Günther Wilke die Frage, wie sich – umgekehrt – ein typischer Katalysator zur Ethylenpolymerisation gegenüber Butadien verhalten würde. Ein entsprechender Versuch mit einem Katalysator aus Titantetrachlorid und Diethylaluminiumchlorid (Ti:Al = 1:4,5) führte zur überraschenden Entdeckung, dass drei Moleküle Butadien in Ausbeuten von über 80% zum ringförmigen Trimeren *trans*,*trans*,*cis*-1,5,9-Cyclododecatrien (*t*,*t*,*c*-1,5,9-CDT **31a**) verknüpft werden:



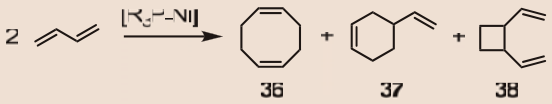
Die weiteren Untersuchungen zeigten, dass ein Katalysator aus Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2) und Aluminiumtriethyl eine 40:60 Mischung von *t*,*t*,*c*-1,5,9-CDT (**31a**) und dem all-*trans*-Isomeren *t*,*t*,*t*-1,5,9-CDT (**31b**) liefert. Schließlich wurden Katalysatoren aus Nickel-bis(acetylacetonat) und Aluminiumalkylen hergestellt, mit denen bevorzugt das all-*trans*-Isomere (**31b**) mit 80% Ausbeute neben 9% des *trans*,*trans*,*cis*-Isomeren (**31a**) sowie 11% eines dritten Isomeren (*t*,*c*,*c*-1,5,9,-CDT, nicht abgebildet) entsteht. Diese Katalysatoren waren besonders wirksam, wenn man die Reduktion von Nickel-bis(acetylacetonat) mit Aluminiumtriethyl direkt in Gegenwart von Butadien durchführte. Denn die auf diesem Wege gebildeten Nickelatome werden, bevor sie sich zu größeren Metallpartikel vereinigen können und somit aus der Lösung ausgeschieden werden, von Butadien in Form von π-Komplexen gebunden. Es entstehen rot-orange Lösungen, mit denen Butadien ohne Bildung polymerer Nebenprodukte zu 1,5,9-CDT (**31**) umgesetzt werden kann. Aus diesen Beobachtungen wurde eine allgemein anwendbare Herstellungsmethode für π-Komplexe von Olefinen mit Übergangsmetallen entwickelt. Zum Beispiel ließen sich die Nickelkomplexe **32** – **34** durch Reduktion von Nickel-bis-(acetylacetonat) mit Aluminiumalkylen in Gegenwart von z. B. *t*,*t*,*t*-1,5,9-CDT (**31b**), 1,5-Cyclooctadien (1,5-COD **36**) bzw. Cyclooctatetraen synthetisieren. Das thermisch sehr labile Tris(ethylen)nickel (**35**), der Grundkörper aller Olefin-Nickelkomplexe, wurde allerdings aus dem Komplex (**32**) durch Verdrängen von *t*,*t*,*t*-1,5,9-CDT (**31b**) mit einem Überschuss an Ethylen hergestellt.



32 33 34 35

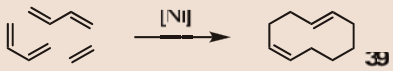
Die Nickelkomplexe (**32**) und (**33**) erwiesen sich ebenfalls als Katalysatoren für die Cyclotrimerisierung von Butadien zu 1,5,9-CDT (**31**), da überschüssiges Butadien sowohl 1,5,9-CDT (**31**) aus dem Komplex (**32**) als auch beide Moleküle 1,5-COD (**36**) aus dem Komplex (**33**) schon bei Raumtemperatur verdrängt und dann immer wieder neuer 1,5,9-CDT-Nickelkomplex (**32**) aus Butadien und Nickel gebildet wird. Für Nickelatome in Komplexverbindungen, deren Liganden vollständig durch den Reaktionspartner, im vorliegenden Fall Butadien, verdrängt werden können, führte Günther Wilke die Bezeichnung „nacktes Nickel“ ein.

Die Blockierung einer Koordinationsstelle am Nickelkatalysator mit einem Phosphorliganden (Phosphin oder Phosphit), der nicht mehr durch Butadien verdrängt werden kann, führte dazu, dass die Cyclotrimerisation in eine Cyclodimerisierung zu den Produkten 1,5-COD (**36**), 4-Vinylcyclohexen (**37**) und *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (**38**) umgelenkt wurde. In der weiteren Entwicklung lernte man, die Produktselektivität durch die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden so zu steuern, dass 1,5-COD (**36**) in Ausbeuten von über 95% entsteht.



36 37 38

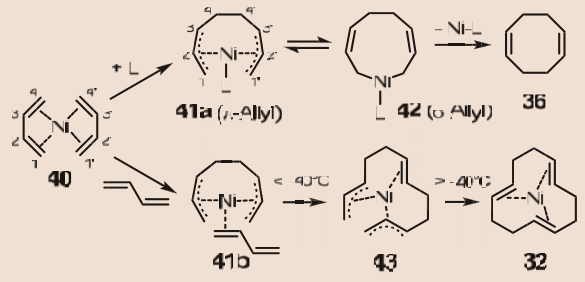
Auch eine gemeinsame Umsetzung von zwei Molekülen Butadien und einem Molekül Ethylen zu *cis*,*trans*-1,5-Cyclodecadien (**39**) ließ sich an „nacktem Nickel“ in Ausbeuten bis zu 80% verwirklichen. Somit wurden überraschend einfache und effiziente Synthesen für acht-, zehn- und zwölfgliedrige Kohlenstoffringe gefunden, die in anderen Synthesemethoden eine auffallend geringe Bildungstendenz aufweisen und daher zuvor nur sehr mühevoll und kostspielig herzustellen waren.



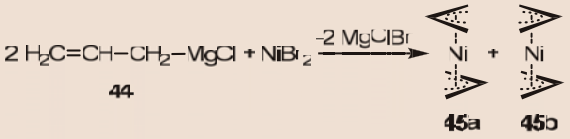
39

Der zuvor erwähnte neue sandwich-artige Komplex (**34**) aus zwei Nickelatomen und zwei Molekülen Cyclooctatetraen erwies sich als der bisher wirksamste Katalysator für die von Walter Reppe bei der BASF in den 1940-er Jahren gefundene nickelkatalysierte Cyclotetramerisierung von Acetylen zu Cyclooctatetraen. Viele experimentelle Indizien sprechen dafür, dass der Komplex (**34**) die aktive Katalysatorspezies der Cyclooctatetraen-Synthese ist. Im Katalysezyklus verdrängt überschüssiges Acetylen ein Molekül Cyclooctatetraen, und in der Koordinationssphäre der beiden benachbarten Nickelatome werden dann vier Acetylenmoleküle zu neuem Komplex (**34**) verknüpft.

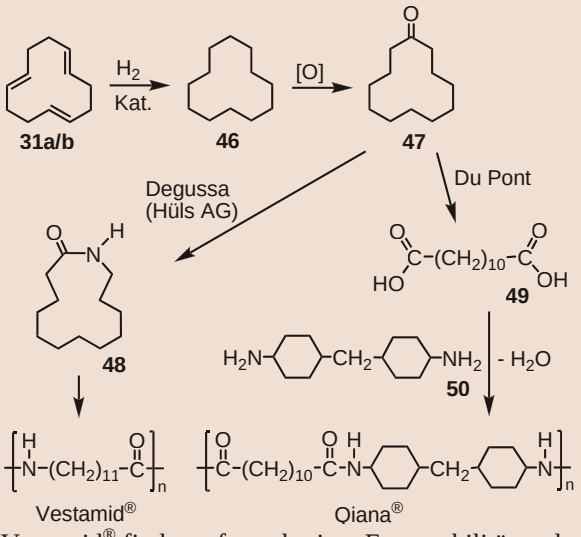
In den Untersuchungen zur Cyclodi- und Cyclotrimerisierung von Butadien mit Nickelkatalysatoren konnten bei tiefen Temperaturen nickelhaltige Zwischenprodukte isoliert werden, an deren chemischen Eigenschaften Günther Wilke erkannte, dass im katalytischen Prozess neben π-Olefinkomplexen des Butadiens wie (**40**) offenbar auch π-Allylkomplexe beteiligt sind. In diesen zur damaligen Zeit noch wenig bekannten Komplexen werden drei benachbarte Kohlenstoffatome an ein Metallatom koordiniert. Der Übergang vom π-Olefinkomplex (**40**) in den Bis(π-allyl)komplex (**41a**) öffnet einen Reaktionspfad, entlang dem die beiden am Nickelatom koordinierten Butadienmoleküle zu einer achtgliedrigen Kohlenstoffkette verknüpft werden und die beiden Kettenenden bei gleichzeitiger Koordination eines zusätzlichen Phosphorliganden zunächst als π-Allylgruppen am Nickel gebunden bleiben. Bei der Verdrängung vom Nickel durch überschüssiges Butadien werden dann die Kettenenden über die σ-Allylform (**42**) zum Achtring von 1,5-COD (**36**) zusammengefügt, wobei über isomere σ-Allylformen – hier nicht gezeigt – auch die sechs- und viergliedrigen Ringe der Vinylverbindungen **37** und **38** gebildet werden können. Ist kein Phosphorligand vorhanden, wird stattdessen im Bis(π-allyl)komplex (**41b**) ein weiteres Butadienmolekül koordiniert, dessen Einschubreaktion in eine Nickel-π-allylgruppe die acht- zur zwölfgliedrigen Kohlenstoffkette im Komplex (**43**) verlängert. Der Ringschluss führt zum Nickelkomplex (**32**), aus dem 1,5,9-CDT (**31**) durch überschüssiges Butadien unter Bildung von neuem Bis-(butadien)nickel (**40**) freigesetzt wird.



Um eine Beteiligung von π-Allylnickelkomplexen in den entdeckten katalytischen Reaktionen zu untermauern, wurde aus Allylmagnesiumchlorid (**44**) und Nickeldibromid Bis(π-allyl)nickel synthesiert, das als 3:1 Mischung der trans- und cis Isomeren (**45a**) bzw. (**45b**) erhalten wird. Wie die Olefinnickelkomplexe (**32**) und (**33**) katalysierte auch Bis(π-allyl)nickel (**45a**/**45b**) die Cyclotrimerisation von Butadien zu 1,5,9-CDT (**31**). Im Reaktionsgemisch ließ sich 1,5-Hexadien ($H_2C{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$, Diallyl) nachweisen, das durch Verknüpfung der beiden Allylliganden bei ihrer Verdrängung vom Nickel durch Butadien im ersten Schritt der Katalyse entsteht. Die Bildung von 1,5-Hexadien entspricht dem Ringschluss der Kettenenden zu den Ringverbindungen aus Butadien. Auch sonst verhielt sich Bis(π-allyl)nickel (**45a**/**45b**) völlig analog zu den bei der Cyclodi- und Cyclotrimerisation von Butadien isolierten nickelhaltigen Zwischenstufen, die im weiteren Verlauf der Arbeiten mit spektroskopischen Methoden eingehend untersucht und strukturell aufgeklärt wurden. Damit konnten grundlegende Erkenntnisse zu den Mechanismen dieser katalytischen Prozesse und zur Wirkungsweise von löslichen molekularen Übergangsmetallkatalysatoren gewonnen werden. Die Arbeiten zur nickelkatalysierten und ligandgesteuerten Cyclodi- und Cyclotrimerisierung von Butadien sowie die im Zusammenhang damit durchgeführten systematischen Untersuchungen zu π-Allylkomplexen des Nickels und anderer Übergangsmetalle zählen zu Pionierleistungen in der homogen Katalyse und metallorganischen Chemie.



Bereits in der ersten Veröffentlichung über „Synthesen in der Cyclododecanreihe“ in der Angewandten Chemie 1957 wies Günther Wilke den Weg zur technischen Verwertung der Ringverbindungen aus Butadien für die Produktion von Polyamiden. Sowohl die Cyclotrimerisation als auch die Cyclodimerisation von Butadien fanden schon bald industrielle Anwendung zur Herstellung von speziellen Nylonsorten, Polymeren und technisch interessanten Olefinen. Seit den 1970-er Jahren produziert die Firma Degussa (Hüls AG) 1,5,9-CDT (**31**) in mittlerweile über 26 000 Jahrestonnen, um daraus über die Zwischenprodukte Cylododecan (**46**), Cyclododecanon (**47**) und Laurinlactam (**48**) Nylon-12 (Vestamid®) herzustellen. Weitere Anlagen zur Cyclotrimerisation von Butadien werden in Frankreich (Shell), USA (Du Pont) und Japan (Mitsubishi Chemicals) betrieben, so dass eine weltweite Kapazität von insgesamt etwa 100 000 Jahrestonnen erreicht wird.



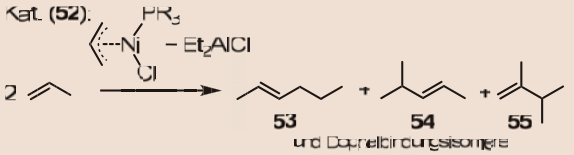
Vestamid® findet aufgrund seiner Formstabilität und Haltbarkeit vielfältige Anwendungen für z. B. Druckluft-

bremsleitungen von Nutzfahrzeugen, Kraftstoffleitungen, Sohlen von Sportschuhen, Sportgeräten, Kabelisolierungen, Korrosionsschutzschichten und Textilfasern. Zur Herstellung der Polyamidfaser Qiana® von Du Pont, die man wegen ihrer seidenähnliche Eigenschaften für hochwertige Stoffe in der Damenoberbekleidung verwendet, wird Cyclododecanon (**47**) zu Decan-1,10-dicarbonsäure (**49**) oxidiert und mit Diaminodicyclohexylmethan (**50**) kondensiert.

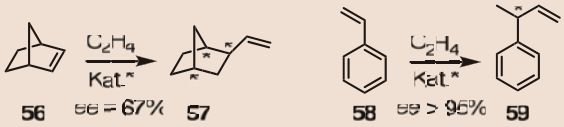
Seit 1980 wird bei der Degussa (Hüls AG) auch die Cyclodimerisation von Butadien zu 1,5-COD (**36**) großtechnisch eingesetzt, um Cycloocten (**51**) und hieraus durch Ringöffungsmetathese-Polymerisation (ROMP) unter katalytischer Spaltung und Neuknüpfung der Doppelbindung den Spezialkautschuk Polyoctenamer (Vestenamer®) herzustellen.

Vestenamer®, dessen Jahresproduktion bei 12 000 Tonnen liegt, erleichtert als Zusatzstoff die Verarbeitung von Kautschukmischungen und wird neuerdings auch im Straßenbau als Bindemittel zwischen Asphalt und zugemischtem Gummipulver aus Altreifen eingesetzt. Aus Cyclooctен (**51**) und Cyclododecen, das aus 1,5,9-CDT (**31**) durch Hydrierung von zwei Doppelbindungen erhalten wird, stellt Shell durch Metathese mit Ethylen die technisch interessanten Olefine 1,9-Decadien und 1,13-Tetradecadien her (FEAST-Prozess).

Ein weiteres eindrucksvolles Beispiel für das Prinzip der Ligandsteuerung von Nickelkatalysatoren stellt die Dimerisierung von Propen dar. Mit den hoch aktiven Katalysatoren (**52**) aus π-Allylnickelchlorid-Phosphinkomplexen und Diethylaluminiumchlorid ließen sich je nach Wahl der Substituenten am Phosphor entweder Hexene (**53**) und 2-Methylpentene (**54**) oder 2,3-Dimethylbutene (**55**) als Hauptprodukte erhalten. Auf diesen Arbeiten von Günther Wilke mit Borislav Bogdanović basiert das heute weltweit im Maßstab von ca. 2,5 Millionen Jahrestonnen betriebene Dimersol-Verfahren des Institut Français du Pétrole, mit dem aus Propen, n-Butenen und Ethylen verzweigte Olefine vor allem für die Verwendung als Kraftstoffkomponenten hergestellt werden.



Die Erkenntnisse der Steuermöglichkeiten von nickelkatalysierten Kohlenstoff–Kohlenstoff-Verknüpfungen mit Phosphinliganden führten dazu, dass Günther Wilke schon Ende der 1960-er Jahre Untersuchungen zur katalytisch verlaufenden enantioselektiven Synthese aufnahm. Unter enantioselektiver Synthese versteht man die Bildung einer chiralen Verbindung mit einem möglichst hohen Überschuss eines der beiden Enantiomeren (eines von zwei spiegelbildlichen Stereoisomeren). Zum Beispiel führte die Codimerisierung von Norbornen (**56**) und Ethylen mit einem Katalysator (**52**), dessen Phosphinligand chirale Substituenten besitzt, zu chiralem *exo*-2-Vinylnorbornan (**57**, chirale C-Atome markiert) mit einem Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess „*ee*“) von 67%. Anfang der 1970-er Jahre waren die Mülheimer Codimerisierungen von zyklischen Olefinen mit Ethylen die ersten Beispiele einer katalytischen enantioselektiven Synthese, bei der chirale Verbindungen mit hohem Enantiomerenüberschuss durch C–C-Verknüpfung entstehen. Mit einem Nickelkatalysator (**52**), der ein dimeres Aminophosphol als chiralen Liganden enthielt, konnte Günther Wilke 15 Jahre später die Codimerisierung von Styrol (**58**) und Ethylen zu chiralem 3-Phenyl-1-buten (**59**) mit 95,2% *ee* verwirklichen, d. h. das spiegelbildliche Enantiomere fällt nur noch in 2,4 % an. Die Reaktion, jetzt als Hydrovinylierung von Styrol bezeichnet, ließ sich für die enantioselektive Synthese von Ibuprofen® und strukturell verwandten Arzneimitteln einsetzen.

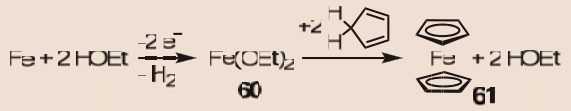


Die Arbeiten über die ligandengesteuerte homogene Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen fanden weltweite Anerkennung. Neben zahlreichen Auszeichnungen erhielt Günther Wilke die Ehrendoktorwürde der Universitäten Aachen, Louvain-la-Neuve, Chicago (1976), Oviedo (1982), New York at Binghampton (1990), Modena (1994), und Rostock (2003).

Günther Wilke im Jahr 1989 (Foto W. Joppek).

Zusammen mit Herbert Lehmkuhl und Wilhelm Eisenbach wurde 1973 eine elektrochemische Darstellung von Eisen(II)ethanolat (**60**) entwickelt, die Anwendung in der industriellen Synthese von Ferrocen (**61**) mit einer Kapazität von 300 Jahrestonnen fand. Das im Elektrolyten, einer 0.15 molaren Lösung von Natriumbromid in Ethanol, unlösliche Eisen(II)ethanolat wird abgetrennt und mit zwei Äquivalenten Cyclopentadien zu Ferrocen (**61**) und Ethanol umgesetzt. Mit Ausnahme des von Zeit zu Zeit notwendigen Ersatzes der Eisenanoden kann die Elektrolyse automatisch und der Gesamtprozess, bei dem nur Wasserstoff als Nebenprodukt anfällt, weitgehend kontinuierlich betrieben werden. Bei der Konstruktion der Elektrolysezelle mit ergänzbaren Eisenanoden und verschiebbaren, rotierenden Scheibenkathoden konnte man auf den Erfahrungen aufbauen, die im Institut Jahre zuvor im Zusammenhang mit Karl Zieglers elektrochemischer Bleitetraethylsynthese erarbeitet worden waren. Ferrocen

(**61**) findet zunehmend technische Verwendung, so u. a. zur Verbrennungsregulation in Heizöladditiven.



Im Jahre 1970 entdeckte Kurt Zosel die Extraktion von grünen Kaffeebohnen mit überkritischem Kohlendioxid, die man inzwischen weltweit für die industrielle Herstellung von koffeinfreiem Kaffee anwendet. Als Leiter der Versuchsanlage machte er 1962 bei der Zieglerschen Aufbaubaureaktion von Aluminiumtriethyl (**17**) mit Ethylen die Beobachtung, dass Gase im überkritischen Zustand als Lösungsmittel fungieren können. Denn es kam vor, dass in die Druckgefäße mit flüssigem Aluminiumtriethyl zuviel Ethylengas aufgepresst wurde, da sich Ethylen bei Raumtemperatur, d. h. nur 10 – 15 °C oberhalb seiner kritischen Temperatur, besonders leicht komprimieren lässt, so dass die Druckanzeige wenig über die tatsächlich aufgepresste Menge aussagt. Aus diesem Grund wurde die Ethylenmenge durch Wägung bestimmt, und zuviel aufgepresstes Ethylen, das bei dem anschließenden Aufheizen auf 100 °C zu hohe Drücke verursacht hätte, musste gegebenenfalls wieder abgelassen werden. Wegen der Selbstentzündlichkeit von Aluminiumtriethyl ließ man das Ethylen sicherheitshalber über eine Kühlfalle abblasen, in der sich tatsächlich Aluminiumtriethyl abschied. Aufgrund des hohen Siedepunktes von 194 °C hätte Aluminiumtriethyl eigentlich im Autoklav verbleiben müssen, so dass man zunächst annahm, es werde als Tröpfchen mitgerissen. Erst die Meinungsverschiedenheit mit einem Lizenznehmer über die Frage, ob die Aufbauprodukte gewisse Mengen an α-Olefinen aus der schon einsetzenden Verdrängungsreaktion enthielten, veranlasste Kurt Zosel systematisch zu untersuchen, inwieweit Ethylen unter Druck fähig ist, hoch siedende Stoffe wie Aluminiumtriethyl und α-Olefine zu lösen und mitzuschleppen. Schnell stellte sich heraus, dass ein allgemeines Prinzip der Stofftrennung gefunden worden war, und die konsequente Weiterverfolgung und Suche nach Anwendungen gipfelte schließlich in der hoch selektiven Entkoffeinierung grüner Kaffeebohnen mit überkritischem Kohlendioxid. Das Verfahren wurde ab 1980 zuerst von der Hag AG in Bremen angewendet und hat inzwischen weltweit ältere, weniger selektive und aus toxikologischer Sicht bedenkliche Entkoffeinierungsverfahren mit Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Ethylacetat weitgehend verdrängt.

Lösliche (homogene) Organometallkatalysatoren können auch in der Synthese von anorganischen Verbindungen eingesetzt werden. Borislav Bogdanović, der 1960 als Doktorand zu Günther Wilke gekommen war und später über Jahrzehnte eine Arbeitsgruppe am Institut leitete, entdeckte 1979 die homogenkatalytische Hydrierung von Magnesiumpulver mit Wasserstoff zu hochreaktivem Magnesiumhydrid (MgH_2) unter milden Bedingungen. Aktive Katalysatoren werden z. B. durch Umsetzen von Magnesiumpulver mit Übergangsmetallchloriden wie $CrCl_3$, $TiCl_4$ oder $FeCl_3$ in Gegenwart von etwas Anthracen im Lösungsmittel Tetrahydrofuran erhalten. Das Magnesiumhydrid, das noch den Katalysator enthält, ist hochreaktiv und kann durch Erhitzen auf 300 °C wieder in Wasserstoff und reaktives Magnesiumpulver gespalten werden, das dann seinerseits wiederum mit Wasserstoff bei 20 – 60 °C zu Magnesiumhydrid unter Freisetzung der Hydrierwärme von 75 kJ mol^{-1} hydriert werden kann. Ein derartiges mit Übergangsmetallkatalysatoren dotiertes Magnesiumhydrid/Magnesium-System stellt aufgrund seines hohen Gehaltes an reversibel gebundenem Wasserstoff von ca. 7 Gew.-% einen chemischen Wasserstoffspeicher oder alternativ einen Hochtemperatur-Wärmespeicher dar. Allerdings ist das System als „Tank“ für Fahrzeuge mit Wasserstoffantrieb nicht geeignet, da der Energieinhalt der Auspuffgase bei der erforderlichen hohen Temperatur nicht ausreicht, den Wasserstoff aus dem Speicher auszutreiben. Für die Anwendung als solarthermischer Wärmespeicher wurden in einem öffentlich geförderten Verbundprojekt des Instituts mit dem Institut für Kernenergetik und Energiesysteme der Universität Stuttgart und der Firma HTC Solar in Lörrach erste Modelle eines kleinen Solarkraftwerks und einer Solaranlage zum Kochen und Kühlen gebaut.

1995 fand Borislav Bogdanović, dass die Dehydrierung/Rückhydrierung von Natriumaluminiumhydrid ($NaAlH_4 = NaH + Al + {}^3/_2\ H_2$) durch Dotierung mit Titanverbindungen katalysiert werden kann. In der Folgezeit konnte diese Katalyse durch intensive Forschung im Institut und auch andernorts entscheidend verbessert werden, so dass $NaAlH_4$ heute zu den am weitesten entwickelten reversiblen Wasserstoffspeichermaterialien zu zählen ist. Mit einer Speicherkapazität von über 5 Gew.-% bei 100 °C erreicht man Bedingungen, die schon recht nahe an die Anforderungen (ca. 10 Gew.-% und Betrieb unter 80 °C) für eine Anwendung in Fahrzeugen kommen. Seit 1998 wird diese Forschung im Institut gemeinsam von Borislav Bogdanović und Ferdi Schüth mit Förderung der Adam Opel AG/General Motors Corporation durchgeführt.

Die Schilderung der Forschung in der Zeit von1969 bis 1993 konzentrierte sich im Wesentlichen auf die Arbeitsgruppe von Günther Wilke und Entwicklungen im Institut, die zu technischen Anwendungen führten. Darüber hinaus wurde breite Grundlagenforschung zur metallorganischen Chemie, homogenen Katalyse, Kohlechemie, Strukturchemie und analytischen Chemie auch in weiteren selbständigen Arbeits- und wissenschaftlichen Servicegruppen betrieben, deren Leiter in der Mehrzahl schon in der Amtszeit von Karl Ziegler an das Institut gekommen waren. Im Rahmen dieser Broschüre können nur die Namen mit den Hauptarbeitsgebieten genannt werden: Reinhard Benn (Kernresonanzspektroskopie von metallorganischen Verbindungen), Helmut Bönnemann (homogene Katalyse, cobalt- und rhodiumorganische Chemie), Borislav Bogdanović (homogene Katalyse, chemische Wasserstoffspeichermaterialien), Paul Binger (metallorganische Chemie, homogene Katalyse u. a. mit reaktiven Methylencyclopropanen und Cyclopropenen), Wilhelm Eisenbach (Versuchsanlage), Gerhard Fink (Polymerisationskatalyse), Wolfgang Haaf (Technik, Drucktechnikum), Matthias W. Haenel (Kohle- und Aromatenchemie), Paul Heimbach (homogene Katalyse), Dieter Henneberg (Massenspektrometrie), Heinz Hoberg (homogene Katalyse u. a. mit Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Acetylenverbindungen), Ernst G. Hoffmann (instrumentelle Analytik, Kernresonanzspektroskopie), Peter W.

Jolly (homogene Katalyse und Komplexchemie mit Nickel-, Palladium- und Chromkatalysatoren), Klaus Jonas (Komplexchemie), Roland Köster (bororganische Chemie), Carl Krüger (Strukturchemie und Röntgenstrukturanalyse), Herbert Lehmkuhl (metallorganische Chemie und Elektrochemie), Heinz Martin (Polymerisationskatalyse, Studiengesellschaft Kohle mbH), Richard Mynott (Kernresonanzspektroskopie), Klaus Pörschke (Komplexchemie), Wolf J. Richter (Bibliothek und Informationsdienste), Roland Rienäcker (Chemie aliphatischer Kohlenwasserstoffe und Terpene), Gerhard Schomburg (Chromatographie und Kapillarelektrophorese), Klaus Seevogel (optische Molekülspektroskopie), Engelbert Ziegler (Datenverarbeitung, Computerabteilung) und Kurt Zosel (Versuchsanlage).

DAS MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KOHLENFORSCHUNG NACH 1993

Als Nachfolger von Günther Wilke und Direktor des Instituts wurde 1993 Manfred T. Reetz ernannt, der seit 1980 einen Lehrstuhl für Organische Chemie an der Universität Marburg inne hatte. In seiner eigenen Forschungsgruppe etablierte er neue Projekte zur Katalyse, zu Übergangsmetallkolloiden und zur gerichteten Evolution von enantioselektiven Enzymen. Für das Institut insgesamt leitete er eine wissenschaftliche Neuorientierung sowie eine tiefgreifende organisatorische Umstrukturierung ein, was zur Einrichtung von fünf Abteilungen mit je einem Wissenschaftlichen Mitglied der Max-Planck-Gesellschaft als Direktor führte. Manfred T. Reetz übernahm selbst die Leitung der Abteilung „Synthetische Organische Chemie“, und 1995 wurde zunächst Andreas Pfaltz von der Universität Basel als Direktor für die Abteilung „Homogene Katalyse“ berufen. Es folgten die Berufungen von Ferdi Schüth 1998 für die Abteilung „Heterogene Katalyse“, Alois Fürstner 1998 für die Abteilung „Metallorganische Chemie“ und Walter Thiel 1999 für die Abteilung „Theorie“. Nachdem Andreas Pfaltz das Institut 1998 aufgrund der Rückberufung nach Basel wieder verlassen hatte, blieb die Direktorenstelle der Abteilung „Homogene Katalyse“ einige Zeit vakant, bis 2005 Benjamin List berufen wurde. Die Direktoren der fünf Abteilungen bilden ein Direktorium, das für alle Entscheidungen gemeinsam verantwortlich ist. Die Belange des Instituts werden von dem geschäftsführenden Direktor wahrgenommen, der aus dem Direktorium gewählt wird (Manfred T. Reetz bis 2002, Ferdi Schüth 2003 – 2005, Walter Thiel 2006 – 2008, Alois Fürstner ab 2009).

Das zentrale, abteilungsübergreifende Arbeitsgebiet des heutigen Instituts ist Grundlagenforschung zur Katalyse. Dabei wird ein Höchstmaß an Chemo-, Regio- und Stereoselektivität unter milden Bedingungen angestrebt, damit die Reaktionen möglichst energie- und ressourcenschonend ablaufen. Die Katalyse gilt weltweit als die Schlüsseltechnologie für ökonomisch und ökologisch optimierte Prozesse in der chemischen Industrie. Mit homogener und heterogener Katalyse, Organokatalyse, Biokatalyse, metallorganischer und synthetischer organischer Chemie sowie Theorie vereint das Institut alle wichtigen Teilbereiche der Katalyse unter einem Dach. Dieses Konzept gewährleistet eine „kritische Masse“ mit einer entsprechenden apparativen Ausstattung und schafft Synergien, die notwendig sind, um die aktuellen wissenschaftlichen Herausforderungen auf dem Gebiet der Katalyse anzugehen.

Wie alle Max-Planck-Institute wird auch das Institut für Kohlenforschung in regelmäßigen Abständen von einem international besetzten Fachbeirat evaluiert. Die hierfür erstellten Forschungsberichte finden sich auf den Internetseiten des Instituts (www.kofo.mpg.de). Sie geben detaillierte Auskunft zu den Forschungsprojekten, die seit 2001 am Institut bearbeitet werden.

Die Direktoren des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung im Jahr 2008. Von links im Treppenhaus des Altbaus: Benjamin List, Manfred T. Reetz, Ferdi Schüth, Alois Fürstner und Walter Thiel (Foto M. Teske).

NAHEZU HUNDERT JAHRE KATALYSEFORSCHUNG

Wie bereits erwähnt, stammt der Vorschlag, ein Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung im Ruhrgebiet zu errichten, von dem Berliner Chemiker und Nobelpreisträger Emil Fischer. In seiner Rede vor führenden Vertretern aus dem Bergbau, der Stahlindustrie, Wissenschaft und Politik anlässlich der Gründungsversammlung, die am 29. Juli 1912 im Kurhaus Raffelberg in Mülheim an der Ruhr stattfand, skizzierte er die Aufgaben des künftigen Instituts und nannte neben der Erforschung der Kohlen die Herstellung flüssiger Brennstoffe aus festen Brennmaterialien sowie das „schier unbegrenzte Kapitel der Katalyse“ als erfolgversprechende Forschungsziele. Zu der damaligen Zeit steckte die Katalyse noch in ihren Anfängen und war im Wesentlichen auf Gasreaktionen beschränkt. Man hatte die Herstellung von Schwefelsäure weitgehend auf das Kontaktverfahren der Luftoxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid umgestellt und bei der BASF gerade den Haber-Bosch-Prozess zur Ammoniaksynthese in die Großtechnik übertragen. Es gab erste Studien zur katalytischen Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Methan, und man kannte die Fetthärtung mittels Hydrierung von Doppelbindungen in Pflanzenölen und Fischtran mit „katalytisch erregtem“ Wasserstoff. Aus der Retrospektive von heute muss man Emil Fischers visionäre Fähigkeit und Weitsicht, auf der Grundlage des damaligen Kenntnisstandes das enorme Entwicklungspotential der Katalyse zu erkennen und Katalyseforschung

als ein Arbeitsgebiet für ein künftiges Kohlenforschungsinstitut vorzuschlagen, neidlos bewundern.

In seiner jetzt fast hundertjährigen Geschichte hat das Mülheimer Kohlenforschungsinstitut mit erstaunlicher Kontinuität Katalyseforschung betrieben und grundlegende Entdeckungen hervorgebracht, ohne dass man – insbesondere in den ersten fünfzig Jahren – ausschließlich auf Katalyse fokussierte Wissenschaftler berufen hätte. Einen gewaltigen ersten Meilenstein setzte Franz Fischer 1925 mit der Fischer-Tropsch-Synthese, die zugleich eine universelle Lösung für das damals und heute dringende Problem brachte, aus festen Brennmaterialien flüssige Brennstoffe herzustellen. Einen zweiten, eher noch größeren Meilenstein hinterließ Karl Ziegler mit seinen metallorganischen Polymerisationskatalysatoren, obwohl die von ihm 1943 in das Institut eingebrachten und dann beharrlich weiterverfolgten Arbeitsgebiete zunächst keinerlei Bezug zur Katalyse erkennen ließen. Sowohl die Fischer-Tropsch-Synthese als auch die Ziegler-Polymerisation von Olefinen beruhen auf der heterogenen Katalyse mit Feststoff-Katalysatoren. Mit der Entwicklung von molekular gelösten Übergangsmetallkatalysatoren für die homogene Katalyse gelang es Günther Wilke, einen weiteren Meilenstein hinzuzufügen, auf der Grundlage der Komplexbildung von Übergangsmetallatomen mit Liganden, die das Entstehen fester Metallpartikel verhindert und zugleich eine Steuerung der katalytischen Reaktionen ermöglicht. Mit der wissenschaftlichen Neuorientierung und organisatorischen Umstrukturierung durch Manfred T. Reetz wurde die Forschung auf neue Bereiche in der Katalyse wie die Biokatalyse, Organokatalyse sowie Theorie erweitert und das Institut insgesamt sehr viel breiter für die Katalyseforschung aufgestellt. Gegenwärtige Schwerpunkte sind die Biokatalyse mit der gelenkten Evolution von enantioselektiven Enzymen (Reetz), die heterogene Katalyse mit der Entwicklung nanostrukturierter Katalysatoren und kombinatorischer Verfahren (Schüth), die Organokatalyse mit der Entdeckung enantioselektiver Reaktionen (List), die Synthese komplexer Naturstoffe unter Verwendung neuer Übergangsmetallkatalysatoren (Fürstner) und die theoretische Modellierung katalytischer Reaktionen (Thiel).

In wenigen Jahren wird das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung seinen hundertsten Geburtstag feiern und dann dank der Weitsicht Emil Fischers auf eine ebenso lange, sehr erfolgreiche Tradition in der Katalyseforschung zurückblicken können.

LITERATUR

Ausgewählte Veröffentlichungen von Karl Ziegler
(für das vollständige Schriftenverzeichnis siehe G. Wilke, Nachruf auf Karl Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 805–833).

K. Ziegler, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs, I: Über Tetraaryl-allyl-Radikale und ihre Derivate (als Habilitationsschrift bei der Philosophischen Fakultät der Universität eingereicht), *Liebigs Ann. Chem.* **1923**, *434*, 34–78.

K. Ziegler, B. Schnell, Zur Kenntnis des „dreiwertigen" Kohlenstoffs, II: Die Umwandlung von Äthern tertiärer Alkohole in organische Kaliumverbindungen und sechsfach substituierte Äthanderivate, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, *437*, 227–255.

K. Ziegler, K. Bähr, Über den vermutlichen Mechanismus der Polymerisationen durch Alkalimetalle (Vorläufige Mitteilung), *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 253–263.

K. Ziegler, H. Colonius, Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen, V: Eine bequeme Synthese einfacher Lithiumalkyle, *Liebigs Ann. Chem.* **1930,** *479*, 135–149.

K. Ziegler, H. Eberle, H. Ohlinger, Über vielgliedrige Ringsysteme, I: Die präparativ ergiebige Synthese der Polymethylenketone mit mehr als 6 Ringgliedern, *Liebigs Ann. Chem.* **1933**, *504*, 94–130.

K. Ziegler, Die Bedeutung der alkalimetallorganischen Verbindungen für die Synthese, *Angew. Chem.* **1936**, *28*, 455–460 und 499–502.

K. Ziegler, Ueber Butadienpolymerisation und die Herstellung des künstlichen Kautschuks, *Chem. Ztg.* **1938**, *62*, 125–127.

K. Ziegler, G. Schenck, E. W. Krockow, A. Siebert, A. Wenz, H. Weber, Die Synthese des Cantharidins, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *551*, 1–79.

K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann, E. Winkelmann, Die Halogenierung ungesättigter Substanzen in der Allylstellung, *Liebigs Ann. Chem.* **1942**, *551*, 80–119.

G. Schenck, K. Ziegler, Die Synthese des Ascaridols, *Naturwissenschaften* **1944**, *32*, 157.

K. Ziegler, H.-G. Gellert, Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen, XVI: Die thermische Beständigkeit von Lithiumalkylen, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 179–184.

K. Ziegler, H.-G. Gellert, Untersuchungen über alkali-organische Verbindungen, XVIII: Addition von Lithiumalkylen an Äthylen, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *567*, 195–203.

K. Ziegler, Neuartige katalytische Umwandlungen von Olefinen, *Brennst.-Chem.* **1952**, *33*, 193–200.

K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin (Studien- und Verwertungsgesellschaft), Verfahren zur Herstellung von hochmolekularen Polyäthylenen, DBP 973626 (Priorität 18.11.**1953**, erteilt am 14.04.**1960**).

K. Ziegler, H.-G. Gellert (Studien- Verwertungsgesellschaft), Verfahren zur Herstellung von Aluminiumtrialkylen und Aluminiumalkylhydriden (Direktsynthese von Aluminiumalkylen), DBP 961537 (Priorität 02.02.**1954**, erteilt am 28.04.**1957**).

K. Ziegler, H. Breil, H. Martin, E. Holzkamp (Studien- und Verwertungsgesellschaft), Verfahren zur Homopolymerisation von Propylen und α-Butylen, DBP 1257430 (Priorität 03.08.**1954**, erteilt am 18.07.**1974**).

K. Ziegler (Studien- und Verwertungsgesellschaft), Verfahren zur Herstellung primärer Alkohole (Basisverfahren für die Herstellung biologisch abbaubarer Waschmittel), DBP 1014088 (Priorität 07.08.**1954**, erteilt am 20.11.**1959**).

K. Ziegler, Gelenkte Polymerisation des Äthylens und seiner Homologen, *Brennst.-Chem.* **1954**, *35*, 321–325.

K. Ziegler, Aluminium-organische Synthese im Bereich olefinischer Kohlenwasserstoffe, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 323–329.

K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426.

K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.

K. Ziegler, Methoden zur Herstellung und Umwandlung großer Ringsysteme, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl), 4. Aufl. 1952 – 2001*, Bd. 4/2, **1955**, S. 729–822.

K. Ziegler, H. Martin, Polyäthylen als Vorlesungsexperiment, *Makromol. Chem.* **1956**, *18/19*, 186–194.

K. Ziegler, H. Lehmkuhl, Die elektrolytische Abscheidung von Aluminium aus organischen Komplexverbindungen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1956**, *283*, 414–424.

K. Ziegler, Metallorganische Verbindungen in der Petrochemie, *Brennst.-Chem.* **1959**, *40*, 209–240.

K. Ziegler, H.-G. Gellert, H. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel, Metallorganische Verbindungen, XXVI: Aluminiumtrialkyle und Dialkylaluminiumhydride aus Olefinen, Wasserstoff und Aluminium, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 1–13.

K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkuhl, K. Reinert, Metallorganische Verbindungen, XXX: Neue Komplexverbindungen der Aluminiumalkyle, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 33–49.

K. Ziegler, F. Krupp, K. Zosel, Metallorganische Verbindungen, XL: Synthese von Alkoholen aus Organoaluminium-Verbindungen, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *629*, 241–250.

K. Ziegler, H. Lehmkuhl, E. Hüther, W. Grimme, W. Eisenbach, H. Dislich, Die elektrochemische Synthese von Metallalkylen, *Chem.-Ing.-Tech.* **1963**, *35*, 325–331.

K. Ziegler, Die elektrochemische Synthese von Metallalkylen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 218–219.

H. Lehmkuhl, R. Schäfer, K. Ziegler, Kombinierte Herstellung von Tetraethylblei und Tetramethylblei, *Chem.-Ing.-Tech.* **1964**, *36*, 612–616.

K. Ziegler, Folgen und Werdegang einer Erfindung (Nobelvortrag am 12.12.1963 in Stockholm), *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545–553.

K. Ziegler, Metallalkyle – Erfolge und zukünftige Möglichkeiten in der industriellen Chemie, *Brennst.-Chem*. **1964**, *45*, 194–200.

K. Ziegler, Vom Triphenylmethyl zum Polyethylen – Wenig Bekanntes aus der Vorschichte der Mülheimer Erfindung (Niederschrift eines Vortrags anlässlich der 13. Tagung der Nobelpreisträger in Lindau am 23.06.1964), *Naturwiss. Rundsch.* **1965**, *18*, 1–7.

H. Lemkuhl, K. Ziegler, Aluminium-organische Verbindungen, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl), 4. Aufl. 1952 – 2001*, Bd. 13/4, **1970**, S. 9–314.

Ausgewählte Veröffentlichungen von Giulio Natta

G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, Crystalline High Polymers of α-Olefins, *J. Am. Chem . Soc.* **1955**, *77*, 1708–1710.

G. Natta, Stereospezifische Katalysen und isotaktische Polymere, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393–403.

G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, Stereospecific Catalysts for the Head-to Tail Polymerization of Propylene to a Crystalline Syndiotactic Polymer, *J. Am. Chem . Soc.* **1962**, *84*, 1488–1490.

G. Natta, Von der stereospezifischen Polymerisation zur asymmetrischen autokatalytischen Synthese von Makromolekülen (Nobelvortrag am 12.12.1963 in Stockholm), *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–566.

Ausgewählte Veröffentlichungen zu Karl Ziegler und seiner Chemie

L. Horner, E. H. Winkelmann, Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie II, 14. N-Bromsuccinimid, Eigenschaften und Reaktionsweisen, Studien zum Ablauf der Substitution XV, *Angew. Chem*. **1959**, *71*, 349–365.

G. Bier, Hochmolekulare Olefin-Mischpolymerisate hergestellt durch Verwendung von Ziegler-Mischkatalysatoren, *Angew. Chem.* **1964**, *73*, 186–197.

G. Wilke, Karl Ziegler 70 Jahre, Chemie in unserer Zeit, **1968**, *1*, 194–200.

A. Fredga, Presentation Speech for the Nobel Prizes in Chemistry 1963, in *Nobel Lectures Including Presentation Speeches and Laureates Biography, Chemistry 1963 – 1970* (Hrsg.: Nobel Foundation), Elsevier, Amsterdam, **1972**, S. 3–6.

G. Wilke, Nachruf auf Karl Ziegler, *Liebigs Ann. Chem.* **1975**, 805–833.

F. M. McMillan, The Chain Straighteners, Fruitful Innovation: the Discovery of Linear and Stereoregular Synthetic Polymers, The MacMillan Press Ltd., London, **1979**, 207 Seiten.

K. Weissermel, H. Cherdron, Rohstoffe und Energie: Eine Herausforderung für die Polymerforschung, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 763–770.

G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger (Hrsg.), Ziegler Catalysts, Springer, Berlin, **1995**, 511 Seiten.

H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283.

M. Rasch, Karl Zieglers Berufung 1943 zum Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung, *Zeitschrift des Geschichtsvereins Mülheim a. d. Ruhr*, **1998**, *Heft 70*, S. 155–206; siehe auch in *Die Kaiser-Wilhelm-/Max-Planck-Gesellschaft und ihre Institute, Studien zu ihrer Geschichte: Das Harnack-Prinzip* (Hrsg.: Bernhard vom Brocke, Hubert Laitko), Walter de Gruyter, Berlin, **1996**, S. 469–504.

Städtisches Museum Mülheim an der Ruhr, G. Uelsberg (Hrsg.), Sammlung Karl und Maria Ziegler, 2. veränderte Aufl., Plitt Druck und Verlag GmbH, Oberhausen, **1998**, 230 Seiten.

K. Hafner, 100. Geburtstag von Karl Ziegler – Hommage an Karl Ziegler, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47***,** 24–29.

G. Uelsberg, Meisterwerke aus der Sammlung Ziegler, *Mülheimer Jahrbuch* (Hrsg.: Verkehrsverein Mülheim a. d. Ruhr e. V. in Verbindung mit der Presseabteilung der Stadt Mülheim a. d. Ruhr), Buchdruckerei R. Thierbach, Mülheim a. d. Ruhr, **1999**, *54*, S. 121–126.

H. Martin, Polymere und Patente – Karl Ziegler, das Team, 1953–1998, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 310 Seiten.

G. Wilke, 50 Jahre Ziegler-Katalysatoren: Werdegang und Folgen einer Erfindung, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5150–5159.

G. Wilke, 50 Jahre Ziegler-Katalysatoren – Werdegang einer Erfindung, in *Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Naturwissenschaften und Medizin, Vorträge N 463, Symposium „50 Jahre Ziegler-Katalysatoren" am 28./29. Sept. 2003*, Verlag Ferdinand Schöningh, Paderborn, **2004**, S. 5–24.

Heinz Martin, 50 Jahre Ziegler-Katalysatoren – Eine Erfindung und ihre Folgen, in *Nordrhein-Westfälische Akademie der Wissenschaften, Naturwissenschaften und Medizin, Vorträge N 463, Symposium „50 Jahre Ziegler-Katalysatoren" am 28./29. Sept. 2003*, Verlag Ferdinand Schöningh, Paderborn, **2004**, S. 25–45.

L. L. Böhm, Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5162–5183.

R. Mülhaupt, Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 289–327.

G. Fink, Polymerization on Molecular Catalysts, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 8* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 3792–3830.

Ausgewählte Veröffentlichungen von Franz Fischer, zur Fischer-Tropsch-Synthese und zum Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung 1912 – 1943

E. Fischer, Die Aufgaben des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung, *Stahl und Eisen* **1912**, *32*, 1898–1903; siehe auch in F. Fischer (Hrsg.), *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle*, Band 1, Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, **1917**, S. 323–336.

F. Fischer, H. Tropsch, Über die Herstellung synthetischer Ölgemische (Synthol) durch Aufbau aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, *Brennst.-Chem*. **1923**, *4*, 276–285.

F. Fischer, H. Tropsch, Verfahren zur Gewinnung mehrgliedriger Paraffinkohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyden und Wasserstoff auf katalytischem Wege, DRP 484337 (Priorität 22.07.**1925**, erteilt 03.10.**1929**).

F. Fischer, H. Tropsch, Die Erdölsynthese bei gewöhnlichem Druck aus den Vergasungsprodukten der Kohlen, *Brennst.-Chem.* **1926**, *7*, 97–104.

F. Fischer, Überblick über die Synthesen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, *Öl Kohle* **1943**, *39*, 517–522.

Franz Fischer (Hrsg.), *Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle*, 13 Bände, Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, **1917**–**1957**.

H. Koch, Franz Fischer – Leben und Forschung, *Brennst.-Chem.* **1949**, *30*, 3–9.

O. Roelen, Die Entdeckung der Fischer-Tropsch-Synthese, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem. Brennst.-Chem.* **1978** *31*, 524–529.

M. Rasch, Geschichte des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Kohlenforschung 1913 – 1943, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1989**.

A. P. Steynberg, M. E. Dry (Eds.), Fischer-Tropsch Technology, *Studies in Surface Sciences and Catalysis, Vol. 152*, Elsevier, Amsterdam, **2004**.

M. W. Haenel, 80 Jahre Fischer-Tropsch-Synthese – Renaissance eines Klassikers der Kohle-verflüssigung, *Erdöl Erdgas Kohle* **2006**, *122*, 78–80.

Günther Luxbacher, Kohle – Öl – Benzin: Die Fischer-Tropsch-Synthese in der interinstitutionellen Kooperation 1933 – 1944, in *Gemeinschaftsforschung, Bevollmächtigte und der Wissenstransfer: Die Rolle der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft im System kriegsrelevanter Forschung des Nationalsozialismus* (Hrsg.: Helmut Maier), Wallstein Verlag, Göttingen, **2007**, S. 453–502.

M. E. Dry, The Fischer-Tropsch (FT) Synthesis Process, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 6* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2965–2994.

T. J. Remans, G. Jenzer, A. Hoek, Gas-to-Liquids, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 6* (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, S. 2994–3010.

Ausgewählte Veröffentlichungen von Günther Wilke und zum Max-Planck-Institut für Kohlenforschung 1969 – 1993.

G. Wilke (Studiengesellschaft Kohle), Verfahren zur Herstellung von Cyclododecatrienen-1,5,9 neben anderen ringförmigen Kohlenwasserstoffen, DBP 1050333 (Priorität 23.02.**1956**, erteilt am 30.07.1959).

G. Wilke, E. W. Müller (Studiengesellschaft Kohle), Verfahren zur katalytischen Di- bzw. Trimerisation von 1,3-Diolefinen (Synthese von Cyclooctadien-1,5), DBP 1140569 (Priorität 22.12.**1959**, erteilt am 20.10.**1966**).

G. Wilke, B. Bogdanović, P. Borner, H. Breil, P. Hardt, P. Heimbach, G. Herrmann, H.-J. Kaminsky, W. Keim, M. Kröner, H. Müller, E. W. Müller, W. Oberkirch, J. Schneider, J. Stedefeder, K. Tanaka, K. Weyer, Cycloligomerisation von Butadien und Übergangsmetall-π-Komplexen, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10–20.

H. Breil, P. Heimbach, M. Kröner, H. Müller, G. Wilke, Synthese von Cyclododecatrienen-1,5,9; I. Mitt. über die katalytische Umwandlung von Olefinen, *Makromol. Chem.* **1963**, *69*, 18–40.

G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, Allyl-Übergangsmetall-Systeme, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 157–172.

W. Ring, J. Gaube, Zur technischen Synthese von Cyclododecatrien-(1,5,9) – Reaktionskinetische Untersuchungen und Berechnungen zum Reaktionsablauf in einem Rohrreaktor, *Chem.-Ing.-Tech.* **1966**, *38*, 1041–1045.

B. Bogdanović, G. Wilke, Propylendimerisation – Wege und Bedeutung, *Brennst.-Chem.* **1968**, *49*, 323–329.

B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann, J. Brandt, Über die katalytische Umwandlung von Olefinen, II: Zum Reaktionsablauf der Cyclotrimerisiation von Butadien-1,3, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 143–160.

P. Heimbach, G. Wilke, Über die katalytische Umwandlung von Olefinen, III: Synthese von *cis*,*cis*-Cyclooctadien-(1,5) und *cis*-1,2-Divinylcyclobutan, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 161–182.

W. Brenner, P. Heimbach, H. Hey, E. W. Müller, G. Wilke, Über die katalytische Umwandlung von Olefinen, IV: Synthese von *cis*,*trans*-Cyclodecadien-1,5 und Decatrien-1,*trans*-4,9 – Mischcoligomerisation von Butadien mit Äthylen, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *727*, 183–193.

K. Zosel (Studiengesellschaft Kohle), Verfahren zur Entkoffeinierung von Kaffee, DBP 2005293 (Priorität 05.02.**1970**, erteilt am 10.01.**1974**).

E. Ziegler, D. Henneberg, G. Schomburg, Computersysteme für die chemische Forschung, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 371–380.

D. Henneberg, K. Casper, E. Ziegler, B. Weimann, Massenspektrometrische Analyse organisch-chemischer Verbindungen mit Hilfe eines Computersystems, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 381–390.

G. Schomburg, F. Weeke, B. Weimann, E. Ziegler, Datenverarbeitung in der Gaschromatographie, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 390–399.

E. G. Hoffmann, W. Stempfle, G. Schroth, B. Weimann, E. Ziegler, J. Brandt, Die Anwendung einer Rechenanlage in der Praxis der kernmagnetischen Resonanzspektroskopie, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 400–428.

W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, G. Wilke (Studiengesellschaft Kohle), Verfahren zur elektrochemischen Synthese von organischen Metallverbindungen (z. B. Eisen(II)ethanolat für die Herstellung von Ferrocen), DBP 2349561 (Priorität in Österreich 5.10.**1972**, erteilt am 13.04.**1978**).

K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, Zum „Nickel-Effekt", *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1002–1012.

B. Bogdanović, B. Henc, A. Lösler, B. Meister, H. Pauling, G. Wilke, Asymmetrische Synthesen mit homogenen Übergangsmetallkatalysatoren, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1013–1023.

H. Bönnemann, C. Grard, W. Kopp, W. Pump, K. Tanaka, G. Wilke, Allylkobalt-Systeme, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1024–1035.

P. Heimbach, Cyclooligomerisationen an Übergangsmetall-Katalysatoren, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1035–1049.

P. W. Jolly, G. Wilke, The Organic Chemistry of Nickel, Vol. 1 and 2, Academic Press, New York, **1974** and **1975**.

K. Zosel, Praktische Anwendungen der Stofftrennung mit überkritischen Gasen, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 748–755.

B. Bogdanović (Studiengesellschaft Kohle), Verfahren zur Herstellung von Magnesiumhydriden (Grundpatent zur Wasserstoff- und Energiespeicherung), EP 0003564 (Priorität in Deutschland 02.02.**1978**, erteilt 07.04.**1982**).

B. Bogdanović, B. Spliethoff, G. Wilke, Dimerisation von Propylen mit Katalysatoren, die Aktivitäten wie hochwirksame Enzyme entfalten, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 633.

B. Henc, P. W. Jolly, R. Salz, G. Wilke, R. Benn, E. G. Hoffmann, R. Mynott, G. Schroth, K. Seevogel, J. C. Sekutowski, C. Krüger, Transition Metal Allyls, III: The $(\eta^3\text{-Allyl})_2$M Complexes of Nickel, Palladium and Platinum – Structural Considerations, *J. Organometal. Chem.* **1980**, *191*, 425–448.

G. Wilke, Contributions to Homogeneous Catalysis 1955 – 1980, *J. Organometal. Chem.* **1980**, *200*, 349–364.

W. Eisenbach, H. Lehmkuhl, Elektrosynthese von Ferrocen, *Chem.-Ing.-Tech.* **1982**, *54*, 690–691.

R. Köster, Organobor-Verbindungen I – III, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl), 4. Aufl. 1952 – 2001*, Bd. 13/3a, **1982**, 910 Seiten; Bd. 13/3b, **1983**, 893 Seiten; Bd. 13/3c, **1984**, 932 Seiten.

K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, Hochauflösende Röntgen-Strukturanalyse – eine experimentelle Methode zur Beschreibung chemischer Bindungen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 241–252.

B. Bogdanović, Katalytische Synthese von Organolithium- und –magnesium-Verbindungen sowie von Lithium- und Magnesiumhydriden – Anwendungen in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 253–264.

H. Bönnemann, Organocobaltverbindungen in der Pyridinsynthese – ein Beispiel für Struktur-Wirkungs-Beziehungen in der Homogenkatalyse, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 264–279.

P. W. Jolly, η^3-Allylpalladium-Verbindungen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 279–291.

K. Jonas, Reaktive Organometall-Verbindungen aus Metallocenen und verwandten Verbindungen, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 292–307.

R. Rienäcker, J. Graefe, Katalytische Umwandlung von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen an Alkalimetall/Aluminiumoxid-Kontakten, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 348–349.

R. Benn, A. Rufińska, Hochauflösende Metallkern-NMR-Spektroskopie von Organometallverbindungen, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 851–871.

P. Binger, H. M. Büch, Cyclopropenes and Methylenecyclopropanes as Multifunctional Reagents in Transition Metal Catalyzed Reactions, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *135*, 77–151.

H. Hoberg, S. Groß, A. Milchereit, Nickel(0)-katalysierte Herstellung einer funktionalisierten Cyclopentancarbonsäure aus 1,3-Butadien und CO_2, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 567–569.

R. Mynott, G. Fink, W. Fenzl, Ethylene Insertion with Soluble Ziegler Catalysts, III: The System $Cp_2TiMeCl/AlMe_2Cl/^{13}C_2H_4$ Studied by ^{13}C NMR Spectroscopy – The Time-Development of Chain Propagation and Oligomer Distribution, *Angew. Makromol. Chem.* **1987**, *154*, 1–21.

G. Wilke, Beiträge zur nickelorganischen Chemie, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211.

W. Keim, Nickel: Ein Element mit vielfältigen Eigenschaften in der technisch-homogenen Katalyse, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 251–260.

B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff, Aktive MgH_2-Mg-Systeme als reversible chemische Energiespeicher, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 239–250.

W. Bonrath, K. R. Pörschke, S. Michaelis, Über einen (1,4-Diazabutadien)bis(ethen)nickel(0)-Komplex und verwandte Verbindungen, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 295–296.

G. Schomburg, Problems and Achievements in the Instrumentation and Column Technology for Chromatography and Capillary Electrophoresis, *Chromatographia* **1990**, *30*, 500–508.

M. W. Haenel, Recent Progress in Coal Structure Research, *Fuel* **1992**, *71*, 1211–1223.

P. W. Jolly, G. Wilke, Hydrovinylation, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Complexes* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, pp. 1024–1048.

Die Broschüre wurde verfasst von Prof. Dr. Matthias W. Haenel, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr. Die Bilder wurden, wenn nichts anderes angegeben ist, dem Archiv des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung entnommen.

Copyright: Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an der Ruhr, 2009.

Diese Broschüre ist kostenfrei erhältlich bei:

Gesellschaft Deutscher Chemiker

Varrentrappstr. 40–42
60486 Frankfurt am Main

Postfach 90 04 40
60444 Frankfurt am Main

Telefax: 069 7917 656
E-Mail: gdch@gdch.de
Internet: www.gdch.de

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung

Kaiser-Wilhelm-Platz 1
45470 Mülheim an der Ruhr

Postfach 10 13 53
45466 Mülheim an der Ruhr

Telefax: 0208 306 2980
E-Mail: contact@mpi-muelheim.mpg.de
Internet: www.kofo.mpg.de

GDCh
Gesellschaft
Deutscher Chemiker

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Mülheim-Ruhr