

279
285

279

Dai « Rendiconti dell'Accademia Nazionale dei Lincei »
(Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali)
serie VIII, vol. XXIV, fasc. 2 – Febbraio 1958

Chimica. — *Polimorfismo del tricloruro di titanio cristallino* (*).
Nota di GIULIO NATTA, PAOLO CORRADINI, IVANO WALTER BASSI
e LIDO PORRI, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

Nel quadro delle ricerche svolte nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano sulla polimerizzazione stereospecifica delle olefine e delle diolefine si è avuto modo di approfondire lo studio del sistema catalitico alluminioalchili-tricloruro di titanio.

È stato osservato che, a seconda del modo in cui il tricloruro di titanio viene preparato, si ottengono catalizzatori che presentano, in presenza di alluminioalchili, diversa attività stereospecifica. Ciò è particolarmente evidente nel caso delle diolefine. Per esempio, nella polimerizzazione dell'isoprene si ottengono polimeri che hanno una struttura altamente regolare con concatenamento delle unità monomeriche 1-4 trans (come nella guttaperca naturale) quando il tricloruro di titanio viene preparato per riduzione del tetracloruro di titanio con idrogeno a 800-900°, mentre si ottengono polimeri con concatenamento delle unità monomeriche 1-4 cis (come nella gomma naturale), quando il $TiCl_3$ viene preparato per reazione del $TiCl_4$ con alluminioalchile in soluzione idrocarburica [1].

Questi fatti ci hanno indotto a prendere in esame il problema di un possibile polimorfismo del tricloruro di titanio, da cui potesse dipendere la differente stereospecificità dei sistemi catalitici esaminati.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano con il contributo della Società Montecatini.

(**) Nella seduta dell'8 febbraio 1958.

I risultati del nostro studio ci hanno portato alla messa a punto della preparazione di tre forme allotropiche del TiCl_3 allo stato puro, che ci è stato possibile caratterizzare attraverso gli spettri ai raggi X, riportati nella Tabella I.

TABELLA I.
Descrizione degli spettri ai raggi X (Cu $K\alpha$) delle tre forme allotropiche di TiCl_3 .

Forma α			Forma β			Forma γ		
Int.	2θ	$d(\text{\AA})$	Int.	2θ	$d(\text{\AA})$	Int.	2θ	$d(\text{\AA})$
<i>f</i>	15,00	5,91	<i>f</i>	16,30	5,43	<i>m</i>	15,00	5,91
<i>md</i>	30,50	2,93	<i>dd</i>	30,90	2,89	<i>d</i>	16,90	5,24
<i>ff</i>	32,90	2,72	<i>mf</i>	32,50	2,76	<i>ddd</i>	19,30	4,60
<i>mf</i>	42,60	2,12	<i>dd</i>	34,95	2,57	<i>ddd</i>	29,80	3,00
<i>ddd</i>	45,70	1,99	<i>m</i>	42,30	2,14	<i>d</i>	30,40	2,94
<i>m</i>	51,40	1,78	<i>dd</i>	46,00	1,97	<i>md</i>	32,80	2,73
<i>d</i>	53,80	1,70	<i>d</i>	50,50	1,81	<i>mf</i>	35,60	2,52
<i>md</i>	55,70	1,65	<i>dd</i>	55,10	1,67	<i>ddd</i>	36,90	2,44
<i>ddd</i>	61,00	1,52	<i>dd</i>	61,15	1,52	<i>ddd</i>	38,40	2,34
<i>d+</i>	62,40	1,49	<i>ddd</i>	64,30	1,45	<i>d</i>	42,50	2,13
<i>d+</i>	63,40	1,47	<i>ddd</i>	67,50	1,39	<i>dd</i>	46,00	1,97
<i>d</i>	68,90	1,36	<i>ddd</i>	83,00	1,16	<i>mf</i>	51,40	1,78
<i>d</i>	79,20	1,21	<i>ddd</i>	85,30	1,14	<i>d</i>	53,90	1,70
<i>d</i>	84,80	1,14	<i>ddd</i>	90,50	1,09	<i>dd</i>	55,40	1,66
<i>md</i>	85,90	1,13				<i>dd</i>	60,80	1,52
<i>dd</i>	89,00	1,10				<i>d+</i>	63,00	1,48
<i>d</i>	90,80	1,08				<i>dd</i>	64,00	1,46
						<i>dd</i>	75,30	1,26
						<i>d+</i>	85,80	1,13

Indicheremo nel seguito del lavoro tali forme come α , β , γ .

PREPARAZIONE DELLE FORME POLIMORFE DEL TiCl_3 ALLO STATO PURO.

Forma α . - Il classico metodo per riduzione del TiCl_4 con H_2 a 800-900° dà un prodotto di colore violetto che, secondo le nostre analisi ai raggi X, è costituito dalla forma α praticamente pura.

Forma β . – Un metodo di preparazione di questa forma, di colore bruno marrone, è fornito dall'azione di scariche oscure su una miscela gassosa di idrogeno e TiCl_4 , secondo quanto descritto da F. Böck e L. Moser nel 1912 [2]. Il prodotto ottenuto per questa via risulta di frequente impuro per TiCl_2 .

Prodotti, contenenti la modificazione β , possono essere ottenuti per reazione tra quantità equimolecolari di alluminiotrialchile e TiCl_4 . È opportuno condurre la reazione in soluzione idrocarburica, aggiungendo gradualmente alla soluzione, tenuta in agitazione, del TiCl_4 la soluzione dell'alluminiotrialchile. Invece di quest'ultimo può essere usato alluminiodialchilmonocloruro, in eccesso di almeno due volte rispetto alla quantità stechiometrica di TiCl_4 . Il tricoloruro di titanio ottenuto per questa via risulta però impuro per piccole quantità di alluminiocloroalchili adsorbiti, come rivela l'analisi chimica.

La forma β allo stato chimicamente puro è stata da noi ottenuta per decomposizione del TiCl_3CH_3 , composto che è stato recentemente descritto [3], e che può essere isolato allo stato puro, per distillazione sotto vuoto dai prodotti di alchilazione del TiCl_4 con $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$.

Il TiCl_3CH_3 si decompone lentamente a temperatura ambiente, dando un precipitato costituito da TiCl_3 . Noi abbiamo osservato che se la decomposizione avviene in soluzione idrocarburica (o in un altro solvente inerte) il TiCl_3 che si forma è costituito dalla forma β pura.

Forma γ . – Riscaldando a 250–300° per 2–3 ore, in ambiente di gas inerte la forma β , di colore marrone, si ottiene la trasformazione di questa ultima nella forma γ che appare di colore violetto, come la α .

La forma γ può anche essere ottenuta direttamente per decomposizione del TiCl_3CH_3 . Abbiamo infatti osservato che se quest'ultimo viene lasciato a temperatura ambiente, allo stato puro e non disciolto in un solvente, il TiCl_3 che si ottiene non risulta costituito dalla forma β , ma dalla forma γ . Quest'ultimo metodo dà però risultati non sempre ripetibili perché si ottengono talvolta miscele della forma β e della forma γ , sia pure con larga prevalenza di quest'ultima.

Il primo metodo, per riscaldamento della forma β , è pertanto da preferirsi.

POLIMORFISMO DEL TiCl_3 .

Lo spettro X della forma α è già stato descritto da Klemm [4] nel 1947, ed è stato interpretato attribuendo al TiCl_3 un reticolo a strati, derivabile da un impacchettamento esagonale compatto di atomi di cloro, nel quale gli atomi di titanio si sistemano in strati, succedentisi ogni due strati di atomi di cloro, perpendicolarmente alla direzione dell'asse ternario.

La cella elementare risultante (fig. 1) ha costanti $a = b = 6,12 \text{ \AA}$, $c = 17,50 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, gruppo spaziale $R\bar{3}$ con gli atomi di titanio in $0; 0; 1/3$ e gli atomi di cloro in $1/3; 0; 0,079$.

La interpretazione dello spettro fornito dalla forma β , non ancora descritto in letteratura, è risultata facilitata dal fatto che un caso analogo di polimorfismo è stato recentemente dimostrato da Klemm per il tribromuro di titanio.

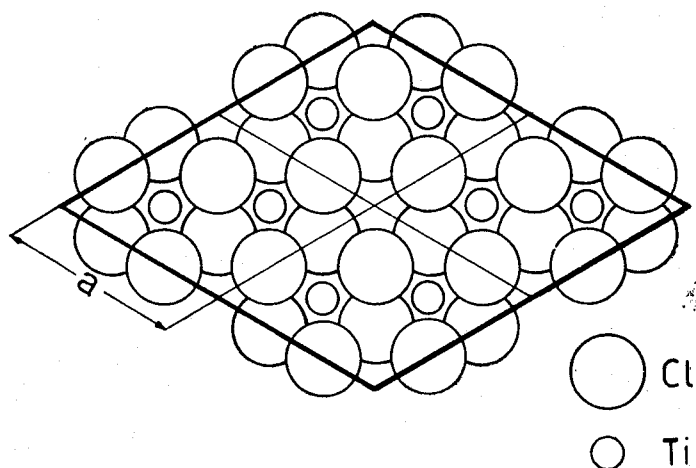
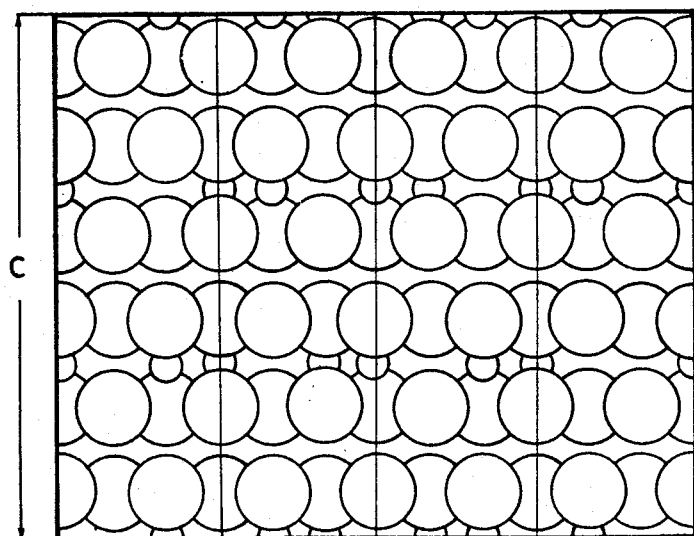


Fig. 1. - Modello della struttura della forma α del TiCl_3 .

Questo autore ha descritto la struttura di una modificazione del TiBr_3 , blu-scura a forma di lamelle ad habitus esagonale, in tutto analoga a quella del TiCl_3 violetto, e quella di una modificazione nera del TiBr_3 [5] a forma di aghetti.

La struttura della modificazione nera del TiBr_3 può essere derivata in prima approssimazione dall'impacchettamento esagonale compatto di atomi di alogeno (esistente nella forma violetta), per addensamento delle molecole di TiCl_3 in filari paralleli all'asse ternario.

In entrambe le forme α e β la coordinazione degli atomi di alogeno attorno al titanio è ottaedrica, ma il modo di sistemarsi tra loro degli atomi

di titanio e quindi le distanze di massimo avvicinamento relativo risultano nei due casi completamente differenti.

Klemm ha ammesso [5], anche per il tricloruro di titanio, l'esistenza di due modificazioni cristalline diverse ed in particolare di una forma bruna, analoga a quella corrispondente del tribromuro, che non ci risulta però ulteriormente descritta.

A noi è stato possibile interpretare interamente lo spettro fornito dalla forma β bruna del TiCl_3 , sulla base di una cella esagonale con costanti $a = 6,27 \text{ \AA}$, $c = 5,82 \text{ \AA}$ contenenti due molecole, in tutto analoga a quella descritta da Klemm per il tribromuro di titanio.

TABELLA II.

Confronto fra le distanze reticolari calcolate ed osservate della forma β del TiCl_3 .

hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{oss.}} (\text{\AA})$	hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{oss.}} (\text{\AA})$	hkl	$d_{\text{calc.}} (\text{\AA})$	$d_{\text{oss.}} (\text{\AA})$
0001	5,82	ass. sist.	20 $\bar{2}$ 3	1,58	ass. sist.	22 $\bar{4}$ 3	1,22	—
10 $\bar{1}$ 0	5,43	5,43	22 $\bar{4}$ 0	1,57	—	21 $\bar{3}$ 4	1,19	—
10 $\bar{1}$ 1	3,98	ass. sist.	30 $\bar{3}$ 2	1,54	—	31 $\bar{4}$ 3	1,19	—
11 $\bar{2}$ 0	3,14	—	22 $\bar{4}$ 1	1,51	1,52	41 $\bar{5}$ 0	1,19	—
0002	2,91	2,89	31 $\bar{4}$ 0	1,51		0005	1,16	ass. sist.
11 $\bar{2}$ 1	2,76	2,76	31 $\bar{4}$ 1	1,46	1,45	41 $\bar{5}$ 1	1,16	1,16
20 $\bar{2}$ 0	2,71	—	0004	1,46		32 $\bar{5}$ 2	1,15	
10 $\bar{1}$ 2	2,57	2,57	10 $\bar{1}$ 4	1,41	—	10 $\bar{1}$ 5	1,14	ass. sist.
20 $\bar{2}$ 1	2,46	ass. sist.	21 $\bar{3}$ 3	1,41	—	30 $\bar{3}$ 4	1,14	1,14
11 $\bar{2}$ 2	2,13	2,14	22 $\bar{4}$ 2	1,38	1,39	40 $\bar{4}$ 3	1,11	ass. sist.
21 $\bar{3}$ 0	2,06	—	40 $\bar{4}$ 0	1,36	—	41 $\bar{5}$ 2	1,10	—
20 $\bar{2}$ 2	1,99	1,97	31 $\bar{4}$ 2	1,34	—	11 $\bar{2}$ 5	1,09	1,09
21 $\bar{3}$ 1	1,94	—	30 $\bar{3}$ 3	1,32	ass. sist.	50 $\bar{5}$ 0	1,09	—
0003	1,94	ass. sist.	40 $\bar{4}$ 1	1,32	ass. sist.	20 $\bar{5}$ 0	1,07	—
10 $\bar{1}$ 3	1,83	ass. sist.	11 $\bar{2}$ 4	1,32	—	22 $\bar{4}$ 4	1,07	—
30 $\bar{3}$ 0	1,81	1,81	20 $\bar{2}$ 4	1,28	—	50 $\bar{5}$ 1	1,07	ass. sist.
30 $\bar{3}$ 1	1,73	ass. sist.	32 $\bar{5}$ 0	1,25	—	31 $\bar{4}$ 4	1,05	—
21 $\bar{3}$ 2	1,68	1,68	40 $\bar{4}$ 2	1,23	—	32 $\bar{5}$ 3	1,05	—
11 $\bar{2}$ 3	1,65	1,68	32 $\bar{5}$ 1	1,22	—			

Il rapporto assiale risulta $c/a = 0,928$, che è minore di quello, $0,943 = \frac{2\sqrt{2}}{3}$, che si avrebbe nel caso che gli atomi di alogeno formassero un reticolo esagonale compatto.

È stato scelto il gruppo spaziale D_{6h}^3 ($C 6/mcm$), come quello a più alta simmetria compatibile con i nostri dati sperimentali. Esso richiede l'estinzione dei riflessi di tipo $h0l$ con $l \neq 2n$, nessuno dei quali è stato da noi osservato.

Nella Tabella II è dato un confronto tra distanze reticolari osservate e distanze reticolari calcolate per questa forma.

Lo spettro della forma γ , di colore violetto come la α , non è stato da noi ancora interpretato, ma probabilmente proviene, come per la forma α , da un reticolo a strati.

Diamo nella Tabella III un quadro riassuntivo, comprendente dati nostri e dati di Klemm, delle costanti reticolari e delle forme allotropiche ora note degli alogenuri di titanio.

TABELLA III.

Confronto fra le costanti reticolari di alcune forme allotropiche di trialogenuri di titanio.

TiCl ₃		TiBr ₃		TiI ₃
α	β	α	β (*)	β (*)
C_{3i}^2	D_{6h}^3	C_{3i}^2	D_{3h}^3	D_{3h}^3
$a = b = 6,12$	$a = b = 6,27$	$a = b = 6,4$	$a = b = 6,68$	$a = b = 7,12$
$c = 17,50$	$c = 5,82$	$c = 18,7$	$c = 6,12$	$c = 6,48$
$\frac{c}{a} = 2,86$	$\frac{c}{a} = 0,928$	$\frac{c}{a} = 2,89$	$\frac{c}{a} = 0,916$	$\frac{c}{a} = 0,910$
$d_x = 2,71$	$d_x = 2,59$	$d_x = 4,22$	$d_x = 4,04$	$d_x = 5,00$

(*) Dati comunicati dal prof. W. Klemm al Congr. Int. di Chimica Pura ed Applicata, Parigi 1957.

STRUTTURA DELLA FORMA β DEL TiCl₃.

La struttura delle forma β è risultata completamente interpretabile in analogia alla struttura fibriforme proposta da Klemm per il TiBr₃ nero.

In un primo calcolo delle intensità abbiamo supposto gli atomi di cloro nelle posizioni corrispondenti a un reticolo esagonale compatto e cioè in $x = 1/3$, $z = 1/4$, mentre gli atomi di titanio erano posti in $x = 0$, $z = 0$, nel gruppo spaziale D_{6h}^3 [6].

Già da questo primo calcolo l'accordo era risultato abbastanza soddisfacente. Un netto miglioramento si è avuto spostando gli atomi di cloro in $x = 0,315$, $z = 1/4$ (fig. 2).

Riportiamo l'accordo che risulta da questa ipotesi tra intensità calcolate e intensità osservate nella Tabella IV.

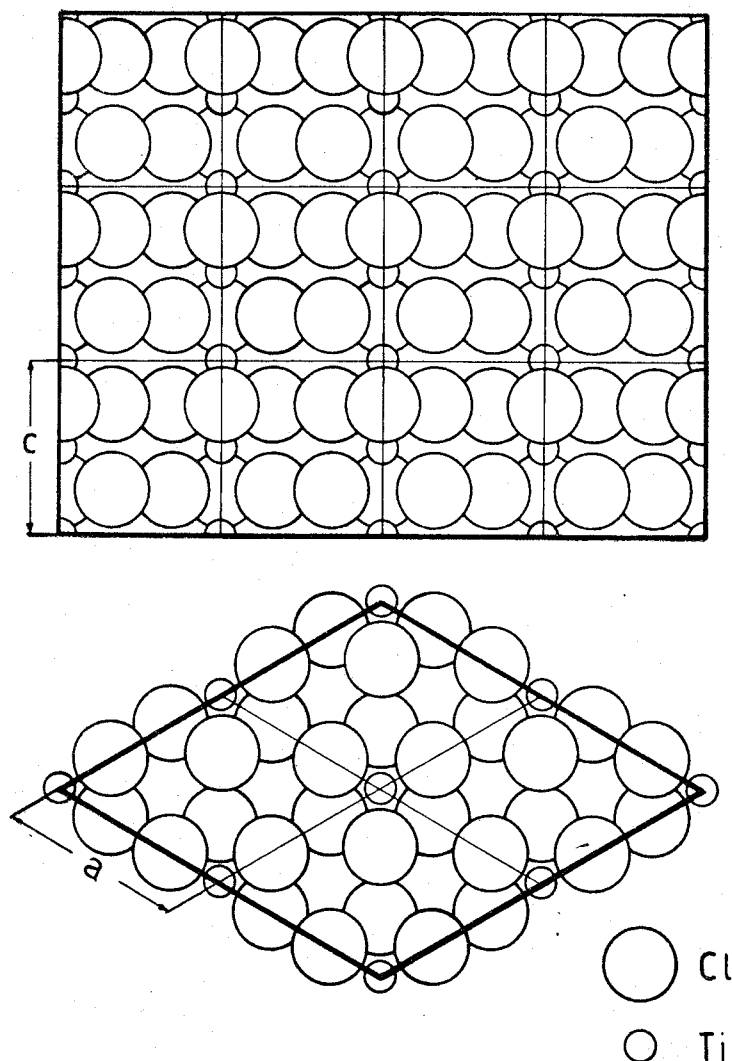
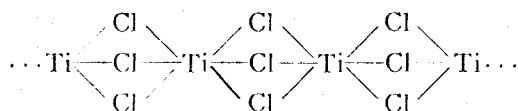


Fig. 2. - Modello della struttura della forma β del TiCl_3 .

Le distanze Ti—Cl risultano uguali a $2,45 \text{ \AA}$, (da confrontare con la distanza $2,46 \text{ \AA}$ nella forma α e di $2,21 \text{ \AA}$ nel TiCl_4), mentre le distanze Cl—Cl risultano uguali a $3,42 \text{ \AA}$ e $3,51 \text{ \AA}$, tra gli atomi di cloro appartenenti a ciascuno dei filari lungo l'asse c



a seconda rispettivamente che appartengano o no al ponte tra gli stessi atomi, ed uguali a $3,72 \text{ \AA}$ (quasi corrispondente a quella del contatto di Van der Waals in strutture molecolari di composti omopolari) tra atomi di Cl di filari adiacenti.

TABELLA IV.

Confronto tra intensità calcolate ed osservate per la forma β del TiCl_3 .

hkl	$d(\text{Å})$	$I_{\text{calc.}} (*)$	$I_{\text{oss.}}$	hkl	$d(\text{Å})$	$I_{\text{calc.}} (*)$	$I_{\text{oss.}}$
10 $\bar{1}$ 0	5,43	1222	<i>f</i>	40 $\bar{4}$ 0	1,36	39	—
11 $\bar{2}$ 0	3,14	1	—	31 $\bar{4}$ 2	1,34	20	—
0002	2,91	82	<i>dd</i>	11 $\bar{2}$ 4	1,32	—	—
11 $\bar{2}$ 1	2,76	1017	<i>mf</i>	20 $\bar{2}$ 4	1,28	11	—
20 $\bar{2}$ 0	2,71	70	—	32 $\bar{5}$ 0	1,25	5	—
10 $\bar{1}$ 2	2,57	173	<i>dd</i>	40 $\bar{4}$ 2	1,23	2	—
11 $\bar{2}$ 2	2,13	577	<i>m</i>	32 $\bar{5}$ 1	1,22	9	—
21 $\bar{3}$ 0	2,06	92	—	22 $\bar{4}$ 3	1,22	58	—
20 $\bar{2}$ 2	1,99	178	<i>dd</i>	21 $\bar{3}$ 4	1,19	27	—
21 $\bar{3}$ 1	1,94	30	—	31 $\bar{4}$ 3	1,19	3	—
30 $\bar{3}$ 0	1,81	346	<i>d</i>	41 $\bar{5}$ 0	1,19	—	—
21 $\bar{3}$ 2	1,68	144	<i>dd</i>	41 $\bar{5}$ 1	1,16	96	<i>ddd</i>
11 $\bar{2}$ 3	1,65	183		32 $\bar{5}$ 2	1,15	69	
22 $\bar{4}$ 0	1,57	—	—	30 $\bar{3}$ 4	1,14	148	<i>ddd</i>
30 $\bar{3}$ 2	1,54	49	—	41 $\bar{5}$ 2	1,10	110	<i>ddd</i>
22 $\bar{4}$ 1	1,51	123	<i>dd</i>	11 $\bar{2}$ 5	1,09	50	
31 $\bar{4}$ 0	1,51	75		50 $\bar{5}$ 0	1,09	1	—
31 $\bar{4}$ 1	1,46	7	—	22 $\bar{4}$ 4	1,07	—	—
0004	1,46	56	<i>ddd</i>	31 $\bar{4}$ 4	1,05	49	—
10 $\bar{1}$ 4	1,41	41	—	32 $\bar{5}$ 3	1,05	6	—
21 $\bar{4}$ 3	1,41	9	—				
22 $\bar{4}$ 2	1,38	116	<i>ddd</i>				

(*) Le intensità calcolate sono in scala relativa e non sono state corrette per il fattore termico e per il fattore di assorbimento.

Nella forma α le distanze di contatto Cl—Cl sono di 3,45 Å tra atomi di ponti tra gli stessi atomi, di 3,53 Å tra atomi di uno stesso strato, ma appartenenti a ponti tra atomi diversi e di 3,69 Å tra strati diversi.

Infine, mentre nella struttura della forma α ogni atomo di titanio ne ha altri tre (giacenti nello stesso piano) come immediati vicini alla distanza

di 3,53 Å, i ponti tra due atomi metallici essendo in questo caso realizzati da due soli atomi di cloro, nella forma β ogni atomo di titanio ne ha altri due (lungo un filare) come immediati vicini alla distanza di 2,91 Å, e i ponti tra i due atomi di titanio sono realizzati in questo caso da tre atomi di cloro.

Le due strutture, rispettivamente della forma α e della forma β , pur avendo alcune caratteristiche in comune, come l'impacchettamento pressoché compatto degli atomi di alogeno e la coordinazione ottaedrica degli atomi di cloro intorno al metallo di transizione, presentano perciò peculiari differenziazioni.

In particolare la forma α può essere considerata come un polimero bidimensionale (come la grafite o la mica) e la forma β come un polimero lineare (come l'amianto).

Le relazioni di carattere generale intercorrenti tra le caratteristiche strutturali del catalizzatore ed il meccanismo della catalisi, che conferisce differente stereospecificità nelle reazioni di polimerizzazione delle diolefine alle due forme del TiCl_3 , verranno discusse in prossimi lavori. Nel caso del TiCl_3 appare chiaramente come la stereospecificità, che esso—esplica nella catalisi eterogena, sia connessa con la sua struttura reticolare.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Brev. it. N. 536.631.
- [2] F. BÖCK, L. MOSER, «Monatsh», 33, 1407 (1912); *ibid.*, 34, 1825 (1913).
- [3] Brev. Belga N. 553.477.
- [4] W. KLEMM, E. KROSE, «Z. Anorg. Chem.», 253, 209/217 (1947).
- [5] W. KLEMM, *Comunicazione tenuta al XVI Congresso di Chimica Pura ed Applicata*, Parigi 1957.
- [6] *Int. Tabellen für Kristallographie - Gebrüder Borntraeger*, Berlin (1935).