

373

29

G. NATTA, G. MAZZANTI E G. PREGAGLIA

---

Complessi metallorganici per riduzione  
di soluzioni idrocarburiche di alogenuri  
di titanio con alluminio

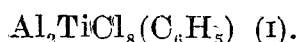
ESTRATTO

DALLA GAZZETTA CHIMICA ITALIANA vol. 89

ROMA 1959

**164. Giulio NATTA, Giorgio MAZZANTI e Gianfranco PREGAGLIA. — Complessi metallorganici per riduzione di soluzioni idrocarburiche di alogenuri di titanio con alluminio.**

**Riassunto.** — Sottoponendo il  $TiCl_4$  ad una reazione di tipo Friedel-Crafts riduttiva con alluminio, cloruro di alluminio e benzolo, è stato ottenuto un complesso cristallizzabile avente formula bruta



Viene dimostrato che il nucleo fenilico è legato ad un metallo con un legame di tipo  $\sigma$ , e che in tale complesso è presente una molecola di cloruro di alluminio che può essere facilmente allontanata per reazione con composti contenenti doppietti elettronici isolati.

Vengono descritte le proprietà catalitiche per la polimerizzazione dell'etilene e del propilene del complesso (I) e del prodotto solido, microcristallino ottenuto da quest'ultimo per eliminazione di una molecola di  $AlCl_3$ .

---

Recenti lavori di E. O. Fischer <sup>(1)</sup> e H. Zeiss <sup>(2)</sup> hanno dimostrato l'esistenza di complessi stabili di metalli di transizione, nei quali nuclei aromatici sono legati al metallo con legami di tipo  $\pi$ .

In particolare Fischer ha preparato complessi di questo tipo, contenenti ad es. vanadio <sup>(3)</sup>, cromo <sup>(4)</sup>, molibdeno <sup>(5)</sup>, renio <sup>(6)</sup>, ferro <sup>(7)</sup>, rutenio <sup>(8)</sup>, facendo reagire, a temperature di circa 150° C un alogenuro del metallo di transizione con cloruro di alluminio ed un metallo (particolarmente alluminio e zinco), usando come solvente benzolo o suoi omologhi. Non è invece riportato in letteratura lo studio di una analoga reazione con alogenuri di titanio.

D'altra parte esistono numerosi esempi di catalizzatori per la polimerizzazione dell'etilene e delle  $\alpha$ -olefine ad alti polimeri lineari, ottenuti riducendo con alluminio il tetracloruro di titanio, in ambiente anidro ed esente da ossigeno, operando in presenza di  $AlCl_3$  <sup>(9)</sup>.

(1) Z. Naturf., 10b, 665 (1955).

(2) J. Am. Chem. Soc., 79, 3062 (1957).

(3) Ber., 90, 250 (1957).

(4) Z. anorg. allgem. Chem., 286, 146 (1956).

(5) Ber., 89, 1805 (1956).

(6) Ber., 90, 2532 (1957).

(7) Ber., 89, 2397 (1956).

(8) Z. anorg. allgem. Chem., 291, 305 (1957).

(9) a) Brevetto tedesco 874215; b) Brevetto Italiano 549625; c) Brevetto belga 552783; d) Brevetto Francese 1149944; e) Brevetto Francese 1149945.

E' ben noto inoltre che i sistemi catalitici più tipici e più attivi nella polimerizzazione dell'etilene <sup>(10)</sup> e delle alfa-olefine <sup>(11)</sup> sono preparati da alogenuri di titanio e composti alluminio alchilici. E' stato dimostrato che in questi catalizzatori sono presenti complessi bimetallici contenenti legami metallorganici di tipo  $\sigma$  e che la polimerizzazione avviene per inserimento delle molecole di monomero su questi legami metallo-carbonio <sup>(12)</sup>.

Abbiamo ritenuto interessante esaminare se, effettuando in benzolo la reazione tra  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$  e alluminio, era possibile isolare complessi bimetallici in cui erano presenti legami metallorganici di tipo  $\sigma$ , e piuttosto complessi in cui due nuclei aromatici erano legati al titanio con legami di tipo  $\pi$ .

STUDIO DELLA REAZIONE TRA TETRACLORURO DI TITANIO, ALLUMINIO,  
CLORURO DI ALLUMINIO E BENZOLO

Abbiamo studiato la reazione tra  $TiCl_4$ ,  $AlCl_3$  e alluminio in benzolo, alla temperatura di ebollizione di quest'ultimo, in atmosfera di azoto purissimo. Poichè il sistema è eterogeneo, abbiamo mantenuto una buona agitazione durante le prove.

Le quantità dei diversi reattivi sono state variate secondo il seguente rapporto:

Al tra 1 e 8 g.atomi/g.mole di  $TiCl_4$   
 $AlCl_3$  tra 0.1 e 2 g.moli/g.mole di  $TiCl_4$

Si è sempre usato un forte eccesso di benzolo (15 g.moli per g.mole di  $TiCl_4$ ).

Nelle condizioni sopra indicate si osserva, dopo un certo tempo, un cambiamento del colore della soluzione da giallo chiaro a rosso violaceo. Operando come è dettagliatamente descritto nella parte sperimentale, è stato possibile isolare, dopo filtrazione ed evaporazione del benzolo, un prodotto cristallino, prevalentemente pulverulento di colore violaceo.

Questo prodotto non presenta un punto di fusione netto, ma, per riscaldamento, si decompone alla temperatura di 110°-115° C. Esso è molto solubile in benzolo o toluolo e praticamente insolubile in eptano e idrocarburi alifatici.

(10) K. ZIEGLER, Brevetto Belga 533362; Z. angew Chem., 67, 426 (1955).

(11) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, a) Brevetto Italiano 537425; b) Brevetto Italiano 526101; G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI, P. LONGI, questa Gazzetta, 87, 549 (1957); G. NATTA, G. MAZZANTI e P. LONGI, questa Gazzetta, 87, 570 (1957).

(12) G. NATTA, P. PINO, E. MANTICA, F. DANUSSO, G. MAZZANTI e M. PERALDO, Chimica Industriale, 38, 124 (1956).

Il prodotto alterato per ossidazione imbrunisce e si scioglie solo parzialmente in benzolo con colorazione rossiccia.

Il prodotto cristallino, viola, che si ottiene per accurata eliminazione del solvente si decompone molto rapidamente con l'ossigeno e l'umidità dell'aria con formazione di HCl e di fenolo. Questo comportamento è in accordo con la presenza di un gruppo fenilico facilmente ossidabile.

La composizione del prodotto di reazione non varia, variando la quantità dei diversi reattivi entro i limiti sopra indicati, come risulta dalla tabella I. Si può però osservare che le rese con cui si ottiene questo prodotto sono più elevate (circa 92%) per un rapporto molare  $\text{TiCl}_4 : \text{Al} : \text{AlCl}_3 = 1 : 2 : 2$ .

Come si può rilevare dalla tabella I i risultati dell'analisi chimica sono in buon accordo con la formula bruta  $\text{Al}_2\text{TiCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$  (1).

TABELLA I.

REAZIONE DI FRIEDEL-CRAFTS RIDUTTIVA SUL  $\text{TiCl}_4$  A  $80^\circ \text{C}$ 

Reattivi impiegati					Durata ore	Prodotto ottenuto			
$\text{TiCl}_4$ (moli)	$\text{AlCl}_3$ (moli)	Al (moli)	$\text{C}_6\text{H}_6$ (moli)	Rapporto molare $\text{Ti}/\text{AlCl}_3/\text{Al}/\text{C}_6\text{H}_6$		Rese (1) %	Al %	Ti %	Cl %
0,09	0,09	0,27	1,4	1 : 1 : 3 : 15	13	60	11,77 —	10,25 —	60,65 60,60
0,06	0,06	0,12	1,2	1 : 1 : 2 : 20	6	20	11,67 11,64	10,30 10,50	60,80 —
0,09	0,117	0,180	1,8	1 : 1,3 : 2 : 20	20	92	11,60 11,47	10,38 —	60,90 —
0,03	0,06	0,09	0,51	1 : 2 : 3 : 17	80	80	—	—	61,40
0,05	0,03	0,4	1	1 : 0,6 : 8 : 20	15	25	11,90	10,30	61,10
Calcolato per $\text{Al}_2\text{TiCl}_3\text{C}_6\text{H}_5$ ...							11,67	10,35	61,30

(1) = riferite al  $\text{TiCl}_4$ .

COMPORAMENTO CHIMICO DEL COMPLESSO  $\text{Al}_2\text{TiCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5)$ 

La presenza di un nucleo fenilico è stata qualitativamente confermata dal fatto che per trattamento con acqua, in assenza di ossigeno, si ha una reazione fortemente esotermica e formazione di benzolo. Inoltre, facendo gorgogliare ossigeno in una soluzione benzenica del complesso, idrolizzando con acido solforico diluito ed estraendo con etere, si può isolare fenolo.

Questi risultati ci consentono di concludere che il nucleo fenilico è legato ad uno dei metalli presenti nel complesso con un legame di tipo  $\sigma$ .

La presenza di titanio trivalente è stata confermata, oltre che dalla demolizione descritta più avanti, anche dalla titolazione con solfato ferrico (\*).

Riscaldando il complesso 1 in alto vuoto (0,01-0,02 mm) esso si decompone, mentre sublima  $\text{AlCl}_3$ .

La presenza di una molecola di  $\text{AlCl}_3$  legata labilmente al resto del complesso è confermata dai risultati ottenuti nelle reazioni effettuate a temperatura ambiente o inferiore, con composti contenenti doppietti elettronici isolati, quali ad esempio il dibutiletere, o il tetraidrofurano.

Aggiungendo infatti ad una soluzione benzenica del complesso 1, mantenuta a temperatura ambiente, una soluzione di tetraidrofurano in benzolo (rapporto tra le moli del complesso e le moli di tetraidrofurano compreso tra 0,5 e 2), operando come indicato nella parte sperimentale, si può isolare dalla soluzione benzenica un prodotto cristallino costituito da tetraidrofuranato del cloruro di alluminio  $\text{AlCl}_3 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , già isolato da G. G. Evans (13).

Le quantità di tetraidrofuranato isolate corrispondono ad oltre il 90% del cloruro di alluminio che sarebbe previsto come legato labilmente nel complesso di partenza.

In base a questi risultati si può assegnare al complesso 1 la formula  $[\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{AlCl}_3$ .

Se la reazione con tetraidrofurano è effettuata a caldo ( $50 \div 60^\circ \text{C}$ ) e per lunghi tempi, il complesso 1 subisce una demolizione più spinta e, oltre al tetraidrofuranato del cloruro di alluminio, è possibile isolare un precipitato cristallino, che si presenta in forma di lamelle verdi, solubili in benzolo e toluolo, ma insolubili in idrocarburi alifatici.

L'analisi di questo prodotto ha confermato che esso è costituito da un tetraidrofuranato del  $\text{TiCl}_3$ :

	trov. %:	Ti 13,02;	Cl 28,90;
per $3\text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{TiCl}_3$	calc. :	12,94;	28,73.

Studiando la reazione tra  $\text{TiCl}_3$  e tetraidrofurano, abbiamo potuto confermare l'esistenza di composti di addizione aventi la composizione sopraindicata. I risultati di questa ricerca saranno oggetto di un'altra comunicazione (14).

Alcuni nostri tentativi di isolare un tetraidrofuranato del dicloro-monofenil-alluminio nei prodotti di reazione del complesso 1 con tetra-

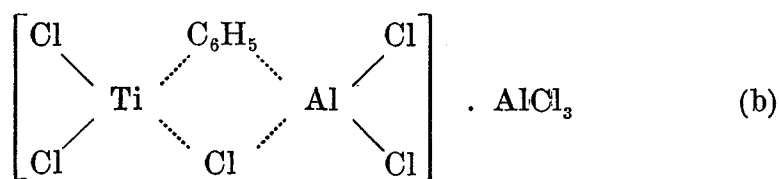
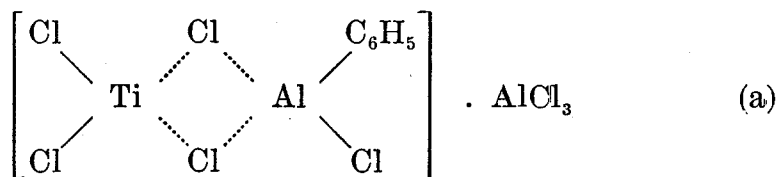
(\*) La riduzione del titanio alla valenza 3, mediante l'alluminio metallico, nelle blande condizioni da noi adottate, è possibile solo in presenza di  $\text{AlCl}_3$ . Infatti in alcune nostre prove effettuate in assenza di  $\text{AlCl}_3$ , non è stato possibile isolare composti definiti.

(13) J. Am. Chem. Soc., 76, 4861 (1954).

(14) G. PREGAGLIA, G. MAZZANTI e D. MORERO, Ann. Chimica, 49 (1959).

idrofurano, sono falliti in quanto, come è stato confermato a parte, il composto  $C_4H_8O \cdot AlCl_2(C_6H_5)$  non è un solido cristallino.

Le possibili formule di struttura del complesso (1), in accordo con i risultati dell'analisi e con le proprietà chimiche sono le seguenti:



Di queste, la formula (a) appare molto più probabile della (b) in quanto è certamente più probabile l'esistenza di ponti simmetrici rispetto all'asse passante per il titanio e l'alluminio. Nella formula (a) il titanio è legato all'alluminio mediante ponti di cloro analoghi a quelli già riscontrati nelle molecole dimere di cloruro di alluminio, e in altri complessi cristallizzabili da noi precedentemente trattati, aventi formula generale  $(C_5H_5)_2TiCl_2AlR_1R_2$  <sup>(15)</sup>.

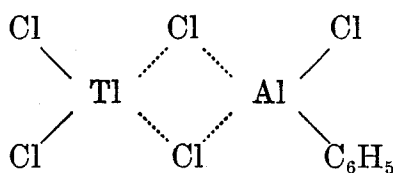
Se la reazione con tetraidrofurano è effettuata a temperatura ambiente o inferiore e con un difetto del reattivo donatore di elettroni, si forma un precipitato pulverulento, di colore bruno, insolubile negli idrocarburi aromatici ed alifatici.

La insolubilità di questo prodotto ne ha reso impossibile la purificazione per ricristallizzazione.

Ciononostante, i risultati dell'analisi chimica sono molto prossimi a quelli prevedibili per un composto di formula bruta  $TiAlCl_5(C_6H_5)$ .

trov. % : Ti 15,45; Al 8,27; Cl 53,10;  
per  $TiAlCl_5(C_6H_5)$  calc. : 14,55; 8,19; 53,84.

Tenendo conto che questo prodotto viene preparato dal complesso (1) per eliminazione di una molecola di  $AlCl_3$ , esso dovrebbe avere la formula di struttura:



(15) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e U. GIANNINI, Suppl. Ricerca sci., 28 (1958).

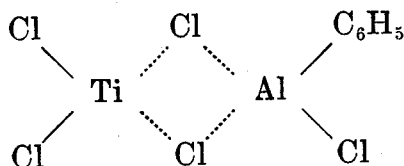
PROPRIETÀ CATALITICHE DEI COMPLESSI  $[\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{AlCl}_3$   
 e  $\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)$  NELLA POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE E DEL PROPILENE

Il complesso avente formula  $[\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{AlCl}_3$  in soluzione benzenica ed alla temperatura di 80-85° C, promuove la polimerizzazione dell'etilene con formazione di polimeri ad alto peso molecolare, aventi elevata cristallinità all'esame con i raggi X (vedi tabella II), accompagnati da polimeri liquidi a basso peso molecolare presenti in minor proporzione.

Negli spettri I.R. dei polimeri così ottenuti, è nettamente rilevabile la presenza di un assorbimento a 14,33  $\mu$  attribuibile a nuclei fenilici legati alle catene di polimero.

Sebbene la formazione di polietileni lineari, nei quali almeno una parte delle catene contiene come gruppi terminali i gruppi fenilici inizialmente legati nel complesso, sia da attribuire ad un meccanismo di polimerizzazione di tipo anionico, il complesso  $[\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{AlCl}_3$  presenta anche carattere acido. Esso infatti è capace di provocare una rapida polimerizzazione del propilene con formazione di polimeri oleosi, analogamente a quanto si verifica nella polimerizzazione di questo monomero con cloruro di alluminio o con tetracloruro di titanio.

Il complesso solido, microcristallino:



è capace di promuovere da solo la polimerizzazione dell'etilene con velocità molto superiore a quella riscontrata con il complesso  $[\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)] \cdot \text{AlCl}_3$  fornendo polimeri esenti da frazioni oleose a basso peso molecolare (vedi tabella III). Anche in questo caso, l'esame dello spettro di assorbimento I.R. delle frazioni a più basso peso molecolare (estraibili con eptano) ha consentito di stabilire la presenza di gruppi fenilici legati alle catene polimeriche.

Questo complesso promuove da solo, sia pure con un'attività molto inferiore a quella dei più tipici catalizzatori stereospecifici <sup>(16)</sup> la polimerizzazione del propilene (vedi tabella III) con formazione di polimeri lineari ad alto peso molecolare. Per frazionamento mediante estrazione con solventi bollenti, secondo i criteri illustrati in precedenti lavori <sup>(17)</sup>, sono state isolate delle frazioni estraibili con etere costituite da polimeri amorfi, non cristallizzabili, delle frazioni estraibili con n-eptano co-

(16) G. NATTA, P. PINO, G. MAZZANTI e P. LONGI, questa Gazzetta, 87, 528 (1957).

(17) G. NATTA, P. PINO e G. MAZZANTI, questa Gazzetta, 87, 528 (1957).

TABELLA II.

ATTIVITÀ CATALITICA DEL COMPLESSO  $[\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{AlCl}_3$  NELLA POLIMERIZZAZIONE DELL'ETILENE.  
CONDIZIONI DI POLIMERIZZAZIONE: TEMPERATURA 80°C, DURATA 14 ORE, PRESSIONE INIZIALE 15 ATM.

[AlTiCl <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] moli	Solvente		Polietilene solido g	Frazionamento del polimero ottenuto				cristallinità %	
	tipo	cm <sup>3</sup>		Frazione estraibile con		Residuo			
				etere %	eptano % [η]	%	[η]		
0,007	benzolo	100	12,6	28,6	6,4	0,147	6,5	1,28	85
0,003	eptano	100	15,5	27	23,4	0,15	49,4	0,9	86

[η] = viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135°C.

TABELLA III.

ATTIVITÀ CATALITICA DEL COMPLESSO  $\text{AlTiCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ , SOSPESO IN BENZOLO, NELLA POLIMERIZZAZIONE  
DELL'ETILENE E DEL PROPILENE

AlTiCl <sub>5</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) moli	Monomero	Condizioni di polimerizzazione			Polimero ottenuto g	Frazionamento del polimero ottenuto						
		benzolo cm <sup>3</sup>	tempo ore	Pres- sione atm		T °C	Frazione estraibile con		Residuo			
							acetone %	etere %	eptano % [η]	%	[η]	cristallinità %
0,007	etilene	200	3	20	85	—	0,25	1,1	0,11	98,65	ca. 9	87,2
0,004	propilene	100	16	25	110	53,3	27	10,8	0,89	10,2	3,97	72

[η] = viscosità intrinseca in soluzione di tetralina a 135°C.



stituite da polimeri a stereoblocchi e delle frazioni non estraibili con n-eptano costituite da polipropilene altamente isotattico.

Negli spettri I.R. delle frazioni a più basso peso molecolare (estraibili con etere e con eptano) è stata rilevata la presenza di bande a 13,16 e 14,33  $\mu$  attribuibili a gruppi benzilidenici  $C_6H_5-CH<$ .

La presenza di questi gruppi terminali è in accordo con un meccanismo di polimerizzazione di tipo anionico coordinato, secondo il quale l'inizio della polimerizzazione avviene per associazione tra una molecola di monomero ed un complesso elettrone-deficiente contenente un metallo di transizione. Tale molecola, polarizzata nel senso  $R-\overset{(+)}{C}H-\overset{(-)}{C}H_2$ , si addiziona, secondo un meccanismo ionico, al gruppo fenilico elettronegativo ed all'ione elettropositivo provenienti dalla dissociazione eterolitica del legame metallo-fenile.

### CONCLUSIONI

Sottoponendo il  $TiCl_4$  ad una reazione di tipo Friedel-Crafts riduttiva si ottengono complessi contenenti titanio, alluminio e legami metallorganici di tipo  $\sigma$ . Il comportamento del  $TiCl_4$  in questa reazione differisce da quello degli alogenuri dei metalli di transizione dei gruppi dal v all'viii del sistema periodico che forniscono complessi contenenti nella molecola un atomo del metallo di transizione legato con legami  $\pi$  a nuclei aromatici.

L'attività catalitica per la polimerizzazione dell'etilene e del propilene presentata dai complessi oggetto di questa nota ci induce a ritenere che anche l'attività di altri catalizzatori ottenuti per riduzione del  $TiCl_4$  in ambienti idrocarburici, senza ricorrere all'impiego diretto di composti metallorganici sia dovuta alla formazione di complessi contenenti legami metallo-carbonio di tipo  $\sigma$ .

Le soluzioni idrocarburiche del complesso  $[AlTiCl_3(C_6H_5)] \cdot AlCl_3$  polimerizzano l'etilene (ma non il propilene) a polimeri lineari confermando che la polimerizzazione dell'etilene a polimeri lineari non richiede l'impiego di catalizzatori eterogenei.

Il complesso insolubile microcristallino  $AlTiCl_3(C_6H_5)$  polimerizza anche il propilene, in accordo con nostre precedenti osservazioni sperimentali, secondo le quali per la polimerizzazione stereospecifica di questo monomero è necessario impiegare sistemi catalitici contenenti una fase eterogenea avente un componente cristallino.

## PARTE SPERIMENTALE

### REATTIVI

*Alluminio.* — Poiché l'esito della reazione dipende in gran parte dallo stato di suddivisione dei reattivi solidi, si è preferito l'impiego di allu-

minio finemente macinato in atmosfera di azoto e mantenuto in una soluzione eptanica al 10% di  $AlEt_3$ .

$AlCl_3$ . — Il prodotto Merck è stato sublimato a pressione ridotta poco prima dell'impiego.

*Benzolo*. — È stato distillato su sodio, poi rettificato su  $AlEt_3$  e mantenuto quindi in atmosfera di azoto purissimo.

$TiCl_4$ . — Si è usato il prodotto Erba R.P.

*Preparazione del complesso ( $AlTiCl_5C_6H_5$ )*.  $AlCl_3$ . — In un pallone da 250 cm<sup>3</sup> a tre colli provvisto di agitatore meccanico, refrigerante a ricadere e imbuto gocciolatore, si introducono in atmosfera di azoto purissimo 24 g (0,18 moli) di  $AlCl_3$ , 3,1 g (0,117 moli) di Al e 140 cm<sup>3</sup> di benzolo. Si riscalda la sospensione sotto agitazione fino alla temperatura di ebollizione del benzolo e si fa gocciolare una soluzione di 9,5 cm<sup>3</sup> (0,09 moli) di  $TiCl_4$  disciolti in 20 cm<sup>3</sup> di benzolo. La colorazione passa in breve tempo al verde e poi al rossiccio. Dopo 20 ore è scomparso quasi completamente il corpo di fondo e la soluzione benzenica ha assunto colorazione viola.

Operando sempre in atmosfera di azoto, si sostituisce all'agitatore meccanico un sifone munito di setto filtrante e si trasferisce la soluzione in un provettone munito di rubinetto laterale.

Si evapora il solvente a pressione ridotta portando la temperatura a 40-50° C. Il complesso viola, che cristallizza sulle pareti sotto forma di piccoli prismi quando la soluzione diviene satura, si trasforma alla fine in una polvere microcristallina omogenea.

Per assicurare l'eliminazione totale di eventuali tracce di  $TiCl_4$ , si riscalda il prodotto a 50-60° C a una pressione di 0,5 mm per circa 3 ore.

Si osserva però che il  $TiCl_4$  è completamente reagito, quando si sia prolungato per oltre 10 ore il tempo di reazione.

*Riconoscimento della presenza di gruppi fenilici nel complesso 1.* — Grammi 2,32 di complesso (1) vengono disciolti in 25 cm<sup>3</sup> di  $C_6H_6$  e si fa gorgogliare nella soluzione per 2 ore una corrente di ossigeno. Si idrolizza con  $H_2SO_4$  al 10%, e si estrae per 3 volte con etere. La fase organica si estrae anche con NaOH al 5%, e vi si aggiunge dopo acidificazione un eccesso di una soluzione al 10% di  $Br_2$  disciolto in KBr al 15%. Il precipitato voluminoso giallo viene filtrato ed essiccato in Gooch a pressione ridotta e a 60° C fino a peso costante (g 0,754). La resa è del 46%, calcolata sui gruppi fenili teoricamente presenti.

Su alcuni campioni si determina il fenolo per via volumetrica, aggiungendo una soluzione di bromuro-bromato alla soluzione acquosa acida in assenza di aria. Si agita e si lascia reagire per 15 minuti alla temperatura di 15-20° C. Si introducono 20 cm<sup>3</sup> di soluzione al 10% di KI e si agita

per qualche minuto, titolando infine con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{N}/10$  lo iodio spostato. Le determinazioni variano sempre tra il 46 e il 49% del teorico.

L'ossidazione di composti metallorganici di questo tipo fornisce molto spesso nella determinazione dei gruppi fenilici, valori inferiori al 50% del teorico (18).

*Determinazione del Titanio trivalente.* — Grammi 1,469 di complesso viola, chiusi in fiala di vetro, vengono introdotti in una bottiglia con tappo a smeriglio da 500  $\text{cm}^3$  contenente 150  $\text{cm}^3$  di  $\text{HCl}$  diluito 1:2, saturati con  $\text{CO}_2$ . Agitando energicamente si rompe la fiala, si lascia a riposo per circa 40 minuti e poi si titola con una soluzione di allume ferrico  $\text{N}/10$ , usando come indicatore solfocianuro ammonico fino al primo viraggio rosa, stabile per 3-5 minuti. Si consumano 31,1  $\text{cm}^3$  pari a  $3,1 \cdot 10^{-3}$  equivalenti di  $\text{Ti}^{\text{III}}$ , mentre il consumo teoricamente prevedibile è di  $3,18 \cdot 10^{-3}$  equivalenti.

*Decomposizione del complesso 1 con tetraidrofurano.* — Grammi 5,37 di complesso 1 vengono introdotti in atmosfera di azoto in un provettone di vetro contenente un agitatore elettromagnetico e vengono aggiunti circa 80  $\text{cm}^3$  di benzolo. Si immerge il recipiente in un bagno alla temperatura di 20° C e mantenendo la massa in agitazione, si aggiunge lentamente una soluzione benzenica di 1,92  $\text{cm}^3$  di tetraidrofurano (distillato due volte su  $(\text{LiAlH}_4)$ ). La quantità di tetraidrofurano corrisponde a quella necessaria per complessare una molecola di  $\text{AlCl}_3$  con formazione di  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . La reazione è esotermica e si separa subito un precipitato scuro leggerissimo che dopo lenta decantazione viene lavato ripetutamente con 40-50  $\text{cm}^3$  di benzolo. I diversi lavaggi benzenici vengono riuniti e per evaporazione forniscono 2,95 g di una polvere bianca. Per cristallizzazione da eptano e toluolo, oppure eptano e tetraidrofurano si isolano aghi setacei bianchi che all'infrarosso e all'analisi chimica confermano la formula  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

	trov. % :	Al 9,70 ;	Cl 38,60 ;
per $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	calc. :	9,72 ;	38,34.

Si recupera in tal modo sotto forma di eterato, il 92% del  $\text{AlCl}_3$  che era previsto legato labilmente nel complesso.

Al precipitato nero che è rimasto come residuo della reazione si aggiungono ancora 40  $\text{cm}^3$  di tetraidrofurano e si riscalda per 8 ore a 50° C. Si ottiene una soluzione di color verde, da cui si separano, per lento raffreddamento, cristalli verdi a forma di lamelle, solubili in tetraidrofurano e benzolo, insolubili in eptano e etere di petrolio. Per una più accurata

(18) J. Am. Chem. Soc., 75, 3878 (1953).

purificazione essi possono essere sciolti e cristallizzati da una miscela benzolo-toluolo. L'analisi corrisponde alla formula  $TiCl_3 \cdot 3C_6H_6O$ .

*Isolamento del complesso  $AlTiCl_5(C_6H_5)$ .* — In un palloncino da 250 cm<sup>3</sup>, munito di agitatore meccanico e di imbuto gocciolatore, si introducono g 7,5 di complesso viola e 150 cm<sup>3</sup> di benzolo. Si immerge il pallone in un bagno a 5° C e si fa gocciolare lentamente, mantenendo una energica agitazione, una soluzione di 2,5 cm<sup>3</sup> di tetraidrofurano in 30 cm<sup>3</sup> di benzolo. Questa quantità è leggermente in difetto rispetto a quella calcolata per eliminare completamente, come eterato, il cloruro di alluminio legato labilmente nel complesso. Un precipitato bruno si separa e decanta lentamente, lasciando lo strato benzenico leggermente colorato in viola (complesso I non reagito). Si filtra la soluzione con un sifone munito di setto filtrante e si lava per tre volte con 50 cm<sup>3</sup> di benzolo. Operando in atmosfera di azoto purissimo esente da ossigeno e umidità, il solvente di lavaggio è incolore. Si evapora il solvente a pressione ridotta e si riscalda infine il prodotto polverulento a 50° C alla pressione di 1 mm. Si pesano g 4,18 corrispondenti al 79% della resa teorica.

*Analisi dei complessi.* — Si decompongono i complessi con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5% in beuta a smeriglio. Nella soluzione si determina il titanio con cupferron, mentre l'alluminio si calcola per differenza dalla somma degli ossidi.

Il cloro si determina a parte, decomponendo il campione in esame con una soluzione ammoniacale tamponata, precipitando AgCl e determinando l'Ag con mercaptobenzotiazolo <sup>(19)</sup>.

Milano. — Istituto di Chimica Industriale del Politecnico - 29 maggio 1959.

(19) I. UBALDINI e F. CAPIZZI-MAITAN, *Chimica Industriale*, 37, 779 (1955).

---