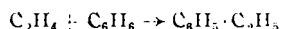


Tabelle 1.

Katalysator		C_6H_6	C_2H_5Cl	Maximale RG $cm^3 HCl/min$	Reaktions- dauer min	
Art	in etwa 20 cm ³ CS_2					
	g	cm ³	cm ³			
$AlCl_3$	{	0,2	2	0,2	0,04—0,08 0,05	700—1200 1500
		0,8	2	0,2		
$GaCl_3$	{	0,13	0,2	0,2	2	40
		0,13	1	1	3	20
		0,13	1	1	>5	?

die den mit $GaCl_3$ erreichbaren nahe kommen. Z. B. kam ein Gemisch mit 0,2 g $AlCl_3$ und 2 cm³ Benzol, das mit 0,2 cm³ Propylchlorid ausreagiert hatte, bei nochmaligem Zusatz von 0,2 cm³ Propylchlorid bis auf eine Geschwindigkeit von 0,4 cm³ HCl/min . Ferner erreichte ein Gemisch mit 1 cm³ Benzol, 0,23 g $AlCl_3$ und 0,5 cm³ Propylchlorid nach 3 h Anlaufzeit eine Geschwindigkeit von mehr als 1 cm³/min. Es ist also noch nicht sicher, ob nicht in Lösung gegangenes $AlCl_3$ dem gelösten $GaCl_3$ unter sonst gleichartigen Bedingungen an Aktivität etwa gleichkommt.

3. Von der technisch wichtigen Kohlenwasserstoffsynthese



(bzw. höhere Homologe) ist bekannt⁶⁾, daß dem Benzol sehr beträchtliche $AlCl_3$ -Mengen zugesetzt werden (z. B. 15 oder 25 Gew.-%), und daß hier die Reaktion erst nach Bildung einer flüssigen Phase in stärkerem Maße einsetzt. Bei unseren Versuchen zeigte sich aber auch nach Bildung dieser flüssigen Phase des $AlCl_3$ eine entschiedene Überlegenheit des $GaCl_3$, und zwar sowohl hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit als auch der mit dem Katalysator umzusetzenden Menge. Letzteres zeigt ansatzweise Tab. 2.

Tabelle 2.

Katalysator		Absorb. Menge Äthylen (m-Mol) Menge Katalysator (m-Mol)
Art	Menge in 20 cm ³ Benzol g	
$AlCl_3$ technisch	1,08	1,55 : 12,6
$AlCl_3$ rein	0,31	2,37 : 2,31
$AlCl_3$ rein	0,53	5,00 : 3,98
$AlCl_3$ rein	0,97	7,98 : 7,28
$AlCl_3$ rein	1,28	11,9 : 9,1
$AlCl_3$ rein	1,45	12,7 : 10,9
$GaCl_3$	0,19	15,6 : 1,08
$GaCl_3$	0,26	21,7 : 1,48
$GaCl_3$	0,287	24,7 : 1,65

Während also auch reines, aus Al-Metall selbst bereitetes $AlCl_3$ nicht viel mehr als die äquimolare Menge C_2H_4 umzusetzen vermag, ist mit $GaCl_3$ bei beträchtlicher Reaktions-

⁶⁾ Z. B. S. Natelson, Ind. Engng. Chem. 25, 1991 [1933].

geschwindigkeit die 15fache Menge umzusetzen, und selbst dann war ein vollständiger Stillstand der Reaktion noch nicht festzustellen. Bei einem mit 600 g Benzol und 4,54 g $GaCl_3$ durchgeführten Großversuch wurden sogar etwa 70 g Äthylen aufgenommen, d. h. etwa 100 Mol Äthylen je Mol $GaCl_3$, ohne daß das Ende der Reaktion erreicht war. Es ist zwar nicht wahrscheinlich, daß das frühzeitige Ende der $AlCl_3$ -Aktivität im Wesen der Reaktion begründet liegt, sondern es dürfte ein vergiftender Einfluß obwalten, der vielleicht durch geeignete Gegenmaßnahmen zu heben ist, — jedoch bleibt die Tatsache bestehen, daß sich unter sonst gleichen Bedingungen das $GaCl_3$ dem $AlCl_3$ bei dieser Reaktion hoch überlegen zeigte. Über Reaktionsmechanismus und Geschwindigkeitsgesetz konnten noch keine Aussagen gewonnen werden, da bei den Versuchen Unregelmäßigkeiten auftreten, die auf die Mitwirkung eines noch unbekannten Aktivators schließen lassen.

Zusätzlich sei bemerkt, daß sich Indiumchlorid bei der gleichen Reaktion (Äthylbenzolbildung) als völlig unwirksam erwies. Dies entspricht der Abnahme der katalytischen Aktivität in der Nachbarreihe des Periodischen Systems von $ZnCl_2$ zu $CdCl_2$ und hängt zusammen mit dem stärker salzartigen Charakter des $InCl_3$ (bzw. $CdCl_2$) gegenüber dem $GaCl_3$ (bzw. $ZnCl_2$).

Zusammenfassung.

Unsere bisherigen Versuche haben also an zwei verschiedenartigen Beispielen der Kohlenwasserstoffsynthese bewiesen, daß das $GaCl_3$ ein ausgezeichnete Katalysator ist und sich unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen sogar dem $AlCl_3$ überlegen erweist. Sicherlich kann dieser Befund nicht ohne weiteres dazu berechtigen, dem $GaCl_3$ eine laboratoriums-mäßige oder gar technische Bedeutung als Katalysator bei organischen Umsätzen zu prophezeien. Denn würden sich die Vorzüge des $GaCl_3$ darauf beschränken, daß es schneller arbeitet und weniger leicht deaktiviert wird als das $AlCl_3$, so würde doch niemand darum allein das teure $GaCl_3$ dem billigen $AlCl_3$ vorziehen. Aber es ist nicht anzunehmen, daß der Unterschied dieser beiden Katalysatoren nur ein quantitativer ist; vielmehr ist mit größter Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, daß sich bei weiterer Forschung auch qualitative Unterschiede ergeben werden, d. h. es werden sich Reaktionen finden, die nur mit $GaCl_3$, aber nicht mit $AlCl_3$ zu erzielen sind, oder auch solche, die mit $GaCl_3$ vorzugsweise in anderer Richtung ablaufen als mit $AlCl_3$. In diesen Fälle werden dann leicht präparative oder technische Interessen eine umfangreichere Verwendung des Galliumchlorids zu Folge haben.

Eingeg. 29. Mai 1941. [A. 65.]

Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff der Formel Ga_2H_6 *)

Von Prof. Dr. EGON WIBERG und Dr. THEODOR JOHANNSEN

Chemisches Institut der Universität München, Anorganische Abteilung

Nach unseren bisherigen Kenntnissen bilden alle bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente sowie das Bor flüchtige Wasserstoffverbindungen. Tragen wir diese Verbindungen in das „gekürzte“ — d. h. nur die Hauptgruppen umfassende — Periodensystem der Elemente¹⁾ ein, so ergibt sich das folgende Bild:

Na		H						He
He	Li	Be	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF	Ne
Ne	Na	Mg	Al	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	Ar
Ar	K	Ca	↑ Ga	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr	Kr
Kr	Rb	Sr	In	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HJ	X
X	Cs	Ba	↓ Tl	PbH_4	BiH_3	H_2Po		Rn

Die letzten Lücken in diesem System der Wasserstoffverbindungen wurden in den Jahren 1918—1920 geschlossen, in denen es gelang, die Existenz eines flüchtigen Poloniumwasserstoffs, Wismutwasserstoffs, Zinnwasserstoffs und Bleiwasserstoffs nachzuweisen. Daß gerade diese Ver-

bindungen erst so verhältnismäßig spät entdeckt worden sind, hängt damit zusammen, daß die Unbeständigkeit der flüchtigen Wasserstoffverbindungen und damit auch die experimentellen Schwierigkeiten bei ihrer Darstellung in der Richtung von rechts nach links und von oben nach unten im Periodensystem wachsen. Die obengenannten letzttaufgefundenen Verbindungen sind bereits so schwierig zu gewinnen, daß bei ihnen z. T. noch keine eindeutige Analyse vorliegt. Daher erschien es wenig aussichtsreich, die von A. Stock seit dem Jahre 1912 systematisch durchgeführten Untersuchungen am Bor auch auf dessen Homologe auszudehnen und damit von der vierten Gruppe des Periodensystems weiter nach links in die dritte Gruppe vorzustoßen. So kommt es, daß seit über 20 Jahren keine neue flüchtige Wasserstoffverbindung eines Elements mehr aufgefunden worden ist.

Da nun inzwischen die anorganische Experimentiertechnik — vor allem dank der bahnbrechenden Arbeiten A. Stocks — neue Fortschritte gemacht hat, lag es nahe, unter Zuhilfenahme moderner apparativer Hilfsmittel und Arbeitsmethoden die Frage des Gültigkeitsbereichs der eingangs wiedergegebenen Regel erneut aufzugreifen und nach Wasserstoffverbindungen der dritten Gruppe des Periodensystems zu suchen. Diese Aufgabe konnte mit um so größerer Hoffnung auf Erfolg in Angriff genommen werden, als sich in der Literatur zahlreiche Hinweise fanden, die für die Existenz solcher Verbindungen sprachen.

*) Vorgelesen von E. Wiberg auf der Tagung der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDC in Prag am 15. Mai 1941. Ein ausführlicher Bericht über die Arbeit samt den experimentellen Unterlagen wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

¹⁾ Die Übergangselemente (Nebengruppen) zwischen der 2. und 3. Hauptgruppe sind bei diesem System nach Analogie der Seltenen Erden fortgelassen und nur durch den gestrichelten Pfeil zum Ausdruck gebracht.

So nimmt z. B. E. Duter²⁾ bei der Elektrolyse von dest. Wasser zwischen Aluminiumelektroden das intermediäre Auftreten eines Aluminiumwasserstoffs an, um die Korrosion der Kathode zu erklären. Nach Lequoc de Boisbauvran³⁾ soll der beim Eintragen von Gallium(II)-chlorid in Wasser entstehende Wasserstoff einen äußerst widerlichen Geruch besitzen und in der Lösung ein Verlust an Gallium festzustellen sein, was beides auf die Bildung eines flüchtigen Galliumwasserstoffs hindeutet. Beim Auflösen von Indium(I)-oxyd in verd. Salzsäure werden nach W. Klemm⁴⁾ nur 95% der theoretisch zu erwartenden Wasserstoffmenge entwickelt und in der Lösung nur 97–98% des angewendeten Indiums wiedergefunden, was für die Existenz eines flüchtigen Indiumwasserstoffs spricht. Schließlich soll nach E. Pietsch⁵⁾ bei der Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf feinverteiltes Thalliummetall ein flüchtiger Thalliumwasserstoff gebildet werden.

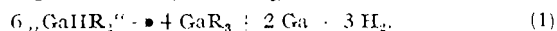
Die Untersuchungen wurden zunächst am Aluminium begonnen. Über die ersten Ergebnisse dieser — aus äußeren Gründen zeitweise unterbrochenen und zurzeit wieder aufgenommenen — Untersuchung wurde bereits vor zwei Jahren berichtet⁶⁾. Die Bearbeitung des Problems führte zu großen, auf die Zersetzlichkeit und Schwerflüchtigkeit der Reaktionsprodukte zurückzuführenden experimentellen Schwierigkeiten. Daher wurde zur Erleichterung des Überblicks über die bei der Darstellung obwaltenden Verhältnisse die Untersuchung auf das Gallium ausgedehnt, bei dem günstigere Fraktionierungsbedingungen zu erwarten waren. In der Tat führte hier die Arbeit bald zu einem vollen Erfolg: es gelang die Reindarstellung und Charakterisierung eines flüssigen Galliumwasserstoffs der Formel Ga_2H_6 und seines Tetramethylderivats $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$.

Tetramethyl-digallan $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$.

Darstellung. Der aussichtsreichste Weg zur Darstellung eines Galliumwasserstoffs bestand nach den Erfahrungen bei der Borwasserstoff- und Aluminiumwasserstoff-Darstellung in der Einwirkung einer Glimmentladung auf ein Gemisch von Wasserstoff und einer flüchtigen Galliumverbindung. Dementsprechend wurden Mischungen von Wasserstoff und Galliumtrimethyl elektrisch durchladen. Bei dieser Durchladung entstanden feste, flüssige und gasförmige Produkte, welche durch fraktionierte Kondensation von unverändert gebliebenem Galliumtrimethyl abgetrennt und einzeln isoliert wurden.

Die festen braunen Produkte gingen an der Luft Feuer, entwickelten mit Wasser lebhaft ein brennbares, widerlich riechendes Gas und wurden bis jetzt noch nicht näher untersucht. Die gasförmigen Reaktionsprodukte der Durchladung stellten ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen (Methan, Äthan, Propan, Butan) dar; eine gasförmige Galliumverbindung war darin nicht nachzuweisen. Als flüssiges Reaktionsprodukt entstand eine hochviscose, farblose Substanz, welche bei Zimmertemperatur 2 mm Dampfdruck besaß und sich bei der Fraktionierung als einheitlich erwies. Die Ausbeute an dieser Flüssigkeit war gering und betrug 15 mg je Gramm durchgeladenen Galliumtrimethyls.

Die Analyse der flüssigen Substanz gelang in verhältnismäßig einfacher Weise durch thermische Zersetzung. Erhitzte man die Flüssigkeit einige Zeit auf 180°, so zerfiel sie quantitativ in Galliumtrimethyl, Gallium und Wasserstoff. Und zwar entstanden auf je 4 Mol Galliumtrimethyl 2 Gramm Gallium und 3 Mol Wasserstoff. Somit mußte die Flüssigkeit die Bruttoformel „ GaH_2R “ besitzen ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$):

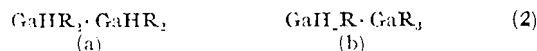


Die genaue, experimentell gefundene Bruttoformel war „ $\text{Ga}_{1,02}\text{H}_{2,02}\text{R}$ “. Eine bei 84° (103°) durchgeführte Dampfdichtebestimmung ergab das Mol.-Gew. 201,7 (201,8). Hieraus folgt für die Verbindung die verdoppelte Formel $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$ (Mol.-Gew. 201,6). Danach stellt sie das Tetramethylderivat eines dem Borwasserstoff B_2H_6 (Diboran) analogen Galliumwasserstoffs Ga_2H_6 (Digallan) dar und ist entsprechend dem Tetramethyl-diboran $\text{B}_2\text{H}_2\text{R}_4$ als Tetramethyl-digallan zu bezeichnen.

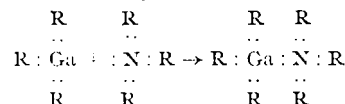
Eigenschaften. Das Tetramethyl-digallan $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$ ist verhältnismäßig schwerflüchtig. Die 0°-Tension beträgt 0,5 mm, die 95°-Tension 64 mm. Die dazwischenliegenden Dampfdrucke werden durch die Nernstsche Näherungsgleichung $\log p_{\text{mm}} = -2057,4/T + 1,75 \log T - 0,00044193 T + 3,0661$ wiedergegeben. Aus dieser Gleichung errechnet sich ein Siede-

punkt von 172° und eine molekulare Verdampfungswärme beim Siedepunkt von 10,3 kcal. Experimentell kann der Siedepunkt nicht bestimmt werden, da die Substanz bei 130° gemäß der bereits erwähnten Gleichung (1) zu zerfallen beginnt. Eine Bestimmung des Schmelzpunktes war nicht möglich, da die Substanz glasig erstarrt und beim Erwärmen ganz allmählich erweicht. In großer Verdünnung riecht die Verbindung vanillinähnlich, bei größerer Konzentration widerlich. Gegen Sauerstoff, Feuchtigkeit und Halbfett ist sie außerordentlich empfindlich.

Konstitution. Das Tetramethyl-digallan $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$ kann symmetrisch (2a) oder unsymmetrisch (2b) aufgebaut sein:

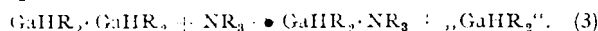


Zur Aufklärung der Konstitution wurde die Einwirkung von tertiärem Amin geprüft. Wie gesonderte Untersuchungen zeigten, verbinden sich tertiäre Amine bei Zimmertemperatur mit Galliumtrimethyl zu beständigen Additionsverbindungen der Formel $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$. Dieses Anlagerungsbestreben des Galliumatoms beruht wie beim Bor und Aluminium auf der Tendenz, die unvollständige Elektronen-Sechsserschale durch Einbau des freien Stickstoffelektronenpaares zu einer stabilen Edelgas-Achterschale zu ergänzen:

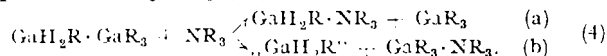


Es war daher zu erwarten, daß sich auch an die beiden Molekülhälften des $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$ -Moleküls tertiäre Amine anlagern würden. Wählte man dabei ein Molverhältnis $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4 : \text{NR}_3 = 1:1$, so war je nach der Konstitution des Tetramethyl-digallans ein verschiedenes Reaktionsergebnis zu erwarten:

Bei symmetrischem Aufbau des Moleküls sollte eine Additionsverbindung der Formel $\text{GaHR}_2 \cdot \text{NR}_3$ neben freiem „ GaH_2R “ auftreten:



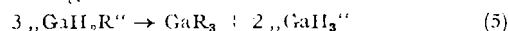
Bei unsymmetrischem Aufbau dagegen war je nach der Anlagerungsfreudigkeit der beiden verschiedenen Molekülhälften entweder eine Additionsverbindung $\text{GaH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$ neben freiem Galliumtrimethyl (4a) oder freies „ GaH_2R “ neben dem Anlagerungsprodukt $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$ (4b) zu erwarten:



Als tertiäres Amin wurde zunächst Trimethylamin gewählt. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte bei der Einwirkung auf Tetramethyl-digallan ergab als alleiniges Additionsprodukt die Verbindung $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$. Danach war die Umsetzung nach Gleichung (4b) verlaufen, entsprechend einem unsymmetrischen Aufbau (2b) des $\text{Ga}_2\text{H}_2\text{R}_4$ -Moleküls.

Digallan Ga_2H_6 .

Rohdarstellung. Nach Gleichung (4b) sollte bei der Einwirkung von Trimethylamin auf Tetramethyl-digallan außer der Additionsverbindung $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$ noch eine Substanz der Zusammensetzung „ GaH_2R “ gebildet werden. Eine solche war aber nicht nachzuweisen. Statt dessen fand sich das gesamte Methyl R der zu erwartenden Verbindung „ GaH_2R “ in Form von Galliumtrimethyl GaR_3 vor. Traf daher der primäre Reaktionsverlauf (4b) zu, so mußte sich das gebildete „ GaH_2R “ gemäß der Gleichung



in eine wasserstofffreie und eine methylfreie Galliumverbindung disproportioniert haben. In der Tat war neben Galliumtrimethyl und seiner Additionsverbindung mit Trimethylamin noch eine dritte Substanz entstanden, welche nach Gleichung (5) ein Galliumwasserstoff der Bruttoformel „ GaH_3 “ sein mußte. Ihre Abtrennung von der Additionsverbindung $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$ machte wegen der Ähnlichkeit der Tensionen und wegen des offensichtlich erfolgenden gegenseitigen Austausches von Trimethylamin ($\text{GaH}_3 + \text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3 \rightleftharpoons \text{GaH}_3 \cdot \text{NR}_3 + \text{GaR}_3$) die größten Schwierigkeiten. Immerhin gelang es, in mühsamer, dreißigfach wiederholter fraktionierter Kondensation und Destillation 27,4 mg (70% d. Th.) eines einigermaßen sauberen Rohproduktes zu isolieren. Dieses Produkt ergab bei der thermischen Zersetzung neben ein wenig Trimethylamin (wohl als $\text{GaH}_3 \cdot \text{NR}_3$ enthalten) nur Gallium und Wasserstoff, u. zw. in einem der Bruttoformel „ GaH_3 “ (genau ge-

²⁾ C. R. hebdomadaire Acad. Sci. **109**, 108 [1889].

³⁾ Ebenda **93**, 294 [1884].

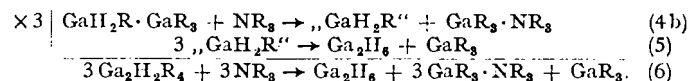
⁴⁾ Z. anorg. allg. Chem. **219**, 45 [1934].

⁵⁾ Naturwiss. **19**, 574 [1931]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 577 [1935].

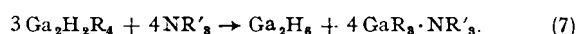
⁶⁾ Diese Ztschr. **52**, 372 [1930].

fundene Formel: „Ga_{0,98}H₃“ entsprechenden Mengenverhältnis. Die Dampfdichtebestimmung bei 75° (89°) führte zu einem Mol.-Gew. 147 (145), so daß diese Bruttoformel zu verdoppeln ist: Ga₂H₆ (Mol.-Gew. 145,7).

Reindarstellung. Der weitere Weg zur Reindarstellung des Digallans Ga₂H₆ war nunmehr vorgezeichnet. Nach den vorstehend beschriebenen Experimentalbefunden hatte sich die bei der Umsetzung von Tetramethyl-digallan und Trimethylamin im Molverhältnis 1:1 neben der Additionsverbindung GaR₃·NR₃ gebildete Substanz „GaH₂R“ (4b) zu Galliumtrimethyl und Digallan disproportioniert (5):



Damit waren insgesamt drei Reaktionsprodukte (Ga₂H₆, GaR₃·NR₃ und GaR₃) entstanden, von denen zwei (Ga₂H₆ und GaR₃·NR₃) wegen ihrer ähnlichen Tensionen und des gegenseitigen Austausches von Trimethylamin nur sehr schwer voneinander zu trennen waren. Man mußte daher zur Erleichterung der Isolierung des Galliumwasserstoffs 1. so viel tertiäres Amin zugeben, daß auch das freie Galliumtrimethyl in die Additionsverbindung GaR₃·NR₃ übergeführt wurde und so die Zahl der Reaktionsprodukte auf zwei reduziert wurde, und 2. ein tertiäres Amin wählen, dessen Anlagerungsprodukt mit Galliumtrimethyl bei Zimmertemperatur praktisch keine Tension besitzt und sehr beständig ist, so daß der flüchtigere Galliumwasserstoff leicht abdestillierbar und ein Austausch des Amins nicht zu befürchten war:



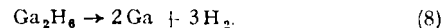
Ein diesen Anforderungen entsprechendes tertiäres Amin fanden wir im Triäthylamin, dessen Additionsverbindung mit Galliumtrimethyl eine 0°-Tension von nur 0,04 mm besitzt und selbst bei Temperaturen oberhalb 170° im Dampfzustand keinerlei Neigung zur Dissoziation in die Komponenten erkennen läßt.

Dementsprechend wurden bei den neuen Versuchen zur Reindarstellung von Digallan Tetramethyl-digallan und Triäthylamin im Molverhältnis 3:4 zur Umsetzung gebracht. Erwartungsgemäß (7) entstanden nur die beiden Reaktionsprodukte Ga₂H₆ und GaR₃·NR'₃, welche durch einmalige Fraktionierung über eine auf -10° gehaltene Vorlage (reines GaR₃·NR'₃) in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Gefäß (reines Ga₂H₆) mühelos zu trennen waren. Die thermische Zersetzung des Galliumwasserstoffs ergab die Bruttoformel „GaH₃“ (experimentell gefundene Formel: „GaH_{3,01}“), die Dampfdichtebestimmung bei 57° (66°) das der verdoppelten Formel (Mol.-Gew. 145,7) entsprechende Mol.-Gew. 147,1 bzw. 146,2. Die Ausbeuten an Ga₂H₆ und GaR₃·NR'₃ entsprachen den nach Gleichung (7) theoretisch zu erwartenden Mengen. So wurden bei einem Versuch, bei dem 235,1 mg Ga₂H₂R₄ mit 157,5 mg NR'₃ umgesetzt wurden, 56,5 mg (theoretisch: 56,8 mg) Ga₂H₆ und 335,0 mg (theoretisch: 335,8 mg) GaR₃·NR'₃ aufgefunden.

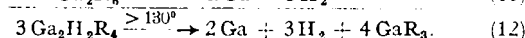
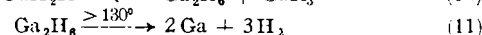
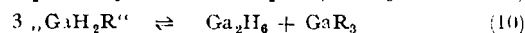
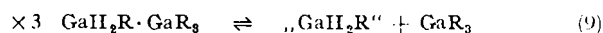
Eigenschaften. Das reine Digallan Ga₂H₆ stellt eine leichtbewegliche, farblose, bis 130° beständige Flüssigkeit vom

Schmelzpunkt -21,4° dar. Der Dampfdruck beträgt bei 0° 2,5 mm, bei 54° 49,1 mm. Die dazwischenliegenden Werte werden durch die Tensionsgleichung $\log p_{\text{mm}} = -2510,9/T + 1,75 \log T - 0,0067386 T + 7,1738$ wiedergegeben, aus der sich ein Siedepunkt von 139° errechnet. Die mittlere molare Verdampfungswärme beträgt im genannten Temperaturgebiet 9,7 kcal.

Bei 130° beginnt sich das Digallan in Gallium und Wasserstoff zu zersetzen:



Da auch das Tetramethyl-digallan bei dieser Temperatur unter Bildung von Gallium und Wasserstoff zu zerfallen beginnt (1), liegt die Annahme nahe, daß auch dessen Zersetzung über die Zwischenstufe des Digallans verläuft, daß also beim Erwärmen des Tetramethyl-digallans analog den Gleichungen (4b) und (5) zunächst eine Dissoziation in „GaH₂R“ und GaR₃ (9) und dann eine Disproportionierung des gebildeten „GaH₂R“ in Digallan und Galliumtrimethyl erfolgt (10), worauf sich der Galliumwasserstoff in Gallium und Wasserstoff zersetzt (11):



Durch die Zugabe von Triäthylamin bei der Darstellung von Digallan wird erreicht, daß die — bei Abwesenheit von tertiärem Amin sich erst bei erhöhter Temperatur einstellenden — Gleichgewichte (9) und (10) schon bei Zimmertemperatur quantitativ nach rechts verschoben werden, so daß der Galliumwasserstoff nicht nach Gleichung (11) weiter zerfällt, sondern unzerstört erhalten bleibt (7).

Durch die Entdeckung des Galliumwasserstoffs Ga₂H₆ wird die Auffassung, daß unter den Elementen der dritten Gruppe nur das Bor zur Bildung flüchtiger Wasserstoffverbindungen befähigt sei, erstmals durchbrochen. Damit rückt die Wahrscheinlichkeit näher, auch bei den übrigen Homologen des Bors solche Verbindungen aufzufinden. In der Tat konnte bereits festgestellt werden, daß die beim Durchladen eines Gemischs von Wasserstoff und Aluminiumtrimethyl entstehende hochviscose, farblose Flüssigkeit, die eine dem Tetramethyl-digallan Ga₂H₂R₄ entsprechende Zusammensetzung Al₂H₂R₄ besitzt²⁾, mit tertiärem Amin analog Ga₂H₂R₄ unter Bildung einer Additionsverbindung AlR₃·NR₃ reagiert, ohne daß es allerdings bis jetzt gelungen wäre, den analog Gleichung (7) dabei gleichzeitig zu erwartenden — offensichtlich sehr schwer flüchtigen — Aluminiumwasserstoff Al₂H₆ in reiner Form zu isolieren. Ebenso lassen die am Indium und Thallium begonnenen Untersuchungen nach den vorliegenden Literaturangaben einen Erfolg erwarten.

So besteht begründete Aussicht, den Gültigkeitsbereich der eingangs erwähnten Regel auf alle bis zu fünf Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente auszudehnen und auf diese Weise die experimentelle Grundlage zu einer umfassenden Erörterung der Bindungsverhältnisse der — valenzchemisch besonders reizvollen — Wasserstoffverbindungen der dritten Gruppe des Periodensystems zu schaffen.

Eingeg. 8. Oktober 1941. A. 82.]

Salzartige Verbindungen des Galliums*)

Von Dozent Dr. E. EINECKE, Chemisches Institut der Universität Kiel

Inhalt: Die Fähigkeit des Galliums, Salze zu bilden, ist in den vergangenen fünf Jahren näher studiert worden¹⁾. Unter Berücksichtigung der wichtigsten Beiträge wird ein Überblick über die Darstellung und die Eigenschaften der neu erhaltenen Verbindungen gegeben.

I. Salze anorganischer Säuren.

1. Fluoride^{2, 3)}.

GaF₃ wurde unter Verwendung von Gefäßen aus beständigem Sinterkorund durch thermische Zersetzung von (NH₄)₃[GaF₆] im Fluorstrom als ein weißes Pulver von der Dichte d₄²⁵ = 4,47 ... 0,01 erhalten. Das Molekularvolumen ergab sich damit zu V = 28,3. Der Schmelzpunkt Schnp. > 1000° blieb noch unbestimmt. Der Siedepunkt wurde entsprechend

der Temperatur beginnender Sublimation mit Kp. ~ 950° angenommen. — In der folgenden Tabelle 1 sind dieselben physikalischen Konstanten mit denen der entsprechenden Fluoride von Aluminium, Indium und Thallium zum Vergleich vereinigt.

Tabelle 1.

Fluorid	Dichte d_4^{25}	Molekularvolumen			Schmelz- temp.	Siede- (Subl.)- temp.
		V_{25°	V_0 abs.			
			gesch.	berechn.		
AlF_3	3,18	26,4	26,1	28,5	> 1260°	1260°
GaF_3	4,47	28,3	28,0	30,5	> 1000°	950°
InF_3	4,39	39,1	38,5	32,5	1170°	1200°
TlF_3	8,36	31,3	31,0	34,5	550°	550°

Das anhydrierte Fluorid des dreiwertigen Galliums wird im Gegensatz zu den gleichartigen Verbindungen des Indiums und Thalliums von Wasser nur sehr langsam hydrolysiert.

*) Als Vortrag vorgesehen — wegen Einberufung zum Heeresdienst nicht gehalten — zur Tagung „Seltene Elemente“ der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDCh am 15. Mai 1941 in Prag. ¹⁾ Frühere Ergebnisse in E. Enecke: Das Gallium. Leipzig 1937.

²⁾ Z. anorg. allg. Chem. **229**, 337 (1936).

³⁾ W. Klemm u. H. Kilian, ebenda **241**, 93 (1939).