

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft

77. Jahrg. Nr. 11-12. — Abteilung A. Nachrichten, S. 75—92. — 21. Februar

Egon Wiberg: Über die Wasserstoffverbindungen der dritten Elementgruppe des Periodensystems.

[Vortrag, gehalten in der besonderen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Wien am 10. Oktober 1943.]

(Eingegangen am 30. März 1944.)

Unter den Wasserstoffverbindungen der Elemente sind diejenigen der 3. Gruppe des Periodensystems zweifellos besonders interessant. Denn während die Hydride der 4. bis 7. Gruppe valenzchemisch kaum irgendwelche Besonderheiten aufweisen, fügen sich die Wasserstoffverbindungen der 3. Elementgruppe, wie schon das Beispiel der Borwasserstoffe zeigt¹⁾, keineswegs in unsere gewohnten Valenzvorstellungen ein. Aus diesem Grunde haben wir trotz zahlreicher kriegsbedingter, vordringlicher Forschungsaufgaben die einmal begonnene Bearbeitung dieses reizvollen Forschungsgebietes nicht aufgegeben, sondern über alle Schwierigkeiten und Unterbrechungen hinweg immer wieder aufgenommen. Über die bisherigen Ergebnisse dieser Untersuchungen soll im folgenden zusammenfassend berichtet werden. Begonnen sei hierbei mit der Darstellung (I) der Verbindungen. Anschließend soll auf einige besonders charakteristische Umsetzungen (II) und schließlich noch auf die Struktur (III) der Verbindungen eingegangen werden.

I. Darstellung

Man gewinnt die bisher bekannten Wasserstoffverbindungen der 3. Elementgruppe zweckmäßig durch Einwirkung von Wasserstoff auf flüchtige Verbindungen der betreffenden Elemente in der elektrischen Glimmentladung. Als flüchtige Verbindungen haben sich im Falle des Bors das Chlorid^{2,3)} und besonders das Bromid⁴⁾, im Falle des Aluminiums und Galliums die Methylverbindungen^{5,6)} bewährt. Bei der genannten Umsetzung werden die an die Elemente E (E = B, Al oder Ga) gebundenen Atome oder Atomgruppen X (X = Cl, Br oder CH₃) schrittweise durch Wasserstoff ersetzt:



¹⁾ E. Wiberg, B. **69**, 2816 [1936].

²⁾ H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 4321 [1931].

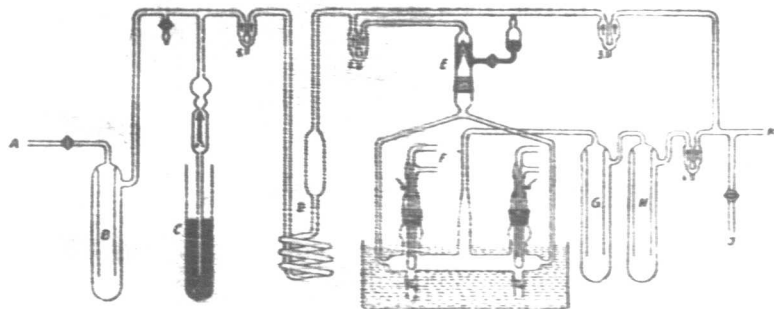
³⁾ A. Stock, H. Martini u. W. Sütterlin, B. **67**, 396 [1934].

⁴⁾ A. Stock u. W. Sütterlin, B. **67**, 407 [1934].

⁵⁾ O. Stecher u. E. Wiberg, B. **75**, 2003 [1942].

⁶⁾ E. Wiberg u. Th. Johannsen, Chemie **55**, 38 [1942].

Die experimentelle Anordnung bei der „Durchladung“ zeigt Abbild. 1. Aus der bei K angeschlossenen, mit einem leistungsfähigen Pumpensystem verbundenen Stock'schen Hochvakuumapparatur⁷⁾ wird über das Stock-Ventil 3 das Borbromid bzw. Aluminium- oder Galliummethyl in den Sättiger D einkondensiert. Dann wird von A her gereinigter und in einem Ausfriersystem B getrockneter Wasserstoff eingeleitet. Dieser sättigt sich in D mit dem Dampf der Flüssigkeit, wobei das Molverhältnis $H_2 : EX_3$ durch passende Wahl der Sättigungstemperatur nach Belieben variiert werden kann⁸⁾. Das gasförmige H_2/EX_3 -Gemisch gelangt über das Stock-Ventil 2 zu dem Drosselventil E, einem porösen Tonkegel, dessen Oberfläche durch entsprechendes Heben oder Senken eines Quecksilberspiegels mehr oder weniger bedeckt oder freigelegt werden kann. Hier wird der Druck des Gasgemisches von rund 1 at (das Sicherheitsventil C verhindert eine wesentliche Überschreitung dieses Wertes) auf den für die Durchladung erforderlichen Wert von 10–15 mm herabgesetzt. Mit diesem Druck tritt das Gas in die eigentliche Durchladungsapparatur F ein. Diese besteht im wesentlichen aus zwei wassergekühlten und an eine Hochspannung von 10–15 kV angeschlossenen Kupferelektroden mit einer wassergekühlten Glimmentladungsstrecke von etwa 9 cm.



Abbild. 1

Die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte der Durchladung verbleiben im Entladungsrohr und können hier weiter untersucht und umgesetzt werden. Die in flüssiger Luft kondensierbaren Durchladungsprodukte werden in den Ausfrierfallen G und H zurückgehalten und lassen sich von hier aus zur weiteren Untersuchung über Stock-Ventil 4 und Leitung K in die Hochvakuumapparatur überführen. Die in flüssiger Luft unkondensierbaren Gase gehen durch G und H hindurch und werden in einer Gassammpumpe aufgefangen und dort identifiziert. Die bei K angeschlossene Hochvakuumapparatur ermöglicht die Untersuchung aller erhaltenen flüchtigen Reaktionsprodukte unter Ausschluß von Luft, Feuchtigkeit und Hahnfett. Abbild. 2 gibt eine solche — in modernen Laboratorien der Wissenschaft und Technik⁹⁾ unentbehrliche — Apparatur in der Ansicht wieder.

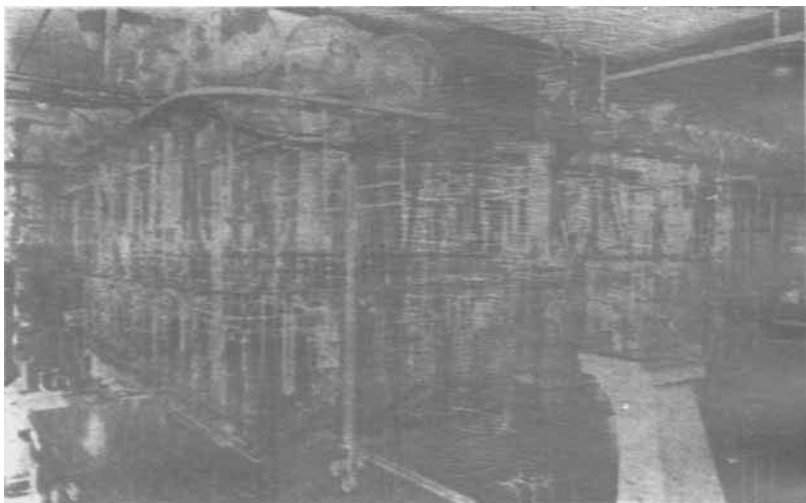
Die bei der Durchladung nach (1) entstehenden wasserstoffhaltigen Verbindungen $EX_{3-n}H_n$ ($n = 1$ bis 3) lassen sich nicht als solche isolieren, da

⁷⁾ A. Stock, B. 54 [A], 142 [1921]. Über die Weiterentwicklung der dort beschriebenen Arbeitsverfahren wird demnächst zusammenfassend berichtet.

⁸⁾ Beim Bor bewährte sich ein Molverhältnis $H_2 : BBBr_3 = 150:1$, beim Aluminium ein Molverhältnis $H_2 : AlR_3 = 200:1$, beim Gallium ein Molverhältnis $H_2 : GaR_3 = 180:1$.

⁹⁾ Das Bild zeigt eine Stock'sche Hochvakuumapparatur aus dem I. G.-Werk Oppau. Die von uns verwendeten Apparaturen waren nach analogen Prinzipien aufgebaut.

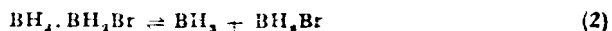
sie untereinander und mit der Ausgangsverbindung EX_3 ($n = 0$) zu Anlagerungsprodukten $EX_{3-n}H_n \cdot EX_{3-n}H_n$ zusammentreten. Im Falle des Bors und Galliums zeichnen sich dabei die Kombinationen $BH_3 \cdot BH_3 \cdot Br$ (farbloses Gas; Schnp. -104° , Sdp. 10°) und $GaR_3 \cdot GaH_3R$ (hochviscose farblose Flüssigkeit; Sdp._{extrapol.} 172°) durch relativ größere Beständigkeit aus, so daß sie praktisch ausschließlich erhalten werden. Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse beim Aluminium, dessen Verbindungen besonders stark zur Assoziation neigen¹⁹⁾. Hier treten alle denkbaren Kombinationen zwischen den Komponenten $AlR_{3-n}H_n$ auf, wobei die die Komponente AlR_3 enthaltenden Produkte schwerflüchtige, viscose, farblose Flüssigkeiten bilden, während die aus den Gliedern $AlHR_2$, AlH_2R und AlH^R zusammengesetzten — offensichtlich hochpolymeren — Kombinationen nichtflüchtige, feste, weiße Substanzen darstellen⁶⁾. Die Schwer- bis Nicht-



Abbild. 2.

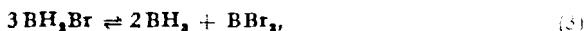
flüchtigkeit dieser Verbindungen erschwert ihre Handhabung in der Hochvakuumapparatur, so daß bis jetzt nur die Verbindungen $AlR_3 \cdot AlH_2R$ (Flüssigkeit von der 100° -Tension 96 mm) und $AlHR_2 \cdot AlH_2R$ (nichtflüchtige, feste Substanz) in reinem Zustande isoliert werden konnten.

Zur Umwandlung der so gewonnenen wasserstoffhaltigen Komponenten $EX_{3-n}H_n$ in die reinen Wasserstoffverbindungen EH_3 bedient man sich der Disproportionierungsneigung der ersteren. Beim Bor erfolgt diese Disproportionierung schon beim bloßen Erwärmen. Erhitzt man das Durchladungsprodukt $BH_3 \cdot BH_3 \cdot Br$ auf 60° , so setzt sich die durch teilweise thermische Spaltung daraus entstehende Komponente $BH_3 \cdot Br$:



¹⁹⁾ Daß beim Aluminium ein Maximum des Assoziationsbestrebens vorliegt, erkennt man schon daran, daß Aluminiummethyl zum Unterschied vom monomeren Bormethyl und monomeren Galliummethyl dimer ist.

bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in das bromfreie und das wasserstofffreie Endglied um:



von denen das erstere wegen seiner größeren Flüchtigkeit leicht als $(\text{BH}_3)_2$ (farbloses Gas; Schmp. — 165,5°, Sdp. — 92,5°) aus dem Gleichgewicht abgetrennt werden kann⁴⁾ (Sdp._{BBr₃}: 90,5°). Beim Gallium ist, wie schon die Zusammensetzung $\text{GaR}_3 \cdot \text{GaH}_2\text{R}$ des Durchladungsproduktes zeigt, die Bildung wasserstoffärmerer Produkte energetisch bevorzugt. Hier muß man daher das analog (2) und (3) gebildete Galliumtrimethyl GaR_3 :



mit Hilfe von Triäthylamin NR_3 ' als Additionsverbindung $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$ ' abfangen, um seine Wiedervereinigung mit den wasserstoffreicheren Disproportionierungsprodukten zu verhindern. Der gebildete flüchtige Galliumwasserstoff läßt sich dann als $(\text{GaH}_3)_2$ (farblose Flüssigkeit, Schmp. — 21,4°, Sdp. 139°) leicht vom praktisch nichtflüchtigen $\text{GaR}_3 \cdot \text{NR}_3$ ' abdestillieren⁶⁾. Beim Aluminium führt die entsprechende Darstellungsmethode aus $\text{AlR}_3 \cdot \text{AlH}_2\text{R}$ schon wegen des hochpolymeren Charakters und der dadurch bedingten Nichtflüchtigkeit des Aluminiumwasserstoffs $(\text{AlH}_3)_x$ nicht zum Ziel. Hier geht man zweckmäßig von den aus den Komponenten AlHR_2 , AlH_2R und AlH_3 zusammengesetzten nichtflüchtigen festen Durchladungsprodukten aus. Diese ergeben bei der Behandlung mit überschüssigem Trimethylamin NR_3 ein Gemisch der Additionsverbindungen $\text{AlHR}_2 \cdot \text{NR}_3$, $\text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3$ und $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$, das sich in einen flüssigen $(\text{AlHR}_2 \cdot \text{NR}_3 + \text{AlH}_2\text{R} \cdot \text{NR}_3)$ und einen kristallinen $(\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3)$ Anteil zerlegen läßt. Die Krystalle können dann thermisch über verschiedene Zwischenstufen hinweg in ihre Komponenten AlH_3 — als $(\text{AlH}_3)_x$ (feste, weiße, nichtflüchtige Substanz) — und NR_3 gespalten werden⁵⁾:



Die Einordnung der Wasserstoffverbindungen der 3. Elementgruppe in das Periodensystem der homöopolaren Hydride ergibt folgendes einheitliche Bild:

Nn	H							He
He	Li	Be	$(\text{BH}_3)_2$	CH_4	NH_3	H_2O	HF	Ne
Ne	Na	Mg	$(\text{AlH}_3)_x$	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	Ar
Ar	K	Ca	$(\text{GaH}_3)_2$	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr	Kr
Kr	Rb	Sr	In	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI	X
X	Cs	Ba	Tl	PbH_4	BiH_3	H_2Po	—	Rn

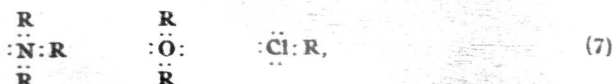
Danach sind in Erweiterung einer von F. Paneth¹¹⁾ ausgesprochenen Regel die bis zu fünf Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente zur Bildung homöopolarer Wasserstoffverbindungen befähigt. Die Wertigkeit der Elemente in diesen Verbindungen steigt in der 7. bis 4. Gruppe regelmäßig von 1 bis 4 an, um in der 3. Gruppe wieder auf 3 zu fallen. Der Übergang von den Nichtmetall- zu den Metallwasserstoffen ver-

¹¹⁾ F. Paneth, B. 53, 1710 [1920].

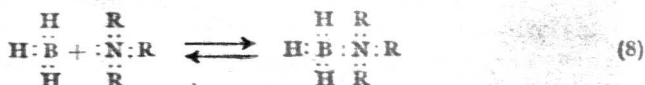
läuft in allen Gruppen stetig. Die in der 3. Gruppe zu erwartenden monomeren Glieder EH_3 sind als solche nicht faßbar, sondern polymerisieren sich zu höhermolekularen Produkten $(\text{EH}_3)_n$, wobei das Maximum der Polymerisationsneigung beim Aluminium¹⁰⁾ liegt: $(\text{BH}_3)_2$, $(\text{AlH}_3)_2$, $(\text{GaH}_3)_2$. Die Zusammensetzung EH_3 ist also das primär Gegebene, der Assoziationsgrad ist erst von sekundärer Bedeutung. Die Deutung der Umsetzungen (II) und der Struktur (III) der Verbindungen muß dieser Tatsache Rechnung tragen.

II. Umsetzungen

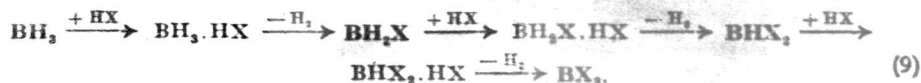
Allgemeines. Läßt man auf den Borwasserstoff $(\text{BH}_3)_2$ Verbindungen mit freien Elektronenpaaren vom Typus NR_3 , OR_2 , ClR ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Wasserstoff) einwirken:



so wird die koordinative Bindung zwischen den beiden BH_3 -Molekülen (vergl. Abschnitt III) ganz oder bis zu einem bestimmten Gleichgewichtszustand gelöst, indem sich das — als Einzelmolekül koordinativ ungesättigte — „Borin“ BH_3 an diese Verbindungen anlagert und auf diese Weise seine unvollständige Elektronenschale zu einer Edelgasschale ergänzt:



Die Anlagerungsfreudigkeit nimmt vom Chlor zum Stickstoff, also von der 7. zur 5. Gruppe hin zu. Dementsprechend lassen sich bei $\text{R} = \text{Alkyl}$ die Additionsverbindungen im Falle des Stickstoffs (NR_3) und Sauerstoffs (OR_2) als solche isolieren. So stellt die Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ ¹²⁾ ($\text{R} = \text{CH}_3$) eine sehr beständige weiße Substanz vom Schmp. 94° und die Verbindung $\text{BH}_3 \cdot \text{OR}_2$ ¹³⁾ eine bei tiefen Temperaturen beständige, bei Zimmertemperatur leicht wieder in ihre Komponenten zerfallende Substanz dar¹⁴⁾. Sind dagegen die Alkylgruppen R ganz oder teilweise durch Wasserstoff ersetzt, so neigen die primär entstehenden Anlagerungsverbindungen $\text{BH}_3 \cdot \text{XH}$ (X z. B. = NR_2 , NH_2 , OR , OH , Cl , Br , J) zur Wasserstoffabspaltung. Sie gehen dabei in substituierte Borine BH_2X über, welche ihrerseits bei Anwesenheit von überschüssigem HX in gleicher Weise unter erneuter Anlagerung von HX und Wasserstoffabspaltung weiterreagieren¹⁵⁾:



So entstehen z. B. bei der Einwirkung von überschüssigem Bromwasserstoff ($\text{X} = \text{Br}$), Wasser ($\text{X} = \text{OH}$) und Ammoniak ($\text{X} = \text{NH}_2$) auf Diboran

¹²⁾ A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. **59**, 780 [1937].

¹³⁾ H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 290 [1938].

¹⁴⁾ Im Falle des Methylchlorids RCl liegt das der Gleichung (8) entsprechende Gleichgewicht praktisch ganz auf der Seite der Zerfallsprodukte.

¹⁵⁾ Vergl. die analog verlaufenden Substitutionsreaktionen beim Borchlorid BCl_3 : E. Wiberg u. W. Sütterlin, Ztschr. anorg. allgem. Chem. **202**, 22, 31, 37 [1931].

$(\text{BH}_3)_2$ die trisubstituierten Endglieder Borbromid BBr_3 ¹⁶⁾, Borsäure $\text{B}(\text{OH})_3$ ¹⁷⁾ und Boramid $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ ¹⁸⁾. Dagegen werden beispielsweise bei Einwirkung von nur 1 Mol. Bromwasserstoff ($\text{X} = \text{Br}$), Methylalkohol ($\text{X} = \text{OR}$) und Dimethylamin ($\text{X} = \text{NR}_2$) die monosubstituierten Borine BH_2Br ¹⁹⁾, BH_2OR ²⁰⁾ und BH_2NR_2 ^{21, 26)} und bei Einwirkung von 2 Mol. Bromwasserstoff, Methylalkohol und Dimethylamin die disubstituierten Produkte BHBBr_2 ²²⁾, $\text{BH}(\text{OR})_2$ ²³⁾ und $\text{BH}(\text{NR}_2)_2$ ^{24, 26)} gebildet. Die Neigung der Additionsprodukte $\text{BH}_3\text{-X}_n\text{HX}$ zur Wasserstoffabspaltung gemäß (9) nimmt von den Halogen- zu den Stickstoffverbindungen hin ab, so daß im letzteren Falle bereits erhitzt werden muß. Die Tendenz zur Bildung dieser Verbindungen fällt, wie bereits erwähnt, in umgekehrter Richtung. Daher kommt es, daß das Diboran gegenüber Wasser ein Maximum der Zersetzlichkeit nach (9) aufweist (leichte Anlagerung, leichte Wasserstoffabspaltung), daß lediglich beim Ammoniak die intermediär auftretende Additionsverbindung $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ nachweisbar ist²⁵⁾ (große Neigung zur Anlagerung, geringe Tendenz zur Wasserstoffabspaltung) und daß schließlich der Ersatz von Wasserstoff im Diboran durch Halogen mittels Halogenwasserstoff nur bei Anwesenheit von Katalysatoren genügend schnell verläuft und sofort zum Substitutionsprodukt führt, ohne daß eine vorausgehende Additionsverbindung nachweisbar wäre (erschwerete Anlagerung, große Neigung zur Wasserstoffabspaltung).

Unter den so zugänglichen Additions- und Substitutionsverbindungen des Borins BH_3 seien als besonders interessante Beispiele die durch Einwirkung von Ammoniak oder dessen Alkylderivaten auf Diboran oder dessen Alkylderivate bei Anwendung eines Molverhältnisses $\text{BH}_3:\text{NH}_3 = 1:1$ gewinn-

¹⁶⁾ Der Hauptteil des Bortribromids wird allerdings durch Disproportionierung des Monobromids BH_2Br gebildet: $3\text{BH}_2\text{Br} \rightleftharpoons 2\text{BH}_3 + \text{BBr}_3$ (3), da diese Disproportionierung rascher verläuft als die Substitution gemäß (9): A. Stock u. E. Kuß, B. **59**, 789 [1923].

¹⁷⁾ A. Stock u. K. Friederici, B. **46**, 1959 [1913].

¹⁸⁾ Das gebildete Boramid $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ geht bei der Bildungstemperatur unter Ammoniakabspaltung in Borimid $\text{B}_2(\text{NH})_3$ und darüber hinaus teilweise in Borinitrid BN über: A. Stock u. E. Pohlend, B. **59**, 2215 [1926].

¹⁹⁾ Das gebildete BH_2Br vereinigt sich mit unverändertem BH_3 zu $\text{BH}_3\text{-BH}_2\text{Br}$: A. Stock u. E. Kuß, B. **56**, 789 [1923].

²⁰⁾ Das gebildete BH_2OR polymerisiert sich zu einer nichtflüchtigen, festen, weißen Substanz $[\text{BH}_2\text{OR}]_x$: A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4020 [1933].

²¹⁾ Die Verbindung BH_2NR_2 befindet sich in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht mit seinem Dimersisationsprodukt $[\text{BH}_2\text{NR}_2]_2$ (Schmp. 74°): $2\text{BH}_2\text{NR}_2 \rightleftharpoons [\text{BH}_2\text{NR}_2]_2$. Das Gleichgewicht liegt bei Zimmertemperatur ganz auf der rechten, bei 200° ganz auf der linken Seite: E. Wiberg, A. Bolz u. P. Buchheit (noch unveröffentlicht).

²²⁾ Die Dihalogenide des Borins (die sich analog den Monohalogeniden¹⁹⁾ mit unverändertem BH_3 zu Verbindungen des Typus $\text{BH}_3\text{-BHX}_2$ vereinigen) neigen so stark zur Disproportionierung¹⁶⁾ in BH_3 und BX_3 , daß sie nicht faßbar sind; vergl. A. Stock, E. Kuß u. O. Prieß, B. **47**, 3115 [1914].

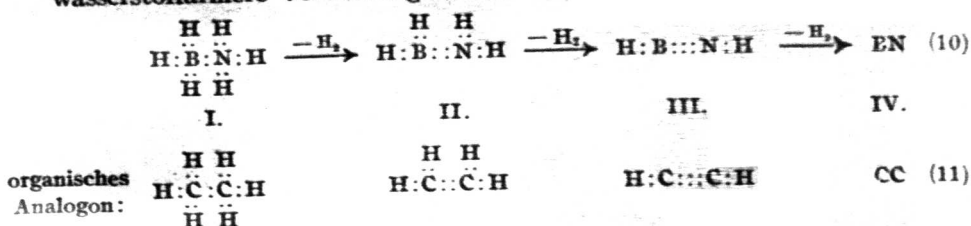
²³⁾ A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 4020 [1933].

²⁴⁾ E. Wiberg, A. Bolz u. P. Buchheit (noch unveröffentlicht).

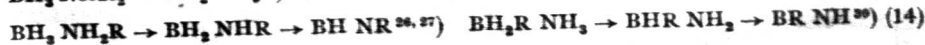
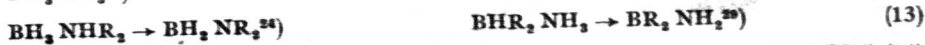
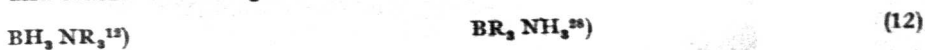
²⁵⁾ Die Verbindung $\text{BH}_3\text{-NH}_3$ hat sauren Charakter und reagiert bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Ammoniak unter Ammoniumsalzbildung weiter: H. I. Schlesinger u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 290 [1938].

²⁶⁾ Doktordissertat. A. Bolz, Karlsruhe 1938.

baren stickstoffhaltigen Verbindungen des Typus $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ herausgegriffen. Diese Substanzen gehen beim Erhitzen unter Wasserstoffabspaltung in wasserstoffärmere Verbindungen über:



Je nach Maßgabe des vorhandenen Wasserstoffs am Bor oder am Stickstoff macht dabei die Reaktion bei Stufe I, II, III oder IV (10) halt. So bleibt sie bei Anwendung von Borin BH_3 (als Diboran) und Trimethylamin NR_3 oder von Bormethyl BR_2 und Ammoniak NH_3 bei Stufe I stehen (12), während sie bei Anwendung von Borin BH_3 und Dimethylamin NHR_2 oder von Dimethylborin BHR_2 (als Tetramethyl-diboran) und Ammoniak NH_3 bis zur Stufe II (13), bei Anwendung von Borin BH_3 und Methylamin NH_2R oder von Methylborin BH_2R (als symmetrisches Dimethyl-diboran) und Ammoniak NH_3 bis zur Stufe III (14) und bei Verwendung von Borin BH_3 und Ammoniak NH_3 letztlich bis zu Borstickstoff BN (10) führt:



Alle so entstehenden Verbindungen stellen anorganische Analoga entsprechender organischer Verbindungen dar (11), in denen je zwei Kohlenstoffatome (mit zusammen $4 + 4 = 8$ Außenelektronen) durch ein Bor- und ein Stickstoffatom (mit zusammen $3 + 5 =$ ebenfalls 8 Außenelektronen) ersetzt sind. Dieser Analogie in der Struktur entsprechen analoge Eigenschaften, wie namentlich das Beispiel der Polymerisationsfähigkeit zeigt. So besitzen die Anfangsglieder I der Reihe (10), die „anorganischen Äthane“ wie ihre organischen Analoga keine Neigung zur Polymerisation, während das Endglied IV, der „anorganische Kohlenstoff“ wie der elementare Kohlenstoff nur in hochmolekularer Form bekannt ist, wie dieser in einem Graphitgitter mit fast gleichen Gitterabständen kristallisiert und auch sonst in seinen Eigenschaften einen „anorganischen Graphit“ darstellt³¹⁾. In gleicher Weise zeigen auch die Mittelglieder der Reihe (10), die „anorganischen Äthylene“ II und die „anorganischen Acetylene“ III wie ihre organischen Analoga die Fähigkeit zur Polymerisation. Und zwar dimerisieren sich nach unseren bisherigen Untersuchungen die ersteren zu „anorganischen Cyclo-

²⁷⁾ H. I. Schlesinger, D. M. Ritter u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **60**, 1296 [1938].

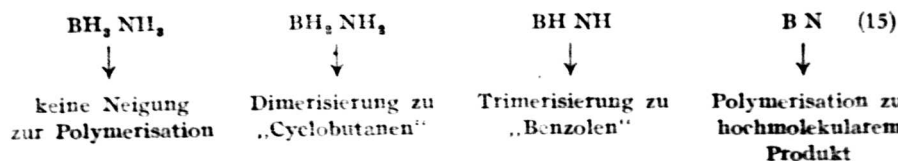
²⁸⁾ A. Stock u. F. Zeidler, B. **54**, 531 [1921].

²⁹⁾ H. I. Schlesinger, L. Horvitz u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **58**, 409 [1936].

³⁰⁾ H. I. Schlesinger, N. W. Flodin u. A. B. Burg, Journ. Amer. chem. Soc. **61**, 1078 [1939].

³¹⁾ E. Wiberg u. A. Bolz, B. **73**, 209 [1940].

butanen“, während sich die letzteren zu „anorganischen Benzolen“ trimerisieren:



Beide von uns näher untersuchte Fälle seien im folgenden kurz besprochen.

Polymerisation der „anorganischen Äthylene“²⁴⁾. Die „anorganischen Äthylene“ polymerisieren leichter als ihre organischen Analoga. Dies ist leicht verständlich, wenn man sich den Polymerisationsmechanismus vor Augen hält. Der erste Schritt bei der Polymerisation eines organischen Äthylens besteht in einer Aktivierung des Moleküls. Diese Aktivierung hat man sich wohl am zutreffendsten als einen Übergang der Doppelbindung in einen Zwischenzustand zwischen einer wahren und einer aufgerichteten Doppelbindung vorzustellen:

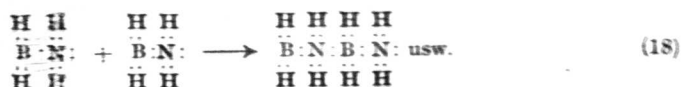


Die so gebildeten aktivierten Moleküle können sich leicht in der Weise miteinander vereinigen, daß das Kohlenstoffatom eines Äthylenmoleküls mit seinem freien Elektronenpaar in die Valenzlücke eines zweiten Äthylenmoleküls eingreift und so fort:



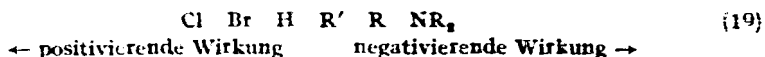
Der Kettenabbruch erfolgt schließlich durch innermolekulare Ringbildung oder Protonenwanderung.

Bei den anorganischen Äthylenen ist der erste Schritt der Aktivierung nicht erforderlich. Denn wegen der Ungleichartigkeit der beiden Doppelbindungspartner (der Stickstoff ist infolge seiner größeren Kernladung elektronenaffiner als das Bor) liegt hier schon von vornherein jener aktivierte Zustand (16) vor, der bei den organischen Äthylenen erst durch Wärme, Licht, polarisierende Katalysatoren usw. herbeigeführt werden muß:



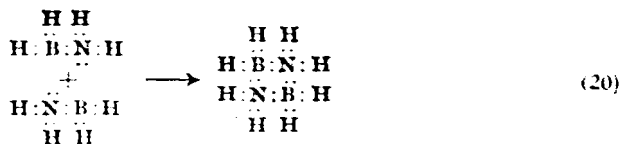
So kommt es, daß das „anorganische Äthylen“ $\text{BH}_2=\text{NH}_2$ als einfaches Modell eines aktivierten Äthylens zum Unterschied vom organischen Äthylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ spontan polymerisiert und nur als hochmolekulare feste weiße Substanz erhältlich ist²¹⁾. Durch entsprechende Wahl der Substituenten am Bor und am Stickstoff läßt sich die Polymerisationsneigung nach Belieben verändern. Und zwar wirken positivierende (negativierende) Substituenten am Bor polymerisationsfördernd (hemmend), da sie das Bestreben des Bors ver-

mehren (vermindern), gemäß (18) das negative Stickstoff-Elektronenpaar eines zweiten „Äthylen“-Moleküls einzubauen. Umgekehrt liegen die Verhältnisse beim Stickstoff, indem hier durch positivierende (negativierende) Substituenten die Neigung des Stickstoffs erhöht (erniedrigt) wird, das freie Elektronenpaar für sich allein zu beanspruchen. Entsprechend folgender nach steigender positivierender und negativierender Wirkung geordneter Substituentenreihe:

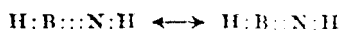


bildet z. B. das „anorganische Dichlor-isobutylen“ BCl_2NR_2 (Flüssigkeit; Schmp. — 46.1°, Sdp. 112°) ein besonders stabiles Dimerisat $[\text{BCl}_2\text{NR}_2]_2$ (fester Stoff; Schmp. 142°). In ähnlicher Weise geht auch das entsprechende Dibromderivat BBR_2NR_2 (Flüssigkeit; Schmp. — 21.5°, Sdp. 163°) in ein beständiges Dimerisationsprodukt $[\text{BBR}_2\text{NR}_2]_2$ (fester Stoff; Schmp. 152°) über. Dagegen führt die Dimerisation beim „anorganischen Isobutylen“ BH_2NR_2 nur noch zu einem temperaturabhängigen Gleichgewicht²¹⁾: $2 \text{BH}_2\text{NR}_2 \rightleftharpoons [\text{BH}_2\text{NR}_2]_2$. Bei dem isomeren „Isobutylen“ BR_2NH_2 ²²⁾, bei dem die Wasserstoffatome am Stickstoff und die Methylgruppen am Bor sitzen, ist in Übereinstimmung mit den Aussagen der Reihe (19) die Dimerisationsneigung wesentlich herabgemindert: Die Verbindung ist bei Zimmertemperatur zum Unterschied von dem hier dimeren BH_2NR_2 monomer und zeigt erst bei tiefen Temperaturen Anzeichen einer Polymerisation. Die gemäß Reihe (19) folgenden Glieder $\text{BR}_2'\text{NR}_2$ (Schmp. — 164°), BR_2NR_2 und $\text{B}(\text{NR}_2)_2\text{NR}_2$ (Schmp. — 40.2°) zeigen überhaupt keine Dimerisierungstendenz mehr.

Daß die Dimerisationsprodukte „Cyclobutan“-Struktur besitzen, geht aus ihrem Verhalten gegenüber Trimethylamin und Chlorwasserstoff hervor. Die monomeren Glieder bilden zum Unterschied von ihren Dimerisaten mit Chlorwasserstoff Ammoniumsalze und addieren Trimethylamin. Da die Bildung von Ammoniumsalzen das Vorhandensein freier Elektronenpaare am Stickstoff und die Addition von Trimethylamin das Vorhandensein von Sechserschalen beim Bor voraussetzt, geht daraus hervor, daß bei der Dimerisierung alle freien Elektronenpaare und Elektronenlücken der monomeren Glieder verschwinden. Dies ist aber nur bei einer Zusammenlagerung zu Viererringen möglich:

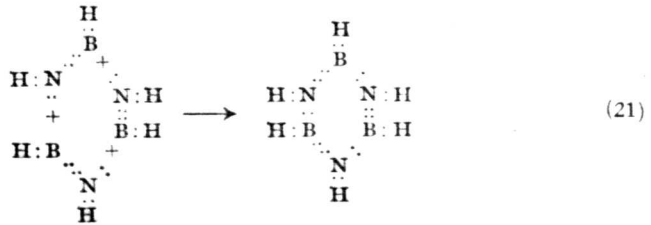


Polymerisation der „anorganischen Acetylene“^{21, 22)}. Auch die „anorganischen Acetylene“ polymerisieren leichter als die entsprechenden organischen Verbindungen, da auch sie sich wie die „anorganischen Äthylene“ schon bei niedriger Temperatur in jenem aktivierten Zustand befinden, der für die Polymerisation die Voraussetzung ist:



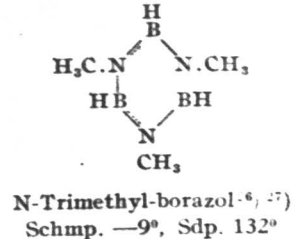
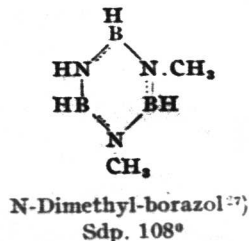
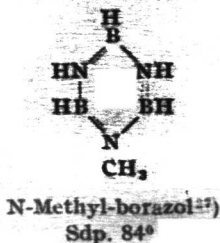
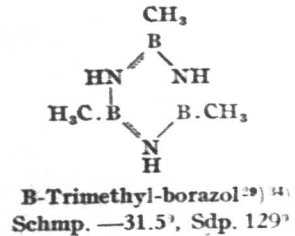
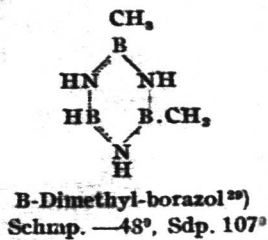
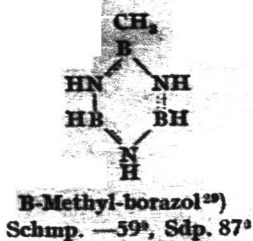
²¹⁾ E. Wiberg, A. Bolz u. K. Hertwig (noch unveröffentlicht)

So geht das durch Einwirkung von Ammoniak auf Diboran gemäß (10) entstehende „Acetylen“ $\text{BH} \equiv \text{NH}$ bereits bei 200° und noch tieferen Temperaturen in „Benzol“ über:



Dieses anorganische Benzol („Borazol“) stellt wie das in analoger Weise durch Trimerisierung von Acetylen $\text{CH} \equiv \text{CH}$ bei Rotglut entstehende organische Benzol eine farblose, wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, welche brennbar ist und fettlösend wirkt. Ihre physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Schmelzpunkt, kritische Temperatur, Dichte, Verdampfungswärme, Oberflächenspannung usw.) und ihre chemischen Umsetzungen (Additions- und Substitutionsreaktionen) stimmen weitgehend mit denjenigen des organischen Benzols überein³¹⁾.

Gleiches gilt von den durch Einwirkung von Borin, Methylborin oder Borin/Methylborin-Gemischen auf Ammoniak, Methylamin oder Ammoniak/Methylamin-Gemische in analoger Weise wie Borazol entstehenden Methylborazolen, den in je zwei Isomeren (als B- und N-substituierte Produkte) vorkommenden „Toluolen“, „*m*-Xylole“ und „Mesitylene“³²⁾:



Auch diese Methyl-derivate stellen farblose, wasserklare, aromatisch riechende Flüssigkeiten dar, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den entsprechenden organischen Verbindungen anschließen.

³³⁾ Auch N-B-Methyl-borazole sind bekannt³⁷⁾, so z. B. ein N-B-Dimethyl-borazol (Sdp. 124°), ein N-B, B'-Trimethyl-borazol (Sdp. 139°) und ein N-B, B', B''-Tetramethyl-borazol (Sdp. 158°).

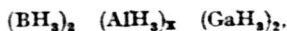
³⁴⁾ Das B-Trimethyl-borazol kann vorteilhaft auch durch Erhitzen von Bormethyl und Ammoniak gewonnen werden: E. Wiberg u. K. Hertwig (noch unveröffentlicht).

Durch entsprechende Wahl der Substituenten am Bor und am Stickstoff kann auch bei den anorganischen Acetylenen wie bei den anorganischen Äthylenen die Polymerisationsneigung nach Belieben geändert werden. So zeigt z. B. das „Methoxy-acetylen“ $B(OR)NH^{81)}$ keinerlei Trimerisierungstendenz mehr.

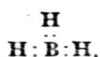
Wie wir feststellten, reagieren auch die Wasserstoffverbindungen des Aluminiums und Galliums mit Ammoniak und seinen Alkylderivaten. Hier sind demnach ähnliche interessante Umsetzungen zu erwarten. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

III. Struktur

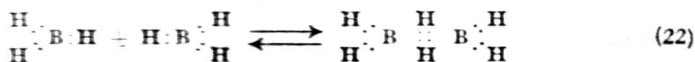
Diboran. Die Tatsache, daß die einfachsten Wasserstoffverbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums die gleiche Zusammensetzung EH_3 besitzen und sich lediglich im Assoziationsgrad voneinander unterscheiden:



zeigt, daß die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen auf die Frage nach der Art der Bindung zwischen den EH_3 -Molekülen hinausläuft. Dieses Problem bereitet insofern Schwierigkeiten, als in einem Molekül wie BH_3 alle Valenzelektronen bereits beansprucht sind:



so daß für eine Zusammenlagerung zweier solcher Moleküle freie Valenzen nicht mehr zur Verfügung stehen. Man wird damit zwangsläufig zu der Auffassung geführt, daß die Bindung zwischen den Borin-Molekülen durch Elektronenpaare erfolgt, welche bereits zur Bindung von Wasserstoffatomen dienen:



Treibende Kraft für die Zusammenlagerung wäre hierbei das Bestreben der Boratome zur Erlangung von Neonschalen, ein Bestreben, das ja bei allen Verbindungen des dreiwertigen Bors charakteristisch zum Ausdruck kommt und beispielsweise die besonders stark ausgeprägte Anlagerungsneigung der Borhalogenide bedingt.

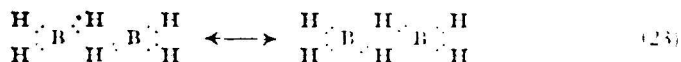
Die durch die Formel (22) geforderte Sonderstellung zweier Wasserstoffatome und der äthylenartige (nicht äthylengleiche!) Aufbau des Diboranmoleküls werden durch das Experiment bestätigt. So lassen sich beispielsweise nur 4 der 6 Wasserstoffatome des Diborans B_2H_6 durch Methylgruppen ersetzen¹⁾, und die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Diborans und seiner Derivate stimmen weitgehend mit denen des Äthylens und seiner Derivate überein¹⁾.

Die beiden gesondert gebundenen Protonen müssen sich als elektronenlose Atomkerne innerhalb der Elektronenhülle der Bor-Bor-Doppelbindung befinden¹⁾. Wahrscheinlich ist dabei jeder der beiden Bindungen je ein Proton zuzuordnen, so daß auch die gesondert gebundenen Wasserstoffatome wie die vier übrigen eine Heliumschale aufweisen.

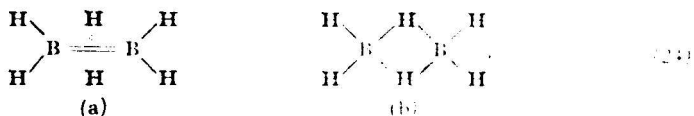
Quantentheoretische Überlegungen, die in letzter Zeit namentlich von H. C. Longuet-Higgins und R. P. Bell³⁵⁾ sowie, unabhängig hiervon, von

³⁵⁾ Journ. chem. Soc. London 1943, 250.

F. Seel³⁶⁾ angestellt worden sind, haben dazu geführt, den treibenden Faktor bei der Assoziation der Borinmoleküle in der Wechselwirkung („Resonanz“) der beiden Valenzbilder (23) zu suchen:

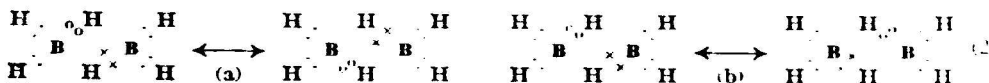


Stellen wir die beiden Formulierungen (22) und (23) als Valenzstrichformeln einander gegenüber:



so ergibt sich, daß der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen nicht **prinzipieller Natur** ist. Beide nehmen eine Bindung zweier Boratome und zweier Wasserstoffatome durch insgesamt zwei Elektronenpaare an und fordern damit eine Sonderstellung zweier Wasserstoffatome und einen äthylenartigen Aufbau. Sie unterscheiden sich dadurch, daß Formel (24a) allen beteiligten Atomen Edelgaschalen zuweist, während Formel (24b) die Gültigkeit der Edelgasregel für den Fall der Borinassoziation bewußt abstreitet³⁶⁾.

Man kann allerdings auch bei Annahme des Brückenmodells (23) zu einer Erfüllung der Oktettregel kommen, wenn man annimmt, daß nicht die Boratome ihr drittes Elektronenpaar (8 bzw. \times) wechselseitig mit den beiden Brückenwasserstoffatomen (25a), sondern umgekehrt die Brückenwasserstoffatome ihr Elektronenpaar (8 bzw. \times) wechselseitig mit den beiden Boratomen teilen (25b):

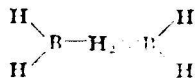


Denn im letzteren Falle stehen die Boratome mit je 8 und die Wasserstoffatome mit je 2 verschiedenen Elektronen in Wechselwirkung, während die Resonanz nach (25a) eine Wechselwirkung der Boratome mit 6 und der Wasserstoffatome mit 4 verschiedenen Elektronen verlangt, was sehr unwahrscheinlich ist.

Das so sich ergebende Bild (25b), das zugleich — zum Unterschied von Formulierung (25a) — mit der theoretischen Forderung einer schwach elektronegativen Natur³⁶⁾ der Wasserstoffatome im Diboranmolekül in Einklang steht, ist mit der durch (22) zum Ausdruck gebrachten Formulierung weitgehend identisch, da man letztere als den Zwischenzustand der Grenzformeln (25b) ansehen kann. Die Formulierung (25b) stellt dann eine auf Grund der modernen Resonanzvorstellung verfeinerte und präzisiertere Wiedergabe der vor 16 Jahren (1928) aus dem chemischen und physikalischen Verhalten abgeleiteten Diboranformel (22) dar.

Nimmt man dagegen eine Resonanz nach (25a) an, so unterscheiden sich die beiden Aussagen (22) und (23) und damit auch (24a) und (24b) grundsätzlich voneinander.

Im folgenden wollen wir die Bindung zwischen den beiden Borinmolekülen einfach durch die Formulierung



symbolisieren.

³⁶⁾ Noch unveröffentlicht.

Die Formel soll dabei lediglich zum Ausdruck bringen, daß im Diboranzmolekül B_2H_4 zwei Borin-Komponenten BH_2 mit dreiwertigem Bor (zweimal drei ausgezogene Valenzstriche) vorliegen, deren Verknüpfung, wie die punktierten Valenzstriche andeuten, durch zwei B-H-Bindungen (Elektronenpaare) erfolgt, welche im fertigen Diboranzmolekül beiden BH_2 -Partnern zugleich angehören. Es steht dabei frei, unter diesem — den äthylenartigen Aufbau und die Sonderstellung zweier Wasserstoffatome wiedergebenden — Bindungssymbol die direkte Verknüpfung der Boratome unter Einlagerung zweier H-Atome (24a) oder die Verknüpfung durch Vermittlung dieser H-Atome (24b) zu verstehen. Räumlich sind die beiden mittleren Wasserstoffatome oberhalb und unterhalb, die vier übrigen Wasserstoffatome zusammen mit den beiden Boratomen innerhalb der Papierebene zu denken.

Polyborane. Der in der Zusammensetzung $(EH_2)_n$ des einfachsten Bor-, Aluminium- und Galliumwasserstoffs zum Ausdruck kommende Aufbau aus Grundmolekülen EH_2 mit dreiwertigem Zentralatom E legt den Gedanken nahe, auch bei den höheren Borwasserstoffen einen solchen Aufbau aus „Grundborinen“ mit dreiwertigem Bor anzunehmen. Diese Idee wurde erstmals von W. Hellriegel⁸⁷⁾ und von F. Faltis⁸⁸⁾, unabhängig voneinander, zur Diskussion gestellt und neuerdings von L. Je. Agronomow⁸⁹⁾ und insbesondere von F. Seel⁹⁰⁾ wieder aufgegriffen. Als treibende Kraft für die Zusammenlagerung dieser Grundborine wäre dabei — im Gegensatz zu der Auffassung W. Hellriegels⁸⁷⁾ — wie im Falle des Diborans die Wechselwirkung nach (22) oder nach (23) anzunehmen.

Da die Grundborine mit dreiwertigem Bor die allgemeine Formel B_nH_{n+3} besitzen:



müssen die wasserstoffärmeren Polyborane der Formel $B_nH_{n+4}^1)$ (B_2H_6 , B_4H_{10} , $B_{10}H_{14}$) wie das Diboran B_2H_4 aus je zwei Borinen:



und die wasserstoffreicheren Polyborane der Formel $B_nH_{n+6}^1)$ (B_2H_{10} , B_3H_{11}) aus je drei Borinen:



zusammengesetzt sein.

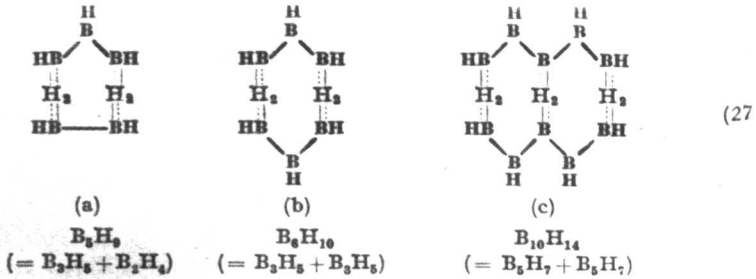
In der Reihe B_nH_{n+4} führt die Zusammenlagerung der beiden Borine wahrscheinlich zur Ringbildung (koordinative Absättigung der endständigen, bei längeren Borinketten auch der mittelständigen Boratome):

⁸⁷⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 185, 65 [1929].

⁸⁸⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 187, 369 [1930].

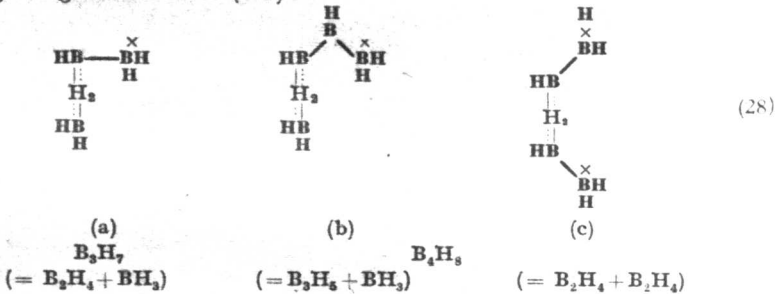
⁸⁹⁾ Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. 9, 73 [1939].

⁹⁰⁾ Vergl. die Kritik dieser Auffassung: E. Wiberg, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 187, 362 [1930].



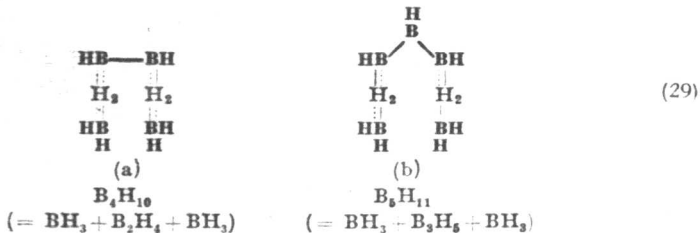
Damit kommen wir für die Borwasserstoffe B_5H_9 , B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ zu einer „Cyclopentan“- bzw. „Cyclohexan“- bzw. „Dekalin“-Struktur.

Daß in dieser Reihe B_nH_{n+4} zwischen dem Diboran B_2H_6 ($n = 2$) und dem Pentaboran B_5H_9 ($n = 5$) kein Triboran B_3H_7 ($n = 3$) und Tetraboran B_4H_8 ($n = 4$) existiert, ist leicht zu verstehen. B_3H_7 müßte aus den Borinen BH_3 und B_2H_4 aufgebaut sein, bei deren Zusammenlagerung ein endständiges Boratom (\times) des Diborins B_2H_4 koordinativ ungesättigt zurückbliebe (28a):



B_3H_7 neigt daher zu weiterer Assoziation und geht unter Aufnahme eines zweiten BH_3 -Moleküls in das koordinativ gesättigte B_4H_{10} (29a) über. Für das Tetraboran B_4H_8 wäre ein Aufbau aus den Borinen BH_3 und B_2H_4 (28b) oder B_2H_4 und B_2H_4 (28c) denkbar. Im ersteren Falle bliebe wieder wie beim Triboran B_3H_7 ein endständiges Boratom (\times) koordinativ ungesättigt zurück, so daß weitere Aufnahme von BH_3 unter Bildung des koordinativ gesättigten Pentaborans B_5H_{11} (29b) erfolgen müßte. Im zweiten Falle lägen zwei unabgesättigte Boratome (\times) vor, deren Absättigung nicht durch Ringbildung erfolgen kann, da diese aus Ringspannungsgründen erst beim Fünfering (27a) und Sechsering (27b) möglich ist.

In der aus je 3 Grundborinen bestehenden Reihe B_nH_{n+6} erfolgt die koordinative Absättigung wahrscheinlich durch Anlagerung zweier Borin-Moleküle BH_3 an die unabgesättigten endständigen Boratome eines dritten Borins:



Auch hier ist die Nichtexistenz eines Triborans B_3H_7 ($n = 3$) leicht zu verstehen, da das Monoborin BH_3 bereits nach Anlagerung eines BH_3 -Moleküls abgesättigt ist (2) und daher kein weiteres BH_3 mehr aufnehmen kann.

Wie das Beispiel des Diborans (BH_3)₂ zeigt, werden je Borinbindung 2 Ammoniakmoleküle aufgenommen⁴¹). Die Zahl der von den Polyboranen angelagerten Ammoniakmoleküle (B_2H_4 : 4, B_3H_5 : 4, B_5H_{11} : 4, B_6H_{10} : 4, $B_{10}H_{14}$: 6) steht hiermit in bester Übereinstimmung. Ebenso bestätigen Elektronenbeugungs-Aufnahmen, daß beispielsweise B_5H_5 ringförmig⁴²), B_6H_{11} dagegen kettenförmig⁴³) aufgebaut ist.

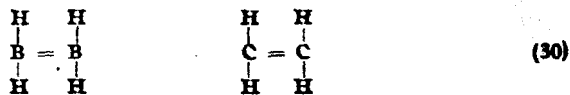
Die Strukturen (27) und (29) der Polyborane legen den Gedanken nahe, durch Einwirkung berechneter Mengen Trimethylamin auf aus verschiedenen Borinen bestehende Polyborane einzelne Borinkomponenten gemäß (8) zu binden und dadurch die Restkomponente in Freiheit zu setzen und damit zur Dimerisierung zu veranlassen. In der Tat zeigten Vorversuche⁴³), daß bei Umsetzung von B_5H_{11} mit Trimethylamin in Übereinstimmung mit Formel (29b) das enthaltene BH_3 als $BH_3 \cdot NR_3$ (8) gebunden wird ($BH_3 \cdot B_3H_5 \cdot BH_3 + 2 NR_3 \rightarrow 2 BH_3 \cdot NR_3 + B_3H_5$), worauf sich das in Freiheit gesetzte Triborin B_3H_5 zum Hexaboran B_6H_{10} (27b) dimerisiert ($B_3H_5 + B_3H_5 \rightarrow B_6H_{10}$):



In dieser Weise lassen sich neue Darstellungsmethoden für die höheren Borwasserstoffe voraussagen, womit die angegebenen Polyboranformeln ihren heuristischen Wert erweisen. Die Versuche in dieser Richtung werden fortgesetzt.

Poly-aluan. Der im Vergleich zum Diboran (BH_3)₂ weit höhere Assoziationsgrad des Aluminiumwasserstoffs (AlH_3)_x („Poly-aluan“) läßt sich in verschiedener Weise deuten, je nachdem man vom Äthylenmodell (22) bzw. (25b) oder vom Brückenmodell (23) bzw. (25a) des Diborans ausgeht.

Nach ersterem Modell ist das Diboran B_2H_4 dem Äthylen C_2H_4 vergleichbar⁴⁴):



Der Übergang vom Diboran zum Aluminiumwasserstoff entspricht daher dem Übergang vom Äthylen zum entsprechenden Siliciumwasserstoff. Hierbei müssen wir eine Regel beachten, wonach nur die Nichtmetalle der ersten Achterperiode zur Ausbildung kovalenter Doppelbindungen befähigt sind⁴⁵), während die übrigen Elemente ihre Edelgasschalen lieber durch Aufrichtung von Doppelbindungen und anschließende Polymerisation zu größeren Molekülen als durch Ausbildung mehrfacher Bindungen erlangen. So entspricht beispielsweise dem zweiatomigen Sauerstoffmolekül O_2 das achtatomige Schwefelmolekül (S_8)₄ (31), dem monomeren Nitrat-Ion NO_3 das polymere Metaphosphat-Ion (PO_3)_x (32), dem monomolekularen Kohlendioxyd CO_2 das hochmolekulare Silicumdioxyd (SiO_2)_x (33), dem monomeren N_2O_5 das dimere⁴⁶) (As_2O_5)₂ (34):

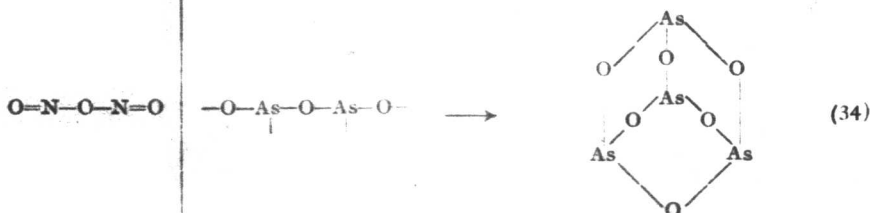
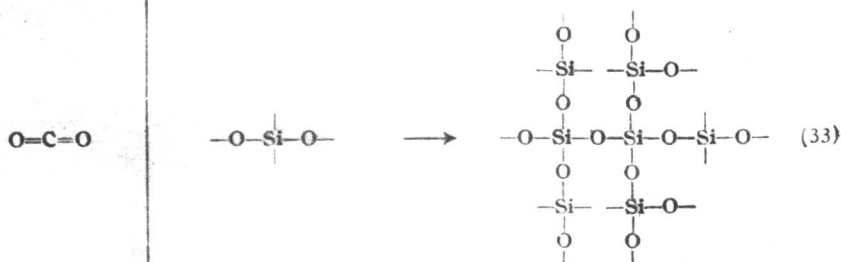
⁴¹) S. H. Bauer u. L. Pauling, Journ. Amer. chem. Soc. 58, 2403 [1936].

⁴²) S. H. Bauer, Journ. Amer. chem. Soc. 60, 805 [1938].

⁴³) O. Stecher u. E. Wiberg (noch unveröffentlicht).

⁴⁴) Der leichteren Vergleichbarkeit halber sind in der Diboranformel (30) die Brückenwasserstoffatome fortgelassen. Das gleiche gilt für die in (36) wiedergegebenen Formeln.

⁴⁵) Vergl. Holleman-Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 22. u. 23. Aufl. [1943], S. 207, 291, 297, 346, 350. Die Regel hat sehr wenige Ausnahmen. Eine solche Ausnahme ist z. B. das Schwefeldioxyd SO_2 .



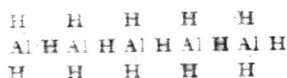
Dementsprechend gibt es auch kein dem Äthylen $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ entsprechendes „Disilen“ $\text{SiH}_2 = \text{SiH}_2$. Versucht man es durch Einwirkung von Salzsäure auf Calciumsilicid CaSi herzustellen, so erhält man statt seiner das hochpolymere, doppelbindungs freie „Polysilen“ $(\text{SiH}_2)_x$:



Es nimmt daher nicht wunder, daß auch in der 3. Gruppe des Periodensystems dem Diboran $\text{BH}_3 = \text{BH}_3$ kein analog gebautes „Di-aluan“ $\text{AlH}_3 = \text{AlH}_3$, sondern ein hochpolymeres, doppelbindungs freies „Poly-aluan“ $(\text{AlH}_3)_x$ entspricht ⁴⁴⁾:



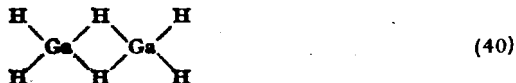
bei welchem wie im Falle des Diborans (24a) jeder Bindung zwischen zwei Zentralatomen je ein Wasserstoffatom zuzuordnen ist, so daß die gegenseitige Bindung der Grundmoleküle EH_3 wie beim Diboran durch Elektronenpaare erfolgt, die in den Einzelmolekülen bereits zur Bindung von Wasserstoffatomen dienen (22)





Der gleiche Aufbau ist auch bei Zugrundelegung des Resonanzmechanismus (25b) möglich, wenn man die Gültigkeit der Doppelbindungsregel für den Fall doppelter Wasserstoffbrücken ganz allgemein verneint. Zur Klärung aller dieser Fragen ist weitere Experimentalarbeit erforderlich.

Digallan. Daß die Polymerisation im Falle des „Digallans“ (GaH_3) beim dimeren Glied haltmacht:



und nicht wie beim Aluminium zu einem hochpolymeren Produkt führt, ist wahrscheinlich auf eine Abnahme der Stärke der Austauschkräfte (25) von Bor zum Gallium hin zurückzuführen. Da in umgekehrter Richtung die räumlichen Verhältnisse für die Assoziation ungünstiger werden, überlagern sich zwei Tendenzen, die zu einem Optimum der Assoziationsmöglichkeit beim Aluminium führen.

Wie ein Rückblick auf den vorstehenden Bericht zeigt, hat die Untersuchung der Wasserstoffverbindungen der 3. Elementgruppe des Periodensystems manches überraschende Ergebnis zeitigt, aber auch viele noch unbeantwortete Fragen aufgeworfen. Die Fortführung dieses von Alfred Stock, meinem verehrten Lehrmeister, erschlossenen Arbeitsgebietes verspricht daher dem Bearbeiter noch reiche und bedeutsame Ernte. Insbesondere erscheint für die Weiterentwicklung unserer theoretischen Valenzvorstellungen die Frage nach der Zusammensetzung und Molekulargröße der Wasserstoffverbindungen des Indiums und Thalliums von Wichtigkeit. Versuche in dieser Richtung sind im Gange, und ich hoffe, recht bald auch hierüber berichten zu können.

Es ist mir an dieser Stelle ein Bedürfnis, meinen bewährten und treuen Helfern, unter denen ich namentlich meine langjährigen Mitarbeiter Dr. Oskar Stecher und Dr. Artur Bolz hervorheben möchte, für ihre stets unermüdete und unentbehrliche Mitarbeit und ihre großen Verdienste um die Weiterentwicklung der recht schwierigen Arbeitsverfahren herzlichst zu danken. Dank schulde ich weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau für die großzügige Unterstützung der Arbeiten durch Bereitstellung der erforderlichen Mittel und Apparate.