

## Galliumchlorid als Reaktionsbeschleuniger\*)

Von Prof. Dr. H. ULLICH, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie der F. H. Karlsruhe.

Es ist eine wesentliche Aufgabe der deutschen Chemiker, an der Hebung und Ausnutzung aller Bodenschätze, die der deutsche Wirtschaftsraum bietet, mitzuwirken. Auch von den seltenen Metallen kommen einige bei uns in beachtlicher Menge vor, ohne daß sie bisher entsprechende Anwendung gefunden hätten. Welche Möglichkeiten sich hier bieten, zeigt das Beispiel des Vanadiums. Wie wenige von uns haben noch vor 10 Jahren überhaupt gewußt, daß beträchtliche Mengen dieses wertvollen Metalls in deutschen Eisenerzlagern enthalten sind, und daß es möglich sei, diese im Zuge der hüttenmännischen Eisenerzeugung so anzureichern, daß sich auf dieser Basis die Gewinnung von  $V_2O_5$  und Ferrovandin in großem Umfang durchführen ließe. Und doch erzeugen wir heute aus diesen heimischen Rohstoffquellen so große Vanadiummengen, daß wir daran gehen konnten, in Edeltählen Zusatzmetalle, die wir weniger reichlich haben, durch Vanadium zu ersetzen.

Zu den seltenen Metallen, die wir in Deutschland verhältnismäßig reichlich zu Verfügung haben könnten, gehört auch das Gallium. Hier liegt aber der Fall schwieriger als beim Vanadium: Während bei diesem die Verwendbarkeit außer Frage stand und nur die wirtschaftliche Gewinnung aus den heimischen Eisenerzen ein Problem darstellte, müssen beim Gallium sowohl ein wirtschaftliches Gewinnungsverfahren als auch die lohnende Anwendung noch gefunden werden. Als Hauptquelle für Gallium kommt das Rohaluminium in Frage, in welchem es durchschnittlich zu etwa 0,02% enthalten ist. Es müßte sich bei dessen elektrolytischer Raffination, da es weit edler ist als das Aluminium, anreichern lassen und könnte dann in Deutschland jährlich in Mengen von einigen Tonnen zur Verfügung stehen.

Unter den Anwendungsmöglichkeiten, die ein immerhin so seltenes und teures Element bieten könnte, scheint diejenige als Katalysator besonders erwägenswert zu sein, die man auf Grund seiner Stellung im Periodischen System für wahrscheinlich halten muß. Gallium steht unter dem Aluminium und zwischen dem Zink und Germanium. Man darf also erwarten, daß es in ausgesprochenem Maße geneigt ist, metallorganische Verbindungen und Komplexverbindungen mit organischen Molekeln zu bilden. Diese Eigenschaften sind aber gerade diejenigen, die die große Bedeutung der Zn- und Al-Verbindungen in der organischen Katalyse begründen. Daraus ist zu folgern, daß auch die Galliumverbindungen einen wichtigen Platz in der organischen Chemie einzunehmen geeignet sind.

Um diese Voraussage zu prüfen, habe ich mit meinen Mitarbeitern vorerst einige wenige Versuche mit  $GaCl_3$  durchgeführt, über die hier zusammenfassend berichtet sei:

Wir bestätigten zunächst, daß  $GaCl_3$  ein nicht minder guter Komplexbildner ist als  $AlCl_3$ . Wir stellten<sup>1)</sup> die Additionsverbindungen von  $GaCl_3$  mit Benzo-nitril, p-Nitro-toluol und Benzoylchlorid her und bewiesen durch Dipolmomentmessungen, daß diese nach dem gleichen Schema aufgebaut sind wie die zahlreichen Anlagerungskomplexe des  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $BCl_3$ ,  $BeCl_2$ ,  $BeBr_2$ ,  $TiCl_4$  und  $SnCl_4$ , die wir früher untersuchten<sup>2)</sup>. Diese entstehen sämtlich durch ein Umklappen der Halogenidmolekeln aus der symmetrischen (dipolfreien) oder von der Symmetrie nur wenig abweichenden Form der freien Molekeln in eine pyramidale (bzw. gewinkelte) Form von großem Dipolmoment, wodurch die anzulagernde organische Molekel Platz gewinnt, an das zentrale Metallatom heranzutreten. Die Anlagerung erfolgt dabei so, daß der negative Pol der organischen Molekel (falls diese ein permanentes Dipolmoment besitzt) dem Metallion zugewandt wird, so daß sich also die beiden Momente addieren und Verbindungen von ungewöhnlich

hohem Dipolmoment entstehen. Derartige Anlagerungsverbindungen sind die Träger zahlloser katalytischer Reaktionen der organischen Chemie.

Wir untersuchten bisher die katalytische Wirkung des  $GaCl_3$  bei folgenden drei Reaktionen:

1. Ketonsynthese:  $C_6H_5COCl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5 + HCl^{3)}$
2. Kohlenwasserstoffsynthese:  $C_3H_7Cl + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_3H_7 + HCl^{3)}$
3. Kohlenwasserstoffsynthese:  $C_2H_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_2H_5$  (und höhere Homologe)<sup>4)</sup>.

Abgesehen von ihrer Bedeutung für die Frage der Nutzbarmachung des Galliums muß den Physikochemiker die Untersuchung der durch  $GaCl_3$  beschleunigten Reaktionen namentlich deshalb reizen, weil das  $GaCl_3$  in allen in Frage kommenden Reaktionsmedien (Benzol,  $CCl_4$ ,  $CS_2$ , Petroläther) leicht löslich ist, während das  $AlCl_3$  bei den Kohlenwasserstoffreaktionen in der Regel erst im Verlaufe der Reaktion in Lösung geht, und zwar meist auch nur unter Bildung eines zweiphasigen flüssigen Systems. Man hat also bei Anwendung von  $GaCl_3$  einfache Beispiele homogener Katalyse, die der reaktionskinetischen Erforschung besonders leicht zugänglich sind, so daß man hoffen darf, durch derartige Messungen einen tieferen Einblick in den Mechanismus wichtiger organischer Reaktionen zu gewinnen, als es bei Anwendung von  $AlCl_3$  möglich wäre.

1. Zur Ketonsynthese nach *Friedel-Crafts* ist nur wenig zu sagen. Bei Verwendung von  $GaCl_3$  verläuft die Reaktion anfangs etwas rascher als mit  $AlCl_3$  unter gleichen Bedingungen. (In beiden Fällen erfolgte die Zugabe zum Benzol in Form der leicht löslichen Verbindung  $MeCl_3 \cdot C_6H_5COCl$ ). Nach kurzer Zeit jedoch fällt bei Anwesenheit von  $GaCl_3$  eine kristallisierte Verbindung aus, die anscheinend das  $GaCl_3$  zum großen Teil der Lösung entzieht, so daß sich die Reaktion beträchtlich verlangsamt. Genauere Untersuchungen hierüber wurden nicht angestellt.

2. Die Kohlenwasserstoffsynthese nach *Friedel-Crafts* mit  $AlCl_3$  als Katalysator bedarf bekanntlich einer Anlaufzeit, während der sich bei langsam ablaufender Reaktion an der Oberfläche des Aluminiumchlorids eine flüssige Phase bildet, die eine hohe katalytische Aktivität besitzt, so daß sich die Reaktion automatisch beschleunigt. Bei Anwendung des löslichen  $GaCl_3$  beobachtet man dagegen keine Selbstbeschleunigung, sondern die Reaktion setzt sofort mit Höchstgeschwindigkeit ein und verfliehet allmählich. Sie verläuft wahrscheinlich über die Komplexverbindung  $GaCl_3 \cdot C_3H_7Cl$ , während die gleichfalls existierende Verbindung  $GaCl_3 \cdot C_2H_4$  inaktiv ist. Hieraus ergibt sich folgende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionspartner<sup>5)</sup>:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{[GaCl_3] [C_3H_7Cl] [C_6H_6]}{[C_6H_6] + K \cdot [C_3H_7Cl]}$$

Wahrscheinlich geht auch die durch  $AlCl_3$  katalysierte Reaktion über eine entsprechende Propylchloridverbindung, denn sie wird durch Erhöhung der Propylchloridkonzentration sehr stark befördert.

Die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten (RG) waren bei Anwendung von  $GaCl_3$  weit höher als bei Anwendung von  $AlCl_3$ , wie folgender Auszug aus unseren Ergebnissen beweist (Tab. 1 auf S. 38).

Allerdings ist zu bemerken, daß  $AlCl_3$ , das schon einmal zu einer Reaktion verwendet wurde und dadurch in die erwähnte flüssige Phase überging, oder das durch reichlichen Propylchloridzusatz aktiviert wurde, Reaktionsgeschwindigkeiten herbeiführt,

\*) Vorgebracht auf der Tagung „Seltene Elemente“ der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDOh am 15. Mai 1941 in Prag.

<sup>1)</sup> H. Ullich u. G. Heyne, Z. physik. Chem., Abt. B 49, 284 [1941].

<sup>2)</sup> H. Ullich u. W. Nespiat, diese Ztschr. 44, 750 [1931]; W. Nespiat, Z. physik. Chem., Abt. B 18, 153 [1932]; H. Ullich, E. Hertel u. W. Nespiat, ebenda 17, 21 [1932].

<sup>3)</sup> H. Ullich u. G. Heyne, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 509 [1935]; G. Heyne: Dissertation, Rostock 1935.

<sup>4)</sup> H. Ullich u. A. Keilmann (noch nicht veröffentlicht).

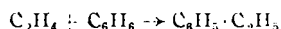
<sup>5)</sup> H. Ullich u. G. Heyne, l. c.

Tabelle 1.

Katalysator		$C_6H_6$	$C_2H_5Cl$	Maximale RG cm <sup>3</sup> HCl/min	Reaktions- dauer min	
Art	in etwa 20 cm <sup>3</sup> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>					
	g	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>			
AlCl <sub>3</sub>	{	0,2	2	0,2	0,04—0,08 0,05	700—1200 1500
		0,8	2	0,2		
GaCl <sub>3</sub>	{	0,13	0,2	0,2	2	40
		0,13	1	1	3	20
		0,13	1	1	>5	?

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

### 3. Von der technisch wichtigen Kohlenwasserstoffsynthese



(bzw. höhere Homologe) ist bekannt<sup>6)</sup>, daß dem Benzol sehr beträchtliche AlCl<sub>3</sub>-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<sub>3</sub> eine entschiedene Überlegenheit des GaCl<sub>3</sub>, 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 <sup>3</sup> Benzol g	
AlCl <sub>3</sub> technisch .....	1,08	1,55; 12,6
AlCl <sub>3</sub> rein .....	0,31	2,37; 2,31
AlCl <sub>3</sub> rein .....	0,53	5,00; 3,98
AlCl <sub>3</sub> rein .....	0,97	7,98; 7,28
AlCl <sub>3</sub> rein .....	1,28	11,9; 9,1
AlCl <sub>3</sub> rein .....	1,45	12,7; 10,9
GaCl <sub>3</sub> .....	0,19	15,6; 1,08
GaCl <sub>3</sub> .....	0,26	21,7; 1,48
GaCl <sub>3</sub> .....	0,287	24,7; 1,65

Während also auch reines, aus Al-Metall selbst bereitetes AlCl<sub>3</sub> nicht viel mehr als die äquimolare Menge C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> umzusetzen vermag, ist mit GaCl<sub>3</sub> bei beträchtlicher Reaktions-

<sup>6)</sup> 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<sub>3</sub> durchgeführten Großversuch wurden sogar etwa 70 g Äthylen aufgenommen, d. h. etwa 100 Mol Äthylen je Mol GaCl<sub>3</sub>, ohne daß das Ende der Reaktion erreicht war. Es ist zwar nicht wahrscheinlich, daß das frühzeitige Ende der AlCl<sub>3</sub>-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<sub>3</sub> dem AlCl<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> zu CdCl<sub>2</sub> und hängt zusammen mit dem stärker salzartigen Charakter des InCl<sub>3</sub> (bzw. CdCl<sub>2</sub>) gegenüber dem GaCl<sub>3</sub> (bzw. ZnCl<sub>2</sub>).

### Zusammenfassung.

Unsere bisherigen Versuche haben also an zwei verschiedenartigen Beispielen der Kohlenwasserstoffsynthese bewiesen, daß das GaCl<sub>3</sub> ein ausgezeichnete Katalysator ist und sich unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen sogar dem AlCl<sub>3</sub> überlegen erweist. Sicherlich kann dieser Befund nicht ohne weiteres dazu berechtigen, dem GaCl<sub>3</sub> eine laboratoriums-mäßige oder gar technische Bedeutung als Katalysator bei organischen Umsätzen zu prophezeien. Denn würden sich die Vorzüge des GaCl<sub>3</sub> darauf beschränken, daß es schneller arbeitet und weniger leicht deaktiviert wird als das AlCl<sub>3</sub>, so würde doch niemand darum allein das teure GaCl<sub>3</sub> dem billigen AlCl<sub>3</sub> 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<sub>3</sub>, aber nicht mit AlCl<sub>3</sub> zu erzielen sind, oder auch solche, die mit GaCl<sub>3</sub> vorzugsweise in anderer Richtung ablaufen als mit AlCl<sub>3</sub>. In diesen Fälle werden dann leicht präparative oder technische Interessen eine umfangreichere Verwendung des Galliumchlorids zu Folge haben.

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

## Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff der Formel Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>\*)</sup>

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 Elemente<sup>1)</sup> ein, so ergibt sich das folgende Bild:

Na		H							He
He	Li	Be	B <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF		Ne
Ne	Na	Mg	Al	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl		Ar
Ar	K	Ca	↑ Ga	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr		Kr
Kr	Rb	Sr	In	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI		X
X	Cs	Ba	↓ Tl	PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Po			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 auszuweiten 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.

<sup>\*)</sup> Vorgelegt 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.

<sup>1)</sup> 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.