

DIE CHEMIE

(Angew. Chemie, Neue Folge)

55. Jahrgang, Nr. 5/6, Seiten 37—52, 31. Januar 1942

Galliumchlorid als Reaktionsbeschleuniger*)

Von Prof. Dr. H. ULLICH, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie der T. 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 Ferrovanadin in großem Umfang durchführen ließe. Und doch erzeugen wir heute aus diesen heimischen Rohstoffquellen so große Vanadiummengen, daß wir daran gehen konnten, in Edelstählen 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 seltes 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 Molekülen 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 $AlCl_3$ durchgeführt, über die hier zusammenfassend berichtet sei:

Wir bestätigten zunächst, daß $AlCl_3$ ein nicht minder guter Komplexbildner ist als $AlCl_3$. Wir stellten¹⁾ die Additionsverbindungen von $AlCl_3$ 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 $SuCl_4$, die wir früher untersuchten²⁾. Diese entstehen sämtlich durch ein Umklappen der Halogenidmoleküle aus der symmetrischen (dipolfreien) oder von der Symmetrie nur wenig abweichenden Form der freien Moleküle in eine pyramidal (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 $AlCl_3$ 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: $C_2H_4 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_2H_6$ (und höhere Homologe)⁴⁾.

Abgesehen von ihrer Bedeutung für die Frage der Nutzbarmachung des Galliums muß den Physikochemiker die Untersuchung der durch $AlCl_3$ beschleunigten Reaktionen namentlich deshalb reizen, weil das $AlCl_3$ 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 $AlCl_3$ 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 $AlCl_3$ 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 $AlCl_3 \cdot C_6H_5COCl$). Nach kurzer Zeit jedoch fällt bei Anwesenheit von $AlCl_3$ eine kristallisierte Verbindung aus, die anscheinend das $AlCl_3$ 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 $AlCl_3$ beobachtet man dagegen keine Selbstbeschleunigung, sondern die Reaktion setzt sofort mit Höchstgeschwindigkeit ein und verklingt allmählich. Sie verläuft wahrscheinlich über die Komplexverbindung $AlCl_3 \cdot C_3H_7Cl$, während die gleichfalls existierende Verbindung $AlCl_3 \cdot C_6H_6$ inaktiv ist. Hieraus ergibt sich folgende Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer⁵⁾:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot \frac{[AlCl_3] \cdot [C_3H_7Cl] \cdot [C_6H_6]}{[C_6H_6] + K \cdot [C_3H_7Cl]}$$

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 $AlCl_3$ 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,

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

¹⁾ H. Ullrich u. G. Heyne, Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 284 (1941).

²⁾ H. Ullrich u. W. Nespital, diese Ztschr. **44**, 750 (1931); W. Nespital, Z. physik. Chem., Abt. B **18**, 153 (1932); H. Ullrich, E. Hertel u. W. Nespital, ebenda **17**, 21 (1932).

³⁾ H. Ullrich u. G. Heyne, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 509 (1935); G. Heyne: Dissertation, Rostock 1935.

⁴⁾ H. Ullrich u. A. Keutmann (noch nicht veröffentlicht).

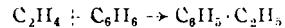
⁵⁾ H. Ullrich u. G. Heyne, I. c.

Tabelle 1.

Katalysator	C_6H_6		C_6H_5Cl	Maximale RG cm³HCl/min	Reaktionsdauer min
	Art	in etwa 20 cm³ CS₂			
g		cm³	cm³		
$AlCl_3$	0,2	2	0,2	0,04—0,08	700—1300
	0,8	2	0,2	0,05	1500
$GaCl_3$	0,13	0,2	0,2	2	40
	0,13	1	1	3	30
	0,13	1	1	>5	3

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 nochmaligen 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 auszugsweise Tab. 2.

Tabelle 2.

Katalysator		Absorb. Menge Äthylen (m-Mol) Menge Katalysator (m-Mol)
Art	Menge in 20 cm³ Benzol μ	
$AlCl_3$ technisch	1,68	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	11,0 : 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 äquivalente Menge C_2H_4 umzusetzen vermag, ist mit $GaCl_3$ bei beträchtlicher Reaktions-

⁶⁾ Z. B. S. Natelson, Ind. Engng. Chem. 25, 1891 [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 Periodensystems 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 ausgezeichneter 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 laboratoriumsmäßige oder gar technische Bedeutung als Katalysator bei organischen Umsätzen zu prophezeien. Denn würden sich die Vorteile 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 diesem Falle werden dann leicht präparative oder technische Interessen eine umfangreichere Verwendung des Galliumchlorids zu Folge haben.

Eingeag. 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:

Nn	H						Hg
He	J	Be	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
Ne	Na	Mg	Al	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
Ar	K	Ca	↑ Ga	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
Kr	Rb	Sr	In	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HJ
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 letztaufgefundenen 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 neuen flüchtigen Wasserstoffverbindungen eines Elements mehr aufgefunden worden ist.

Da nun inzwischen die anorganische Experimentaltechnik — 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 unso größerer Hoffnung auf Erfolg in Angriff genommen werden, als sich in der Literatur zahlreiche Hinweise fanden, die für die Existenz solcher Verbindungen sprachen.

¹⁾ Vorgebrachten von E. Wiberg auf der Tagung der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VDCh in Prag am 15. Mai 1941. Ein ausführlicher Bericht über die Arbeit samt den experimentellen Unterlagen wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.

²⁾ 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.