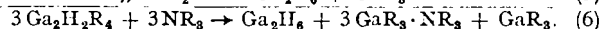
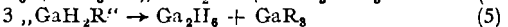
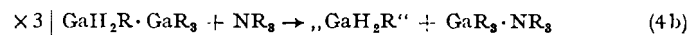
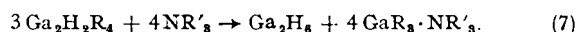


fundene Formel: „Ga<sub>0,98</sub>H<sub>3</sub>“ entsprechenden Mengenverhältnis. Die Dampfdichtebestimmung bei 75° (89°) führte zu einem Mol.-Gew. 147 (145), so daß diese Bruttoformel zu verdoppeln ist: Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Mol.-Gew. 145,7).

**Reindarstellung.** Der weitere Weg zur Reindarstellung des Digallans Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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 GaR<sub>3</sub>·NR<sub>3</sub> gebildete Substanz „GaH<sub>2</sub>R“ (4b) zu Galliumtrimethyl und Digallan disproportioniert (5):



Damit waren insgesamt drei Reaktionsprodukte (Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, GaR<sub>3</sub>·NR<sub>3</sub> und GaR<sub>3</sub>) entstanden, von denen zwei (Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und GaR<sub>3</sub>·NR<sub>3</sub>) 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 GaR<sub>3</sub>·NR<sub>3</sub> 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:



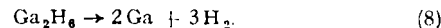
Ein diesen Anforderungen entsprechendes tertiäres Amin fanden wir im Triäthylamin, dessen Additionsverbindung mit Galliumtrimethyl eine 0°-Tension von nur 0,04 mm besitzt und selbst bei Temperaturen oberhalb 170° im Dampfzustand keinerlei Neigung zur Dissoziation in die Komponenten erkennen läßt.

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 Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und GaR<sub>3</sub>·NR'<sub>3</sub>, welche durch einmalige Fraktionierung über eine auf -10° gehaltene Vorlage (reines GaR<sub>3</sub>·NR'<sub>3</sub>) in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Gefäß (reines Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) mühelos zu trennen waren. Die thermische Zersetzung des Galliumwasserstoffs ergab die Bruttoformel „GaH<sub>3</sub>“ (experimentell gefundene Formel: „GaH<sub>3,01</sub>“), die Dampfdichtebestimmung bei 57° (66°) das der verdoppelten Formel (Mol.-Gew. 145,7) entsprechende Mol.-Gew. 147,1 bzw. 146,2. Die Ausbeuten an Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und GaR<sub>3</sub>·NR'<sub>3</sub> entsprachen den nach Gleichung (7) theoretisch zu erwartenden Mengen. So wurden bei einem Versuch, bei dem 235,1 mg Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> mit 157,5 mg NR'<sub>3</sub> umgesetzt wurden, 56,5 mg (theoretisch: 56,8 mg) Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und 335,0 mg (theoretisch: 335,8 mg) GaR<sub>3</sub>·NR'<sub>3</sub> aufgefunden.

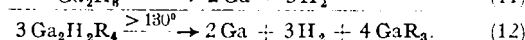
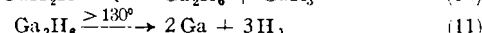
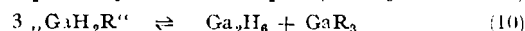
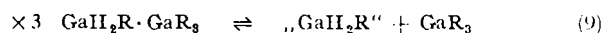
**Eigenschaften.** Das reine Digallan Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> stellt eine leichtbewegliche, farblose, bis 130° beständige Flüssigkeit vom

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 „GaH<sub>2</sub>R“ und GaR<sub>3</sub> (9) und dann eine Disproportionierung des gebildeten „GaH<sub>2</sub>R“ 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 Ga<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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 Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> entsprechende Zusammensetzung Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> besitzt<sup>2)</sup>, mit tertiärem Amin analog Ga<sub>2</sub>H<sub>2</sub>R<sub>4</sub> unter Bildung einer Additionsverbindung AlR<sub>3</sub>·NR<sub>3</sub> reagiert, ohne daß es allerdings bis jetzt gelungen wäre, den analog Gleichung (7) dabei gleichzeitig zu erwartenden — offensichtlich sehr schwer flüchtigen — Aluminiumwasserstoff Al<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 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 worden<sup>1)</sup>. 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<sup>2, 3)</sup>.

GaF<sub>3</sub> wurde unter Verwendung von Gefäßen aus beständigem Sinterkorund durch thermische Zersetzung von (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[GaF<sub>6</sub>] im Fluorstrom als ein weißes Pulver von der Dichte d<sub>4</sub><sup>25</sup> = 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.
		$V_{25^\circ}$	$V_0$ abs.			
			gesch.	berechn.		
$\text{AlF}_3$	3,18	26,4	26,1	28,5	> 1260°	1260°
$\text{GaF}_3$	4,47	28,3	28,0	30,5	> 1000°	950°
$\text{InF}_3$	4,39	39,1	38,5	32,5	1170°	1200°
$\text{TlF}_3$	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. <sup>1)</sup> Frühere Ergebnisse in E. Enecke: Das Gallium. Leipzig 1937.

<sup>2)</sup> Z. anorg. allg. Chem. **229**, 337 (1936).

<sup>3)</sup> W. Klemm u. H. Kilian, ebenda **241**, 93 (1939).

$\text{GaF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Auflösen von metallischem Gallium oder dessen Oxyd in konzentrierter Flußsäure und Eindunsten der Lösung auf dem Wasserbad bis zur Trockne oder durch mehrfaches Abbrauchen von Gallium(III)-nitrat mit Flußsäure. Der hinterbleibende Rückstand besteht aus farblosen, sternchenartigen Kristallen, die sich ähnlich wie  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Wasser leicht lösen.

$\text{GaF}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  wurde ebenso wie  $\text{InF}_3 \cdot 3\text{NH}_3$  durch Extraktion der analogen Hydrate mit flüssigem und Nachbehandlung mit gasförmigem Ammoniak erhalten. Höhere Ammoniate entstanden nicht. — Niedere Additionsverbindungen dieser Art konnten bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Durch thermischen Abbau ist aber die Existenz von  $\text{GaF}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{InF}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  wahrscheinlich gemacht worden.

Niedere Fluoride des Galliums herzustellen, etwa durch Reduktion mit überschüssigem Metall oder mit Wasserstoff, gelang bisher nicht, während Thallium(I)-fluorid längst bekannt ist und Indium(II)-fluorid von Hannebohn u. Klemm<sup>2)</sup> kürzlich erhalten wurde.

## 2. Komplexe Fluoride<sup>1)</sup>.

Durch Vermischen wäßriger, flußsäurehaltiger Lösungen der Fluoride der Alkalimetalle, des Ammoniums, Strontiums, Bariums, Silbers, Kupfers, Zinks, Cadmiums, Thalliums, Mangans, Kobalts und Nickels einerseits mit demjenigen des Galliums andererseits wurden die folgenden Verbindungen hergestellt und deren Kristallformen, Brechungsexponenten und Dichten teilweise bestimmt:

Tabelle 2.

Nr.	Komplexsalz	Kristallform	Brechungs- exponenten	Dichte $d_{20}^{20}$
1	$\text{Li}_2[\text{GaF}_6]$	mikrokristallin		
2	$\text{Na}_2[\text{GaF}_6]$	mikrokristallin		
3	$\text{K}_2[\text{GaF}_6 \cdot 11\text{H}_2\text{O}]$	Rhomben (Zwillinge)		
4	$\text{Rb}[\text{GaF}_6 \cdot 21\text{H}_2\text{O}]$	mikrokristallin		
5	$\text{Cs}[\text{GaF}_6 \cdot 21\text{H}_2\text{O}]$	mikrokristallin		
6	$(\text{NH}_4)_3[\text{GaF}_6]$	Oktaeder		
7	$3\text{SrF}_2 \cdot \text{GaF}_3 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$	submikroskopisches Pulver		
8	$\text{Ba}_3(\text{GaF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	submikroskopisches Pulver		4,063
9	$\text{Ag}_3[\text{GaF}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	wahrscheinlich monoklin bzw. orthorhombisch	1,493	2,90
10	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	monoklin	1,45	2,202
11	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	orthorhombisch	1,45	2,335
12	$[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	nicht regulär	1,45	2,778
13	$\text{Ti}_2[\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	monoklin bzw. orthorhombisch	1,645	6,440
14	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	orthorhombisch	1,45	2,216
15	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	monoklin	1,45	2,347
16	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{GaF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	pseudohexagonal	1,45	2,454

Die komplexen Fluorogallate (III) fallen gewöhnlich als halbgelatinöse, dichte Niederschläge aus, die in Wasser wenig löslich sind und getrocknet als Pulver erscheinen. Die Verbindungen Nr. 10, 11, 12, 14, 15 und 16 verlieren beim Erwärmen auf 110° je 5 Molekeln  $\text{H}_2\text{O}$ , Nr. 9 spaltet das gesamte Kristallwasser ab, Nr. 7 ebenfalls, aber erst bei 220°, während Nr. 8 nur  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  abgibt. Kein Wasserverlust im stöchiometrischen Verhältnis erfolgt beim Erwärmen der Verbindung Nr. 13. — Es ist bemerkenswert, daß — wohl aus raumchemischen Gründen — in vielen komplexen Fluoriden des Galliums F teilweise durch  $\text{H}_2\text{O}$  ersetzt ist.

## 3. Halogenate<sup>3)</sup>.

$\text{Ga}(\text{ClO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ga}(\text{BrO}_3)_3$  entstehen durch Versetzen der Lösungen von  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$  bzw.  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  mit einer Lösung von  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  bis zur völligen Ausfällung des Bariums als Sulfat und Einengen des Filtrats im Vakuumexsiccator bis zur Kristallisation. Das Gallium(III)-chlorat fällt in weißen, nadelförmigen Kristallen an, die mit Alkohol gewaschen und umkristallisiert werden. Es ist in Wasser und Salzsäure löslich, hingegen in Alkohol und Äther unlöslich. — Das Gallium(III)-bromat ist nicht beständig. Die Lösung gibt beim Eindunsten im Vakuumexsiccator Brom ab. Es ist nicht möglich, diese Verbindung mit Alkohol, Aceton oder einem Gemisch von Alkohol und Äther auszufällen.

$\text{Ga}(\text{JO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn metallisches Gallium in Salpetersäure gelöst, die theoretische Menge Jodsäure hinzugefügt und die überschüssige Salpetersäure auf dem Wasserbad abgedampft wird. Die entstandenen weißen Kristalle werden mit Wasser gewaschen und im Exsiccator über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. — Das Gallium(III)-jodat ist in Wasser kaum löslich, in Alkohol und Äther unlöslich, in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure aber löslich. Es wird von konzentrierter Salzsäure zersetzt.

$\text{Ga}(\text{JO}_3)_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fällt als weißer Niederschlag aus, wenn eine Lösung von Gallium(III)-nitrat mit einer Lösung von Natriumjodat versetzt wird. Das basische Gallium(III)-jodat wird vor dem Trocknen mit Wasser gewaschen. Es ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, jedoch löslich in verdünnter Salzsäure.

## 4. Perhalogenate<sup>4)</sup>.

$\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim Auflösen metallischen Galliums oder der löslichen Form seines Oxyds in konzentrierter Perchlorsäure. Aus der heißen Lösung fällt das Gallium(III)-perchlorat beim Erkalten aus, von der es abgetrennt wird. Nach dem Abdampfen der überschüssigen Perchlorsäure durch Erhitzen auf 125° im Vakuum bleibt das -6-Hydrat als weißes Kristallmehl zurück. Es besteht aus optisch isotropen Kristallen oktaedrischer Form, die in Wasser, Alkohol und Essigsäure leicht löslich sind. — Wird das Gallium(III)-perchlorat-6-Hydrat im Vakuum bei 155° oder unter normalem Druck bei 175° erhitzt, so bilden sich stöchiometrisch schlecht definierte basische Salze. — Es konnten die Verbindungen der ungefähren Zusammensetzungen:  $2\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{Ga}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$  isoliert werden. — Beim Erhitzen des Gallium(III)-perchlorats auf höhere Temperaturen zerfällt es völlig unter Hinterlassung des Oxyds. — Das -9 $\frac{1}{2}$ -Hydrat des Perchlorats  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  wird beim Eindunsten einer konzentrierten, wäßrigen Lösung des -6-Hydrats im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure in Form großer, farbloser, durchscheinender, pseudohexagonaler Kristalle oder als Nadeln erhalten. Diese beiden Formen dürften kristallographisch gleich sein. Sie sind beide monoklin und zeigen im polarisierten Licht parallele Auslöschung. Durch Erhitzen auf 120° an der Luft und anschließendes Aufbewahren im Vakuum gibt das -9 $\frac{1}{2}$ -Hydrat sehr langsam Wasser ab, wobei es schließlich in das -6-Hydrat übergeht. — In engen Röhrchen stellt sich bei ~80° ein Gleichgewicht zwischen dem -6-Hydrat und seiner gesättigten Lösung ein. — Bei der thermischen Zersetzung des -6-Hydrats ist nur einmal das anhydrierte  $\text{Ga}(\text{ClO}_4)_3$  erhalten worden. Die Existenz dieses Perchlorats des Galliums ist also noch zweifelhaft.

## 5. Sulfate<sup>5)</sup>.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  bildet sich beim längeren Stehen einer m<sub>10</sub> wäßrigen Lösung von Ammoniumgallium(III)-sulfat bei gewöhnlicher Raumtemperatur als weißer Niederschlag. Dieses basische Doppelsalz entspricht, abgesehen von dem etwas größeren Wassergehalt in der stöchiometrischen Zusammensetzung, dem Mineral Alunit,  $(\text{SO}_4)_2(\text{AlO})_3\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ein Vergleich der Röntgenogramme beider Salze bewies auch die analoge Kristallstruktur.

$2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  entsteht bei längerem Erwärmen des Filtrats von dem bei Zimmertemperatur erhaltenen Sediment auf 96° als ein fein kristallines, sich rasch absetzendes, schweres, weißes Salz. Es ist weder in heißem noch in kaltem Wasser merklich löslich. In Berührung mit der Mutterlauge löst es sich dagegen in der Kälte langsam wieder auf, indem sich das Hydrolysegleichgewicht rückläufig einstellt. Beim Erhitzen bis auf 150° erfolgt noch keine Wasserabspaltung.

## 6. Nitrate.

$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Lösen metallischen Galliums in heißer, konzentrierter Salpetersäure. Aus der erkalteten, gesättigten Lösung scheiden sich große, klare Prismen ab, die das Licht stark brechen. Die Kristalle zerfließen an feuchter Luft. Sie schmelzen bei ~65°. Unter Annahme der

<sup>1)</sup> W. Pugh, J. chem. Soc. [London] 1937, 1046, 1950.

<sup>2)</sup> Panchanan Neogi u. Sarajit Kumar Nandi, J. Indian chem. Soc. 14, 492 [1937].

<sup>3)</sup> L. S. Foster, J. Amer. chem. Soc. 61, 3122 [1939].

<sup>4)</sup> E. Einecke, noch nicht veröffentlichte Versuche.

Koordinationszahl 4, die auch sonst beim Gallium vorkommt, könnte für das vermutlich komplexe -8-Hydrat dieses Nitrats die Formel  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_8](\text{NO}_3)_3$  mit doppelmolekularem Wasser gültig sein.

$\text{Ga}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot \text{Ga}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <sup>8)</sup> entsteht durch Auflösen von Gallium(III)-nitrat in absolutem Alkohol von 40–50°, Ausfällen mit überschüssigem Äther und Trocknen des abfiltrierten Niederschlages im Vakuumexsiccator.

### 7. Phosphate.

$\text{GaPO}_4$ <sup>9)</sup> fällt bei der Neutralisation einer Gallium(III)-salzlösung in Gegenwart von Phosphationen, am besten, wenn  $p_{\text{H}} \sim 5,2$  ist, als gelatinöser Niederschlag quantitativ aus. Durch die Hydrolyse, insbesondere beim Auswaschen, werden geringe Mindergehalte an Phosphorsäure bedingt. — Beim Erhitzen einer alkalischen Galliumsalzlösung mit Phosphorsäure im Einschlussrohr unter Druck auf 200° entsteht ein kristallines Gallium(III)-phosphat.

$\text{GaPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ <sup>5)</sup> bildet sich, wenn frisch gefälltes Gallium(III)-oxydhydrat in verdünnter Phosphorsäure gelöst und die erhaltene Lösung im Vakuumexsiccator eingengt wird. — Statt dessen kann das Salz auch mit absolutem Alkohol ausgefällt werden. Es stellt ein weißes, mikrokristallines Pulver dar, das in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, in verdünnter Salzsäure löslich ist. — Das -3-Hydrat des Gallium(III)-phosphats soll auch beim Versetzen einer Gallium(III)-nitratlösung mit einer alkalischen Lösung von Natriumphosphat entstehen, also unter ähnlichen Bedingungen wie das anhydrierte Salz.

### 8. Phosphite<sup>10)</sup>.

$\text{GaI}_3(\text{PO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Auflösen frisch bereiteten Gallium(III)-oxydhydrats in phosphoriger Säure und  $\text{GaPO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beim Versetzen einer Lösung von Gallium(III)-nitrat mit einer Lösung von Natriumphosphit. — Sowohl das saure als auch das normale Phosphit sind in verdünnter Salzsäure löslich, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich.

### 9. Hypophosphite<sup>10)</sup>.

$\text{GaH}_3(\text{PO}_2)_2$  bildet sich beim Auflösen frisch gefällten Gallium(III)-oxydhydrats in unterphosphoriger Säure und  $\text{GaPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  beim Versetzen einer Lösung von Gallium(III)-nitrat mit einer Lösung von Natriumhypophosphit. Das saure Hypophosphit des Galliums ist in Wasser löslich, das normale nicht. In Alkohol und Äther sind beide Verbindungen unlöslich, in verdünnter Salzsäure löslich.

### 10. Arsenate<sup>8)</sup>.

$\text{GaAsO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  fällt bei der Neutralisation einer Gallium(III)-salzlösung in Gegenwart von Arsenationen als amorpher Niederschlag aus. Die Fällung bei neutraler Reaktion ist unvollständig, bei  $p_{\text{H}} = 3$  besser. — Durch Erhitzen einer alkalischen Gallium(III)-salzlösung mit Arsensäure im Carius-Rohr auf 200° erhält man kristallines Gallium(III)-arsenat. — Ist in stark alkalischer Lösung ein erheblicher Überschuß an Arsenat vorhanden, so bildet sich kristallines  $\text{NaH}_2[\text{Ga}(\text{AsO}_4)_2] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{HAsO}_4)_2] \cdot 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , das demnach als komplexes Natriumdihydrogendiarсенatogallat (III) oder als Natriumdihydroarsenatogallat (III) angesprochen wird.

## II. Salze organischer Säuren<sup>10)</sup>.

### 1. Formiate.

$\text{Ga}(\text{OOCH})_3 \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  entsteht beim Behandeln frisch gefällten Gallium(III)-oxydhydrats mit verdünnter Ameisensäure. — Das normale Gallium(III)-formiat herzustellen, ist bisher nicht gelungen.

### 2. Acetate.

$\text{Ga}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 3 \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird erhalten, wenn eine Lösung von Natriumacetat zu einer Lösung von Gallium(III)-

acetat gegeben wird. — Das normale Gallium(III)-acetat ist ebenfalls unbekannt.

### 3. Tartrate.

$\text{Ga}_2(\text{OOC} \cdot \text{CHOH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  bildet sich, wenn frisch bereitetes

Gallium(III)-oxydhydrat in eine Lösung von Weinsäure eingetragen und die erhaltene Lösung im Vakuum eingedampft wird. Das anfallende Salz wird durch Waschen mit Alkohol von überschüssiger Säure gereinigt. Auf diese Weise sind die Tartrate der racemischen, der l-, der d- und der Mesosäure erhalten worden.

### 4. Citrat.

$\text{Ga}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_2) \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  läßt sich durch Aufnehmen frisch

gefällten Gallium(III)-oxydhydrats mit verdünnter Citronensäure darstellen.

### 5. Lactat.

$\text{Ga}(\text{OOC} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  entsteht entsprechend durch Einwirkung verdünnter Milchsäure auf frisch bereitetes Gallium(III)-oxydhydrat.

### 6. Oxalate.

$\text{Ga}_2(\text{OOC})_3 \cdot 3 \text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Versetzen einer

Lösung von Gallium(III)-nitrat mit Natriumoxalat gewonnen. — Das normale Gallium(III)-oxalat ist bekannt.

Von diesen Salzen lösen sich das Tartrat, das Citrat und das Lactat in Wasser, während das Formiat und das Acetat darin unlöslich sind. — Das Oxalat und das Lactat lösen sich in Alkohol. In Äther sind alle untersuchten organischen Salze des Galliums unlöslich. — Das Formiat und das Acetat lösen sich in verdünnter Salzsäure auf.

### 7. Komplexe Oxalatosalze<sup>11)</sup>.

$\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  entstehen durch Übergießen von frisch gefälltem Gallium(III)-oxydhydrat mit äquimolaren Mengen von Natrium- bzw. Kalium- bzw. Ammoniumoxalat und Oxalsäure in heißer Lösung. Ein kleiner Rest des Gallium(III)-oxydhydrats soll ungelöst bleiben. Aus den Filtraten scheiden sich beim Einengen die komplexen Oxalate in schönen Kristallen aus, die in Wasser löslich, in Alkohol aber unlöslich sind.

$1 \cdot (\text{HC}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  ist durch doppelten Umsatz von Strychninnitrat mit Ammoniumtrioxalatogallat (III) in kalt gesättigten Lösungen erhältlich. Das Strychnintrioxalatogallat (III) ist in kaltem Wasser kaum, in warmem Wasser und Alkohol aber leicht löslich. — Durch fraktionierte Extraktion mit heißem Wasser ist die Trennung in l-Strychnin-l-trioxalatogallat (III) und l-Strychnin-d-trioxalatogallat (III) gelungen, von denen dieses im Rückstand bleibt. — Durch doppelte Umsetzung mit Kalium- bzw. Ammoniumjodid sind das d-Kaliumtrioxalatogallat (III) und das d-Ammoniumtrioxalatogallat (III) dargestellt worden. Dazu wird das Strychninsalz mit den in Wasser gelösten Jodiden in theoretischer Menge im Mörtel verrieben. Das Strychninjodid fällt aus, und aus den abfiltrierten, von überschüssigen Kalium- bzw. Ammoniumjodid freien Lösungen werden die optisch aktiven Gallate (III) mit Alkohol ausgefällt. — Das spezifische Drehungsvermögen  $\alpha$  folgender Verbindungen wurde gemessen:

Tabelle 3.

Oxalatosalze	$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$
$1 \cdot (\text{HC}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .....	241°
$1 \cdot (\text{HC}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2)_3 \cdot d \cdot [\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ .....	140°
$d \cdot \text{K}_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	83,5°
$d \cdot (\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	68,5°

Eingeg. 9. Juni 1941. [A. 64.]

<sup>8)</sup> N. A. Pusin u. R. D. Živadinovic, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 255 [1936].

<sup>9)</sup> F. Sebba u. W. Pugh, Trans. Roy. Soc. South Africa **25**, 391 [1938].

<sup>10)</sup> Panchanan Nengji u. Sarajit Kumar Nandi, J. Indian chem. Soc. **13**, 399 [1936].

<sup>11)</sup> Panchanan Nengji u. Nihar Kumar Dutt, J. Indian chem. Soc. **15**, 83 [1938].