

# Neuere Ergebnisse der präparativen Hydrid-Forschung

Von Prof. Dr. EGON WIBERG, München

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Erweiterte Fassung eines auf der Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1952  
in Frankfurt/M. am 19. Mai gehaltenen Vortrags

In den letzten 10 Jahren konnten, besonders nach der Auffindung des Lithiumaluminiumhydrids, zahlreiche neue Metallhydride und -doppelhydride entdeckt werden. Die Dreiteilung der Wasserstoff-Verbindungen in salzartige, metallische und flüchtige Hydride hat sich bestätigt, wenn auch überall gleitende Übergänge zu beobachten sind. Die hier nach dem Periodensystem geordneten neuen Ergebnisse sind von wesentlicher Bedeutung für die Systematik und Valenztheorie der Wasserstoff-Verbindungen. Neben dem heute schon erheblichen Wert zahlreicher Hydride für Hydrierungsreaktionen der präparativen Chemie lassen die hohen Verbrennungswärmen und die große Wasserstoffkapazität vieler Doppelhydride noch manche überraschende Anwendung in verbrennungstechnischer Hinsicht erwarten.

## Inhaltsübersicht

- A. Neue Wasserstoff-Verbindungen der kurzen Elementperioden
  - I. Allgemeines
  - II. Einzelglieder
    - 1.) Wasserstoff-Verbindungen des Aluminiums
      - a) Aluminiumwasserstoff  $\text{AlH}_3$
      - b) Aluminium-bor-wasserstoff  $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$
      - c) Lithium-aluminium-wasserstoff  $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$
      - d) Niedermolekulare Formen des Aluminiumwasserstoffs
    - 2.) Wasserstoff-Verbindungen des Magnesiums
      - a) Magnesiumwasserstoff  $\text{MgH}_2$
      - b) Magnesium-bor-wasserstoff  $\text{MgH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$
      - c) Magnesium-aluminium-wasserstoff  $\text{MgH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$
    - 3.) Wasserstoff-Verbindungen des Berylliums
      - a) Berylliumwasserstoff  $\text{BeH}_2$
      - b) Beryllium-bor-wasserstoff  $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$
      - c) Beryllium-aluminium-wasserstoff  $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$
- B. Neue Wasserstoff-Verbindungen der langen Elementperioden
  - I. b-Gruppen
    - 1.) Allgemeines
    - 2.) Einzelglieder
      - a) Dritte b-Gruppe
        - $\alpha$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Galliums
          - Galliumwasserstoff  $\text{GaH}_3$
          - Lithium-gallium-wasserstoff  $\text{LiH} \cdot \text{GaH}_3$
          - Gallium-bor-wasserstoff  $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$
          - Gallium-aluminium-wasserstoff  $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3$
        - $\beta$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Indiums
          - Indiumwasserstoff  $\text{InH}_3$
          - Indium-aluminium-wasserstoff  $\text{InH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3$
          - Dichlor-indium-aluminium-wasserstoff  $\text{InCl}_2\text{H} \cdot \text{AlH}_3$
        - $\gamma$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums
          - Thallium-aluminium-wasserstoff  $\text{TlH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3$
          - Monochlor-thallium-aluminium-wasserstoff  $\text{TlClH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$
          - Thallium-gallium-wasserstoff  $\text{TlH}_3 \cdot 3\text{GaH}_3$
      - b) Zweite b-Gruppe
        - $\alpha$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Zinks
          - Zinkwasserstoff  $\text{ZnH}_2$
          - Zink-bor-wasserstoff  $\text{ZnH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$
        - $\beta$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Cadmiums
          - Cadmiumwasserstoff  $\text{CdH}_2$
          - Cadmium-bor-wasserstoff  $\text{CdH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$
        - $\gamma$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Quecksilbers
          - Quecksilberwasserstoff  $\text{HgH}_2$
    - c) Erste b-Gruppe
      - $\alpha$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Kupfers
        - Kupferwasserstoff  $\text{CuH}$
        - Kupfer-bor-wasserstoff  $\text{CuH} \cdot \text{BH}_3$
      - $\beta$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Silbers
        - Silber-bor-wasserstoff  $\text{AgH} \cdot \text{BH}_3$
        - Silber-aluminium-wasserstoff  $\text{AgH} \cdot \text{AlH}_3$
        - Silber-gallium-wasserstoff  $\text{AgH} \cdot \text{GaH}_3$
      - $\gamma$ ) Wasserstoff-Verbindungen des Golds
  - 3.) Zusammenfassung
- II. a-Gruppen

Als Fritz Paneth in den Jahren 1918–1920 Wasserstoff-Verbindungen des Poloniums<sup>75)</sup>, Wismuts<sup>76, 78)</sup>, Zinns<sup>77)</sup> und Bleis<sup>78)</sup> entdeckte und Theodor Weichselfelder in den Jahren 1923–1926 Hydride des Chroms<sup>80)</sup>, Wolframs<sup>80)</sup>, Eisens<sup>80)</sup>, Kobalts<sup>80)</sup> und Nickels<sup>79, 80)</sup> hinzufügte, da nahm das Periodensystem der Wasserstoff-Verbindungen das in Bild 1 wiedergegebene Aussehen an, das es dann etwa 1½ Jahrzehnte lang unverändert beibehielt.

Man konnte in diesem System drei große Gruppen von Hydriden unterscheiden: rechts die Gruppe der flüchtigen Wasserstoff-Verbindungen, die nach einer von F. Paneth ausgesprochenen Regel<sup>81)</sup> alle bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente sowie das Bor umfaßte; links die Gruppe der salzartigen Hydride, deren Vertreter bis zu drei Stellen nach einem Edelgas zu finden waren; sowie schließlich in der Mitte einzelne Glieder einer noch wenig untersuchten Gruppe von metallischen Verbindungen, zu denen sich noch einige, namentlich von Adolf Sieverts bearbeitete Metall-Wasserstoff-Systeme<sup>82)</sup> hinzugesellten, die nicht eigentlich als Wasserstoff-Verbindungen angesehen werden können und daher in Bild 1 nicht mit aufgenommen wurden. In diesen drei verschiedenen Gruppen von Hydriden

drückte sich die universelle Fähigkeit des Wasserstoffs aus, alle drei Hauptarten der chemischen Bindung, nämlich sowohl die Atombindung wie die Ionenbindung und die Metallbindung zu betätigen.

Zwischen den drei genannten Gebieten wies die Landkarte der Hydride noch ausgedehnte weiße Flecken auf, von denen man nicht recht wußte, ob sie Land bedeuteten oder nicht. Das Bestreben der Hydrid-Forschung ging daher in den letzten zehn Jahren vornehmlich dahin, diese noch vorhandenen Lücken auszufüllen oder einzuengen. Die nachfolgende zusammenfassende Darstellung berichtet hauptsächlich über die in unserem Münchener Institut erzielten Fortschritte, berücksichtigt dabei aber auch die in Amerika, namentlich von dem Arbeitskreis um H. I. Schlesinger in Chicago ausgeführten Untersuchungen, soweit uns diese Arbeiten zugänglich waren.

Leider ist es in neuerer Zeit nicht mehr ganz einfach, sich über die neuesten wissenschaftlichen Fortschritte in USA zu unterrichten, weil hier in zunehmendem Maße gerade die wichtigsten und interessantesten Ergebnisse nicht mehr in den normalen Zeitschriften, sondern in einer Form bekanntgegeben werden, die man treffend als „Underground literature“ bezeichnet hat und die schon heute den Referate-Organen mancherlei Kopferbrechen bereitet. Gedacht ist hier an die zahlreichen „Reports“, „Circulars“, „Bulletins“ und ähnliche, einmalig oder periodisch

erscheinende Veröffentlichungen, die vielfach wesentlichere Erkenntnisse als die einschlägigen wissenschaftlichen Zeitschriften enthalten, die aber außerhalb Amerikas nur begrenzt zugänglich sind. Dies ist für den Wissenschaftler insofern sehr bedauerlich, als es auf diese Weise zu mancher nutzlosen Doppelarbeit kommt, indem die eine Forschergruppe die Ergebnisse der anderen nicht kennt und sich bisweilen mit Problemen abmüht, die die andere schon längst gelöst hat und umgekehrt. Gerade die Hydrid-Forschung bietet hierfür charakteristische Beispiele.

### Langperiodensystem der Wasserstoffverbindungen (Stand 1926)

		I		II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
He		LiH	Be	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FH	Ne			
Ne		NaH	Mg	Al	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	ClH	Ar			

<

Bild 1. Wasserstoff-Verbindungen der Elemente (Stand 1926)

### A. Neue Hydride der kurzen Elementperioden

#### I. Allgemeines

Begonnen sei bei der Übersicht über die neueren Ergebnisse der präparativen Hydrid-Forschung mit den zwei Achterperioden des Periodensystems. Hier klappten (vgl. Bild 1) zwischen den beiden Gruppen der salzartigen und flüchtigen Hydride noch drei bemerkenswerte Lücken, beim Beryllium, Magnesium und Aluminium. Gerade diese drei Fälle waren aber für die Systematik der Wasserstoff-Verbindungen von ganz besonderer Wichtigkeit, da sie die Grenzlinie zwischen den Gebieten der salzartigen und flüchtigen Wasserstoff-Verbindungen bildeten. Es hätte also sein können, daß das Fehlen von Hydriden in diesem Falle prinzipielle Bedeutung besaß, indem die drei Elemente ein gleich großes Bestreben zeigten, salzartige wie flüchtige Wasserstoff-Verbindungen zu bilden, und in diesem Widerstreit der Entscheidung für links oder rechts hydridlos blieben. Daß dem nicht so ist, zeigten Untersuchungen unseres Münchener Arbeitskreises, die in den letzten Jahren zur Entdeckung aller drei Hydride führten. Die Verbindungen sind fest, nichtflüchtig, farblos und besitzen, wie aus Bild 2 hervorgeht, die zu erwartende Bruttozusammensetzung  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{MgH}_2$  und  $\text{AlH}_3$ , so daß also bei den Achterperioden die Wertigkeit der Elemente gegenüber Wasserstoff in der I. bis IV. Gruppe regelmäßig von 1 bis 4 anwächst, um anschließend in der IV. bis VII. Gruppe ebenso stetig wieder von 4 auf 1 abzusinken.

In Bild 2 sind durch verschiedene Schraffierung die Verbindungen mit elektronegativem Wasserstoff (links) von den Verbindungen mit elektropositivem Wasserstoff (rechts) unterschieden. Als Einordnungsprinzip wurde dabei die Elektronegativitäts-Skala von Linus Pauling<sup>63a</sup> zugrunde gelegt. Die Hydride mit elektronegativem Was-

serstoff, also auch die neuentdeckten Verbindungen des Berylliums, Magnesiums und Aluminiums, werden von Wasser unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt, während die Verbindungen mit elektropositivem Wasserstoff gegenüber Wasser beständig sind. Die Grenze zwischen Wasserstoff-Verbindungen mit elektronegativem und elektropositivem Wasserstoff fällt dabei, wie das Beispiel des gas-

förmigen Bor- und Siliciumwasserstoffs zeigt, nicht mit der Grenze zwischen festen und flüchtigen Wasserstoff-Verbindungen zusammen. Es ist also mit anderen Worten kein scharfer, sondern ein fließender Übergang zwischen der homöopolaren und heteropolaren Bindung des Wasserstoffs zu beobachten, bedingt durch die im Periodensystem von rechts nach links und von oben nach unten abnehmende Elektronegativität der Elemente. Auf der rechten Seite der Achterperioden (starke Elektronegativität der Elemente) gehört dementsprechend das den Wasserstoff bindende gemeinsame Elektronenpaar bevorzugt dem Bindungspartner des Wasserstoffs an: positive Wasserstoff-Ionen, Säurenatur der Wasserstoff-Verbindungen. Beim

Fortschreiten von rechts nach links nähert sich das bindende Elektronenpaar stetig dem Wasserstoff, bis schließlich — über homöopolare Verbindungen mit unpolarem oder elektronegativem Wasserstoff hinweg — auf der linken Seite der Achterperioden das Elektronenpaar ganz in den Besitz des Wasserstoffs übergeht: negative Wasserstoff-Ionen, Salznatur der Wasserstoff-Verbindungen. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, stellen die festen Hydride des Berylliums und Aluminiums mit großer Wahrscheinlichkeit Übergangstypen zwischen der homöopolaren und heteropolaren Bindung des Wasserstoffs dar (Ionengitter mit verknüpfenden Resonanz-Wasserstoffbrücken; vgl. S. 24), während der Magnesiumwasserstoff bereits bevorzugt salzartig sein dürfte.

zunehmende Beständigkeit				zunehmende Beständigkeit			
LiH	BeH <sub>2</sub>	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FH
NaH	CaH <sub>2</sub>	ScH <sub>3</sub>	TiH <sub>2</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	ClH

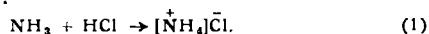
zunehmender Salzcharakter				zunehmender Säurecharakter			
H elektronegat. (Zersetzung durch Wasser)				H elektropositiv (keine Zersetzung durch Wasser)			

Bild 2  
Wasserstoff-Verbindungen der kurzen Elementperioden

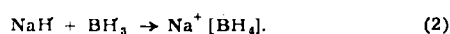
Die Hydrid-Forschung der letzten Jahre führte nun bei den beiden Achterperioden (Bild 2) nicht nur zur Entdeckung der drei noch fehlenden Hydride, sondern auch zu einer neuen Gruppe von Doppelhydriden, die — zusammengesetzt aus Hydrid-Komponenten der linken Elementgruppen — gewissermaßen ein Spiegelbild der bis dahin allein bekannten Gruppe von Doppelhydriden aus Einzelgliedern der rechten Elementgruppen darstellt.

Bekanntlich vermögen die Wasserstoff-Verbindungen der V. bis VII. Gruppe, z. B. Ammoniak und Chlorwasserstoff,

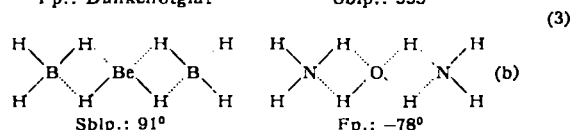
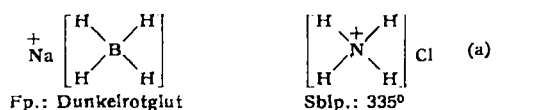
in der Weise zu Doppelverbindungen zusammenzutreten, daß die stärker ionogene (HCl) an die schwächer ionogene Komponente (NH<sub>3</sub>) Protonen abgibt und so zur Bildung von Komplexsalzen, hier von Ammoniumchlorid, Veranlassung gibt:



Eine analoge Doppelhydrid-Bildung ist, wie man jetzt weiß, bei den Wasserstoffverbindungen der I. bis III. Gruppe, also z. B. bei Natriumhydrid und Borwasserstoff, möglich. Nur werden hier zwischen der stärker ionogenen (NaH) und schwächer ionogenen Komponente (BH<sub>3</sub>) entsprechend dem elektronegativen Charakter des Wasserstoffs nicht positive, sondern negative Wasserstoff-Ionen ausgetauscht. Somit entsteht ein Komplexsalz, hier Natriumborant, dessen wasserstoffhaltiges Komplexion XH<sub>4</sub> nicht wie vorher (1) das Kation, sondern das Anion bildet:

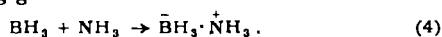


Die Komplexsalznatur der gebildeten Doppelhydride ist dabei in beiden Fällen umso ausgeprägter, je weiter die Hydrid-Komponenten in den Achterperioden (Bild 2) voneinander entfernt sind. Mit abnehmender Entfernung der Hydrid-Komponenten geht die Komplexsalz-Struktur hier wie dort zunehmend in eine Wasserstoffbrücken-Struktur über. Dies zeigt etwa links der Fall des Berylliumboranats  $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{BH}_3 = \text{Be}(\text{BH}_4)_2$ , rechts der analoge Fall des Ammoniumoxyds  $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{O}$ , deren niedrige Sublimations- und Schmelzpunkte einen salzartigen Aufbau wie im Falle des Natriumborans und Ammoniumchlorids (3a) ausschließen und die Wirksamkeit von Wasserstoffbrücken, links als Anionbrücken, rechts als Kationbrücken, nahelegen (3b). Derartige Wasserstoff-Brücken werden ja schon lange zur Deutung der Assoziation einerseits des Borwasserstoffs BH<sub>3</sub>, andererseits des Fluorwasserstoffs FH angenommen:



Es liegt dementsprechend auch nahe, den hochpolymeren Charakter des festen Berylliumwasserstoffs (BeH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> in der II. Gruppe durch eine ähnliche Molekelvernetzung über Wasserstoff-Anionenbrücken zu deuten wie die Struktur des kristallisierten Wassers (OH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> in der VI. Gruppe durch Molekelvernetzung mittels Wasserstoff-Kationenbrücken.

Erwähnenswert ist schließlich noch eine dritte Gruppe von Doppelhydriden, die durch Zusammentritt von Wasserstoff-Verbindungen der linken und rechten Hälfte der Achterperioden (Bild 2) in der Weise zustande kommt, daß die rechts stehende Wasserstoff-Verbindung, z. B. Ammoniak, mit ihrem freien Elektronenpaar in die Elektronenlücke des links stehenden Hydrids, z. B. Borwasserstoff, eingreift und so zur Bildung eines inneren Salzes Veranlassung gibt:



Die so entstehenden Additionsverbindungen enthalten naturgemäß sowohl elektropositiven wie elektronegativen Wasserstoff und neigen daher zur Abspaltung von elektro-neutralem, molekularem Wasserstoff. Die Abspaltungsneigung ist dabei umso größer, je stärker der polare Ge-

gensatz zwischen den beiden Wasserstoff-Arten ist, d. h. je weiter entfernt die beiden Hydrid-Komponenten in den Achterperioden voneinander sind. So spaltet die aus Borwasserstoff und Ammoniak entstehende Anlagerungsverbindung (4) erst beim Erwärmen Wasserstoff ab, während Berylliumwasserstoff und Wasser oder Natriumhydrid und Chlorwasserstoff spontane Wasserstoff-Entwicklung ergeben, so daß die Additionsverbindungen nicht mehr faßbar sind.

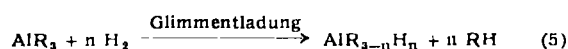
## II. Einzelglieder

Bei der nun folgenden Besprechung der einzelnen neu aufgefundenen Hydride und Doppelhydride des Aluminiums, Magnesiums und Berylliums wird nur auf die Wasserstoff-Verbindungen des Aluminiums ausführlicher eingegangen, um mit den neuen Methoden der Darstellung und Umsetzung von Hydriden vertraut zu machen, während sich der Bericht im Falle der Wasserstoff-Verbindungen des Magnesiums und Berylliums zur Vermeidung von Wiederholungen auf die Wiedergabe der wesentlichsten Experimentalergebnisse beschränken wird. Übergangen werden weiterhin die präparativen Fortschritte auf dem Gebiete der Wasserstoff-Verbindungen des Bors (Borazole, Borazane, Borazene, Borazine), da sie vom Verfasser kürzlich an anderer Stelle schon zusammenfassend geschildert wurden<sup>20</sup>.

### 1.) Wasserstoff-Verbindungen des Aluminiums

#### a) Aluminiumwasserstoff AlH<sub>3</sub>

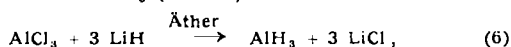
Der Aluminiumwasserstoff AlH<sub>3</sub> wurde von E. Wiberg und O. Stecher 1942 als Reaktionsprodukt der elektrischen Durchladung von Aluminiummethyl-Wasserstoff-Gemischen entdeckt<sup>3, 4, 5</sup>). Bei dieser Durchladung scheiden sich im Reaktionsgefäß flüssige und feste, hochoxydable Substanzen ab, die dadurch zustande kommen, daß die Methyl-Gruppen des Aluminiummethyls AlR<sub>3</sub> schrittweise durch Wasserstoff ersetzt werden:



und die so entstehenden Alane AlR<sub>3-n</sub>H<sub>n</sub> (n = 0, 1, 2, 3) — wir schlagen für den Aluminiumwasserstoff AlH<sub>3</sub> in Analogie zu Bezeichnungen wie Boran, Silan, German, Stannan, Plumban den Namen Alan vor — untereinander nach Art des dimeren Aluminiummethyls oder Aluminiumchlorids zu Doppelmolekeln mit Brückenbindungen zusammentreten. Den Hauptbestandteil des flüssigen Reaktionsprodukts bildet, wie E. Wiberg und O. Stecher schon 1939 zeigen konnten<sup>1, 2</sup>), das — dimere — Dimethylalan (AlR<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, eine farblose, schwerflüchtige, hochviscose, beim Abkühlen glasig erstarrende, außerordentlich feuchtigkeitsempfindliche und an der Luft mit explosionsartiger Heftigkeit und purpurfarbener Flamme verbrennende Flüssigkeit. Aus dem festen, weißen, an der Luft Feuer fangenden und mit Wasser lebhaft unter Gasentwicklung reagierenden Durchladungsprodukt kann durch Einwirkung von Trimethylamin u. a. eine Additionsverbindung AlH<sub>3</sub> · 2NR<sub>3</sub> (vgl. S. 22) isoliert werden, die beim Erhitzen im Hochvakuum unter Abgabe von Trimethylamin auf dem Wege über eine Verbindung AlH<sub>3</sub> · NR<sub>3</sub> (S. 22) und aluminiumwasserstoffreichere Produkte (AlH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> · NR<sub>3</sub> schließlich oberhalb von 100° in einen festen, weißen, nichtflüchtigen, hochpolymeren Aluminiumwasserstoff der Zusammensetzung (AlH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> übergeht.

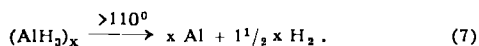
5 Jahre später (1947) haben A. E. Finholt, A. C. Bond jr. und H. I. Schlesinger eine etwas einfachere Darstellungsmethode für den Aluminiumwasserstoff aufgefunden, die auf der Umsetzung ätherischer Lösungen von Aluminium-

chlorid mit feinstgepulvertem Lithiumhydrid beruht<sup>84</sup>). Man erhält hierbei über Zwischenverbindungen (S. 20) unbeständige, ätherische Lösungen von monomerem Aluminiumwasserstoff  $\text{AlH}_3$  (S. 21f.):

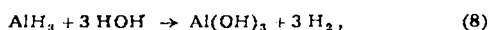


die nach kurzer Zeit spontan denselben weißen, festen, hochpolymeren Aluminiumwasserstoff ausscheiden, der auch bei der Durchladungsmethode (5) entsteht.

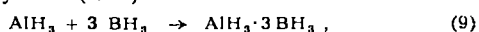
Die Verbindung  $(\text{AlH}_3)_x$  ist im Hochvakuum je nach dem Polymerisationsgrad  $x$  bis zu Temperaturen von 110–160° beständig. Oberhalb dieser Temperaturen zersetzt sie sich rasch und quantitativ in silberweißes, metallisches Aluminium und Wasserstoff:



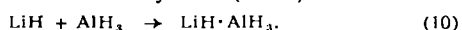
Mit Wasser reagiert sie lebhaft unter Wasserstoff-Entwicklung:



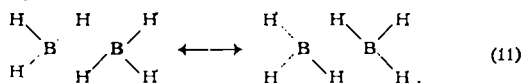
mit Borwasserstoff unter Bildung eines flüssigen Aluminium-bor-hydrids (s. u.):



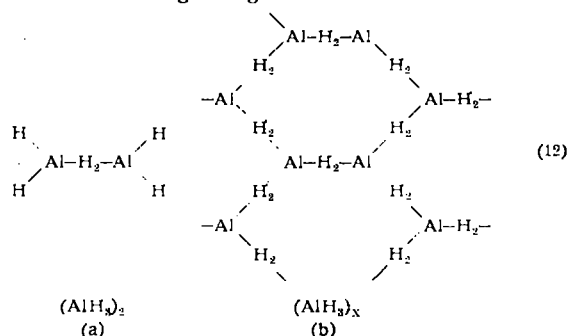
mit Lithiumwasserstoff unter Bildung eines ätherlöslichen Lithium-aluminium-hydrids (S. 20):



Wie hieraus hervorgeht, besitzt die Wasserstoff-Verbindung des Aluminiums die gleiche Bruttozusammensetzung  $\text{XH}_3$  wie die Wasserstoff-Verbindung des leichteren Homologen Bor. Während aber der Borwasserstoff  $\text{BH}_3$  gasförmig und dimer ist:  $(\text{BH}_3)_2$ , ist der Aluminiumwasserstoff  $\text{AlH}_3$  fest und hochpolymer:  $(\text{AlH}_3)_x$ . Dieser Unterschied ist leicht zu verstehen, wenn man berücksichtigt, daß das Bor die maximale Koordinationszahl 4, das Aluminium dagegen die maximale Koordinationszahl 6 besitzt. Bekanntlich wird beim Diboran  $(\text{BH}_3)_2$  nach der heutigen Auffassung der Zusammenhalt der beiden  $\text{BH}_3$ -Hälften der dimeren Molekel durch Wasserstoff-Resonanzbrücken bewirkt, die den Boratomen eine koordinative Absättigung ermöglichen:



Beim Aluminiumwasserstoff ist nach einer solchen Dimerisierung (12a) die koordinative Absättigung noch nicht erreicht, da ja die Koordinationszahl von 4 auf 6 erhöht werden kann. Dies geschieht dadurch, daß auch die beiden freien Wasserstoffatome jeder  $\text{AlH}_3$ -Molekel mit weiteren  $\text{AlH}_3$ -Molekeln unter Ausbildung analoger Brückenbindungen zusammentreten, so daß zwangsläufig ein hochmolekulares Gebilde entsteht (12b), in welchem jedes Aluminiumatom von 6 Wasserstoffatomen umgeben und damit koordinativ abgesättigt ist:

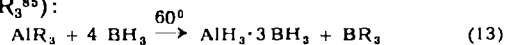


Sättigt man die koordinativen Restvalenzen des Aluminiums in der monomeren oder dimeren  $\text{AlH}_3$ -Molekel anderweitig — z. B. durch Trimethylamin — ab, so kann die

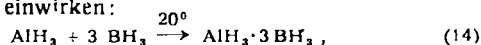
Polymerisation des Aluminiumwasserstoffs je nach der Stärke des Komplexbildners verlangsamt oder ganz verhindert werden. Über so gewinnbare ätherische und benzolische Lösungen von niedermolekularem Aluminiumwasserstoff und ihre hydrierende Wirkung wird auf S. 21f. berichtet werden. Auch die im folgenden beschriebene Additionsverbindung des monomeren Aluminiumwasserstoffs mit Borwasserstoff bildet ein Beispiel für diese Stabilisierung.

#### b) Aluminium-bor-wasserstoff $\text{AlH}_3 \cdot 3 \text{BH}_3$

Läßt man Borwasserstoff,  $(\text{BH}_3)_2$ , bei 60° auf Aluminiummethyl  $\text{AlR}_3$ <sup>85</sup>:



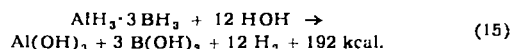
bzw. bei Zimmertemperatur auf Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$ <sup>3, 4, 5</sup>) einwirken:



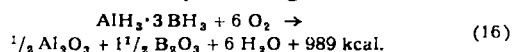
oder setzt man Lithium-bor-hydrid in inerte Gasatmosphäre bei 60–90° mit wasserfreiem Aluminiumhalogenid um<sup>100</sup>):



so erhält man in allen Fällen eine Additionsverbindung der Zusammensetzung und Molekulargröße  $\text{AlH}_3 \cdot 3 \text{BH}_3$ . Die Verbindung, in welcher auf jedes Wasserstoffatom des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  eine  $\text{BH}_3$ -Molekel entfällt, stellt eine leichtflüchtige, hochoxydable, farblose Flüssigkeit vom Fp –64,5°, Kp +44,5° und spez. Gewicht (0°) 0,569<sup>86</sup>) dar und ist die flüchtigste Aluminium-Verbindung, die wir bis jetzt kennen. Bei der heftig verlaufenden Zersetzung mit Wasser werden pro Mol der Verbindung 12 Mol Wasserstoff und fast 200 kcal<sup>87</sup>) frei:

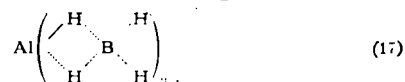


Die spontane Verbrennung mit Sauerstoff<sup>88</sup>) liefert eine außerordentlich hohe Verbrennungswärme von nahezu 1000 kcal<sup>87</sup>), was vor allem durch die große Bildungswärme des Aluminium- und Boroxyds bedingt wird:



Da zudem der Sauerstoff-Verbrauch des Bors und Aluminiums wegen ihrer Dreiwertigkeit um 25% kleiner als der Sauerstoff-Verbrauch äquimolarer Mengen von analogen Wasserstoff-Verbindungen des vierwertigen Kohlenstoffs ist, resultiert so im Falle des Aluminium-bor-wasserstoffs  $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$  eine Verbrennungswärme von rund 3800 kcal je kg Ausgangsgemisch ( $\text{AlB}_3\text{H}_{12} + 6 \text{O}_2$ ) gegenüber nur 2500 kcal im Falle des analogen Kohlenwasserstoffs von gleichem Molekulargewicht, Siedepunkt, Wasserstoffgehalt und spezifischem Gewicht, dem Pentan  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  ( $\text{C}_5\text{H}_{12} + 8 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} + 835 \text{kcal}$ ). Somit liegt in dieser flüssigen Aluminium-Verbindung ein hochwirksamer Kraftstoff vor, der seine Verwendung für Spezialzwecke, z. B. den Rückstoßantrieb nahelegt.

Die Konstitutionsermittlung nach der Elektronenbeugungsmethode<sup>89</sup>) ergab für die Verbindung das Formelbild:



wonach dem Aluminiumatom die Koordinationszahl 6, den drei Boratomen die Koordinationszahl 4 zukommt, so daß keine weitere Polymerisationstendenz mehr besteht. Es handelt sich hier um den Vertreter einer großen Körperklasse von Doppelhydriden des Borwasserstoffs,  $\text{MeH}_n \cdot n \text{BH}_3 = \text{Me}(\text{BH}_4)_n$  (Me = Metall;  $n$  = Wertigkeit des Metalls), bei welchen der Borwasserstoff  $\text{BH}_3$  in Form abgrenzbarer  $\text{BH}_4$ -Komplexe als elektronegativer Bestandteil

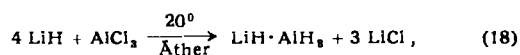
auftritt, weshalb wir für diese Körperklasse den Namen „Boranate“ vorgeschlagen haben<sup>36</sup>). Die hier behandelte Aluminium-Verbindung  $\text{AlH}_3 \cdot 3\text{BH}_3 = \text{Al}(\text{BH}_4)_3$  wäre danach als „Aluminiumboranat“ zu bezeichnen.

### c) Lithium-aluminium-wasserstoff $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$

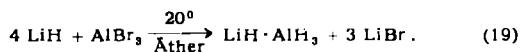
Ein besonders interessantes und wichtiges Doppelhydrid des Aluminiumwasserstoffs ist der Lithium-aluminium-wasserstoff  $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3 = \text{LiAlH}_4$ . Er gehört einer Körperklasse von Doppelhydriden des Aluminiumwasserstoffs,  $\text{MeH}_n \cdot n\text{AlH}_3 = \text{Me}(\text{AlH}_4)_n$ , an, für welche wir in Erweiterung des obigen Nomenklaturvorschlags den Sammelnamen „Alanate“ vorgeschlagen haben<sup>37</sup>), so daß die Verbindung rationell als „Lithiumalanat“ zu bezeichnen wäre.

### α) Darstellung und Eigenschaften

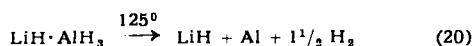
Das Lithiumalanat  $\text{LiAlH}_4$  kann nach A. E. Finholt, A. C. Bond jr. und H. I. Schlesinger (1947) bei der auf S. 18 f. schon erwähnten Umsetzung ätherischer Lösungen von Aluminiumchlorid mit festem Lithiumhydrid (6) in Form ätherischer Lösungen gewonnen werden:



wenn man einen ausreichenden Überschuß an Lithiumhydrid verwendet<sup>38</sup>). Die Darstellungsmethode weist eine Reihe großer Nachteile auf, die dadurch bedingt werden, daß das gleichzeitig entstehende Lithiumchlorid in Äther unlöslich ist und daher das noch unumgesetzte, ebenfalls ätherunlösliche Lithiumhydrid bedeckt und so der weiteren Umsetzung mit Aluminiumchlorid entzieht. Man muß daher das Lithiumhydrid zur Vergrößerung der wirksamen Oberfläche feinst pulvern, was zeitraubend ist und bei der Härte und Aggressivität des Materials nicht zu den Annehmlichkeiten gehört. Man muß weiter einen großen (bis 50proz.) Überschuß an Lithiumhydrid anwenden und schließlich noch als „Initialzündler“ der Reaktion eine nach einem Sonderverfahren hergestellte Anfangsmenge von fertigem Lithiumalanat hinzufügen, um einen nach reaktionsloser oder reaktionsträger Inkubationsperiode häufig einsetzenden explosionsartigen Verlauf der stark exothermen Umsetzung zu vermeiden. Alle diese Übelstände lassen sich, wie E. Wiberg und M. Schmidt (1952) zeigen konnten<sup>12</sup>), mit einem Schläge beseitigen, wenn man das Aluminiumchlorid durch Aluminiumbromid ersetzt, so daß an Stelle des ätherunlöslichen Lithiumchlorids das ätherlösliche Lithiumbromid gebildet wird:



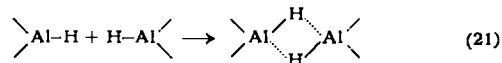
Bei dieser einfachen Abänderung lösen sich selbst haselnußgroße Lithiumhydrid-Stücke glatt und restlos in der ätherischen Aluminiumhalogenid-Lösung unter Lithiumalanat-Bildung auf, so daß auf die Feinstmahlung des Lithiumhydrids, auf die Verwendung eines Überschusses und auf die Zugabe eines Initialzünders verzichtet werden kann. Das Lithiumalanat wird damit zu einem bequem und rasch darstellbaren Laboratoriumspräparat. Beim Abdunsten des Äthers im Hochvakuum hinterbleibt die Verbindung als feste weiße Substanz, die bei 125° gemäß



in Lithiumhydrid, Aluminium und Wasserstoff zerfällt.

Wie E. Wiberg und H. Graf durch ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen zeigen konnten, nimmt das Molekulargewicht des Lithiumalanats in ätherischer Lö-

sung mit steigender Konzentration des Lithiumalanats zu<sup>13</sup>). So liegen z. B. in 0,08 molarer Lösung im Mittel dimere Molekeln  $(\text{LiAlH}_4)_2$ , in 0,8 molarer Lösung — also zehnfacher Konzentration — im Mittel trimere Molekeln  $(\text{LiAlH}_4)_3$  vor. Man wird diesem Ergebnis wohl am besten gerecht, wenn man in Analogie zur Polymerisation des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  (12) eine mit steigender Konzentration zunehmende Verknüpfung der Aluminiumatome des Lithiumalanats durch Wasserstoff-Brücken gemäß dem Schema



annimmt. Hierin käme das Bestreben des Aluminiums (maximale Koordinationszahl 6) zum Ausdruck, sich durch Ausbildung von Wasserstoff-Resonanzbindungen koordinativ stärker abzusättigen.

Die ätherischen Lösungen von Lithiumalanat sind thermodynamisch nur metastabil, da sie nach Untersuchungen von E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt und R. Usón unter dem katalytischen Einfluß feinverteilter Metalle bereits bei Zimmertemperatur gemäß der Zersetzungsgleichung (20) zerfallen<sup>8</sup>).

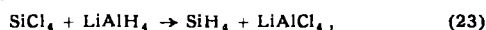
### β) Hydrierungswirkung

Das Lithiumalanat gehört schon heute wegen seiner starken Hydrierungswirkung zu den wertvollsten präparativen Hilfsmitteln der anorganischen und organischen Chemie. Hierfür zunächst einige Beispiele aus der anorganischen Chemie.

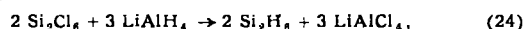
Viele bisher nur schwierig oder mit schlechten Ausbeuten darstellbare Wasserstoff-Verbindungen sind mit Hilfe von Lithiumalanat mühelos und mit teilweise theoretischer Ausbeute gewinnbar<sup>39, 40</sup>). So wird beispielsweise Borchlorid quantitativ in Diboran übergeführt:



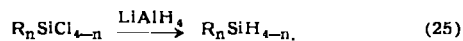
Siliciumtetrachlorid geht mit praktisch 100proz. Ausbeute in Monosilan:



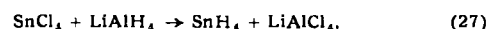
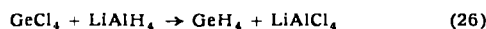
Disiliciumhexachlorid mit fast 90proz. Ausbeute in Disilan über:



das bisher nur als Nebenprodukt der Monosilan-Gewinnung aus Magnesiumsilicid und Säure gewonnen werden konnte. Ebenso lassen sich Alkylsilane mit besten Ausbeuten — Dipropylsilan  $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{SiH}_2$  z. B. mit 80proz. Ausbeute — aus den entsprechenden Alkylchlorosilanen gewinnen:



Germanium- und Zinntetrachlorid gehen zu rund 30 bzw. 20% in Germanium- bzw. Zinnwasserstoff über:

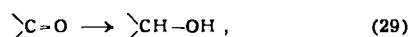


was ebenfalls einen großen methodischen Fortschritt bedeutet, wenn man bedenkt, daß die bisherigen Methoden zur Darstellung etwa von Stannan apparativ recht umständlich waren und nur zur spurenweisen Bildung dieses Gases führten. Ebenso konnten mit Hilfe von Lithiumalanat erstmals alkylierte Stannane — Dimethylstannan  $(\text{CH}_3)_2\text{SnH}_2$  z. B. mit über 70proz. Ausbeute — aus den entsprechenden Alkylchlorostannanen — dargestellt werden:

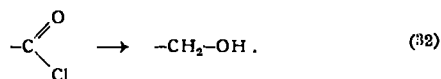
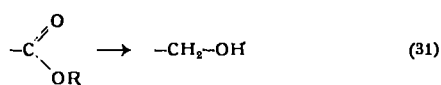
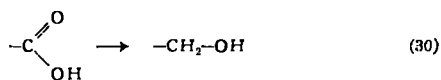


Und auch die Gewinnung der später noch zu besprechenden neuen Hydride und Doppelhydride wäre ohne die Mitwirkung dieses präparativen Zauberstabes wohl kaum so leicht möglich gewesen.

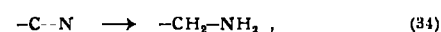
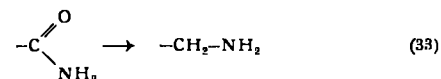
Geradezu revolutionierend wirkte aber das neue Hydrierungsmittel in der organischen Chemie. Hier wuchs in wenigen Jahren eine so imponierende Fülle neuer Erkenntnisse und präparativer Spezialmethoden heran, daß an dieser Stelle auf Einzelheiten nicht eingegangen werden kann, zumal zahlreiche ausgezeichnete Zusammenfassungen existieren, welche die ins Unübersehbare angewachsene Literatur kritisch sichten und ordnen<sup>91)</sup>. Nur so viel sei in die Erinnerung zurückgerufen, daß im allgemeinen polare oder polarisierbare Doppel- und Dreifachbindungen durch Lithiumalanat hydriert werden, während unpolare Mehrfachbindungen unangegriffen bleiben. Die Hydrierungen verlaufen in ätherischer Lösung rasch und weitgehend quantitativ und sind ebenso einfach wie etwa Grignardierungen. So werden Aldehyde und Ketone in primäre und sekundäre Alkohole:



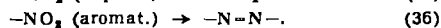
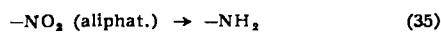
Carbonsäuren und ihre Derivate in primäre Alkohole umgewandelt:



Gerade diese letzteren Reaktionen erwiesen sich als von besonderer Tragweite, da es bisher nur unter drastischen Bedingungen möglich war, Carboxyl-Gruppen zu Alkohol-Gruppen zu reduzieren. Säureamide und Nitrile liefern einheitliche primäre Amine:



wodurch ein neuer Weg zur Gewinnung pharmakologisch wirksamer Amine eröffnet wurde. Aliphatische Nitro-Verbindungen werden in Amine, aromatische in Azokörper übergeführt:

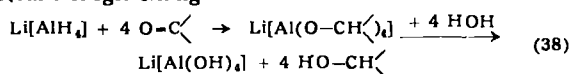


Aus Alkylhalogeniden entstehen Kohlenwasserstoffe:



Dagegen bleiben z. B. Alkohole und Äther sowie Kohlenstoff-Doppel- und -Dreifachbindungen gewöhnlich unangegriffen, so daß die wertvolle Möglichkeit selektiver Hydrierungen gegeben ist. Daß allerdings bei geeigneter Versuchslenkung auch bei vielen ungesättigten Kohlenwasserstoffen erstaunliche Möglichkeiten der Umwandlung mittels Lithium-aluminium-wasserstoff — und Aluminiumwasserstoff — bestehen, konnte neuerdings K. Ziegler<sup>92)</sup> zeigen.

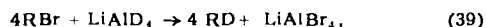
Die Hydrierungen mit Lithiumalanat verlaufen im Sinne der Reaktionsgleichung



durchweg so, daß der elektronegative Wasserstoff an den elektropositiven Kohlenstoff, das elektropositive Alumi-

nium an das elektronegative Heteroatom der Doppelbindung tritt, wobei ein Lithium-aluminium-salz gebildet wird, das zum gesuchten Reduktionsprodukt hydrolysiert werden kann. Dementsprechend lassen sich z. B. mit Hilfe des Isotopen Lithium-aluminium-deuterids leicht Deuteriumatome in Kohlenstoff-Verbindungen einführen.

So führt die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Lithium-aluminium-deuterid zur Bildung deuterierter Kohlenwasserstoffe:



während Carbonyl-Verbindungen, Säurechloride und Kohlendioxyd deuterierte Alkohole (mit 1, 2 oder 3 Deuterium-Atomen am Kohlenstoff) ergeben:



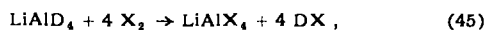
und Nitrile in deuterierte Amine übergeführt werden:



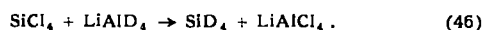
Weiterhin stellt die Hydrolyse von Lithium-aluminium-deuterid eine sehr einfache Quelle zur Gewinnung von reinem halbschwerem Wasserstoff dar:



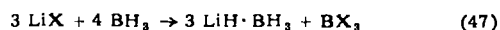
während die Umsetzung mit Halogenen die Darstellung schwerer Halogenwasserstoffe:



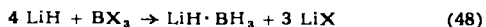
die Umsetzung mit Halogeniden die Darstellung schwerer Hydride, z. B. von schwerem Silan, ermöglicht:



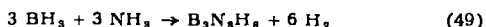
Schwächere Hydrierungswirkung als das Lithiumalanat  $\text{LiAlH}_4$  besitzt das analoge Lithiumboranat  $\text{LiBH}_4$ , das gemäß dem Schema



aus Lithiumalkyl<sup>93)</sup> ( $\text{X} = \text{R}$ ), Lithiumalkoholat<sup>94)</sup> ( $\text{X} = \text{OR}$ ) oder Lithiumhydrid<sup>95)</sup> ( $\text{X} = \text{H}$ ) und Borwasserstoff bzw. gemäß dem Schema



aus Lithiumhydrid und Borfluorid<sup>96, 97)</sup> ( $\text{X} = \text{F}$ ) oder Borsäureester<sup>98)</sup> ( $\text{X} = \text{OR}$ ) gewinnbar ist und eine weiße, feste, wasser- und ätherlösliche Substanz vom Schmp. 279° darstellt. Mit seiner Hilfe sind dementsprechend noch selektivere Hydrierungen als mit Lithiumalanat möglich. Die Verbindung ermöglicht weiter als Doppelhydrid aus Lithium- und Borwasserstoff eine bequeme Handhabung von Borwasserstoff. So kann man beispielsweise das anorganische Benzol (Borazol)  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  statt — wie bisher — aus gasförmigem Borwasserstoff und Ammoniak<sup>19)</sup>:



nunmehr wesentlich einfacher durch Erhitzen von festem Lithiumboranat und Ammoniumchlorid gewinnen<sup>99, 100)</sup>:



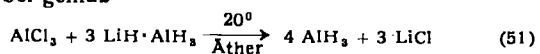
Weiterhin können durch doppelte Umsetzung von Metallhalogeniden mit Lithiumboranat leicht Metallboranate  $\text{Me}(\text{BH}_4)_n = \text{MeH}_n \cdot n\text{BH}_3$  gewonnen werden:



wie etwa die Gleichungen (14a), (134), (142) und (149) zeigen.

#### d) Niedermolekulare Formen des Aluminiumwasserstoffs

Interessante Beobachtungen machten E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt und R. Usón bei der Umsetzung von Lithiumalanat mit Aluminiumchlorid in ätherischer Lösung<sup>14)</sup>. Die hierbei gemäß



entstehenden ätherischen Lösungen enthalten nach den ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen einen

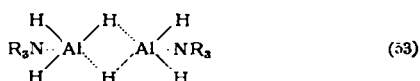
monomeren Aluminiumwasserstoff. Die Lösungen sind nicht sehr beständig und scheiden alsbald festen, polymeren Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$  aus (S. 19), dessen Menge sich stetig vermehrt, bis nach einigen Tagen der Äther völlig frei von gelöstem Aluminiumwasserstoff ist. Im Einklang mit den auf S. 19 über den Polymerisationsvorgang gemachten Ausführungen kann die Ausflockung der Lösungen durch koordinative Absättigung des Aluminiumwasserstoffs mittels geeigneter Komplexbildner verhindert werden. Man erhält so stabile Aluminiumwasserstoff-Lösungen, die für Hydrierungszwecke (s. u.) geeignet sind.

#### α) Aminate und Ätherate

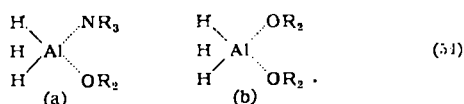
Setzt man der ätherischen Lösung z. B. überschüssiges Trimethylamin zu, so bildet sich eine beständige, klare Lösung, die beim Abdestillieren des Äthers und nichtumgesetzten Trimethylamins einen weißen, festen Rückstand der Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  hinterläßt. Die Substanz sublimiert unzerlegt im Vakuum bei  $40^\circ$  und sammelt sich in einer gekühlten Vorlage in Form durchsichtiger, farbloser, an der Luft rauchender, in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran leicht löslicher Kristalle vom Fp  $+95^\circ$ , die in ätherischer und benzolischer Lösung das der monomeren Formel  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  entsprechende Molekulargewicht besitzen:



Fügt man der ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösung (51) das Trimethylamin nur im Molverhältnis  $\text{AlH}_3 : \text{NR}_3 = 1 : 1$  zu, so hinterbleibt beim Abdestillieren des Äthers eine weiße Verbindung der Zusammensetzung  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$ , die im Vakuum bei  $60^\circ$  sublimiert, bei  $+76^\circ$  schmilzt, an der Luft unter Auftreten von Trimethylamin-Geruch raucht, sich mit Wasser explosionsartig unter Feuererscheinung und Graufärbung zersetzt und in Äther, Benzol und Tetrahydrofuran leicht löslich ist. Zum Unterschied von der Verbindung  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NR}_3$  (52) besitzt sie in Benzol das Bestreben, sich zu einer Doppelmolekel  $(\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3)_2$ :

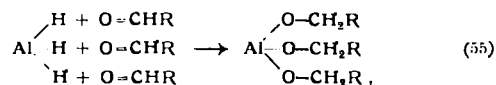


also dem Aminat eines dimeren Aluminiumwasserstoffs  $(\text{AlH}_3)_2$  („Dialan“) zu dimerisieren. In ätherischer Lösung ist die Verbindung monomer, woraus hervorgeht, daß der Äther die Wasserstoff-Brücken (53) zu lösen und sich an ihre Stelle zu setzen vermag, wobei wahrscheinlich ein dem Typus (52) entsprechendes Ätherat-Aminat (54a) entsteht:

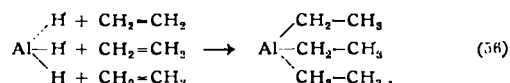


Analog dürfte in den ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösungen (51) ein entsprechendes Ätherat (54b) vorliegen. Dieses Ätherat ist wesentlich unbeständiger als das Aminat (52), weshalb es sich beim Eindunsten der ätherischen Lösung zum Unterschied von diesem leicht unter Abspaltung des Komplexbildners zu höhermolekularem Aluminiumwasserstoff polymerisiert. Beständiger ist offensichtlich das Ätherat mit Tetrahydrofuran, da Lösungen von Aluminiumwasserstoff in diesem Lösungsmittel keinen polymeren Aluminiumwasserstoff ausscheiden.

Die gemäß (51) dargestellten ätherischen Lösungen von monomeren Aluminiumwasserstoff besitzen nach E. Wiberg und A. Jahn<sup>16, 18)</sup> eine den Lithium-aluminium-wasserstoff-Lösungen (S. 21) entsprechende hydrierende Wirkung, nur verlaufen die Umsetzungen wegen des Fortfalls des Lithiumhydrid-Gehaltes naturgemäß gemäßiger. Der Reaktionsmechanismus der Hydrierung ist sehr übersichtlich, indem etwa Acetaldehyd mit Aluminiumwasserstoff unter Bildung von Aluminium-äthylat reagiert:



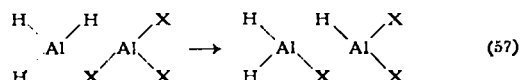
das dann bei der Verseifung als Reduktionsprodukt des Acetaldehyds Äthylalkohol ergibt. Die Reaktion entspricht ganz der von K. Ziegler<sup>22)</sup> kürzlich mitgeteilten Umsetzung von Aluminiumwasserstoff und Äthylen zu Aluminiumtriäthyl:



#### β) Halogen-Derivate

Statt durch Trimethylamin kann die Ausflockung der monomeren ätherischen Aluminiumwasserstoff-Lösungen nach E. Wiberg, H. Graf und M. Schmidt auch durch Zugabe von Aluminiumhalogenid verhindert werden, wobei sich beständige Halogen-Derivate des Aluminiumwasserstoffs bilden<sup>9, 10, 11)</sup>.

Verwendet man zu der Umsetzung ein Molverhältnis  $\text{AlH}_3 : \text{AlX}_3 = 1 : 1$ , so erhält man gemäß dem Reaktionsschema



äquimolekulare Mengen von Mono- und Dihalogenalan,  $\text{AlH}_2\text{X} + \text{AlHX}_2$ . Sie liegen in den ätherischen Lösungen in Form von Ätheraten  $\text{AlH}_3 \cdot \text{X}_n \cdot \text{OR}_2$  vor und können durch entsprechende Wahl der Mengenverhältnisse von  $\text{AlH}_3$  und  $\text{AlX}_3$  auch einzeln gewonnen werden:

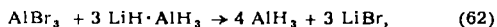
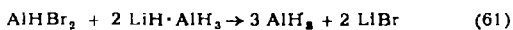
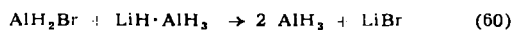


So hinterlassen die gemäß (58) und (59) hergestellten ätherischen Lösungen beim Abdunsten des Äthers monomere Ätherate der Zusammensetzung  $\text{AlH}_2\text{X} \cdot \text{OR}_2$  (farblose, wasserklare, nicht unzerlegt destillierbare Flüssigkeiten) bzw.  $\text{AlHX}_2 \cdot \text{OR}_2$  ( $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{OR}_2$ : wasserklares, farbloses, dünnflüssiges Öl vom Erweichungspunkt  $-60$  bis  $-58^\circ$  und Kp  $+95^\circ/1$  mm;  $\text{AlHBr}_2 \cdot \text{OR}_2$ : wasserklares, farbloses, dünnflüssiges Öl vom Erweichungspunkt  $-110$  bis  $105^\circ$  und Kp  $+91^\circ$  im Hochvakuum;  $\text{AlHJ}_2 \cdot \text{OR}_2$ : wasserklares, farbloses, dünnflüssiges Öl vom Erweichungspunkt  $-48$  bis  $-46^\circ$  und Kp  $+105^\circ$  im Hochvakuum).

Beim Erhitzen disproportionieren die Verbindungen in Umkehrung der Bildungsgleichungen (58) und (59) letztlich in Aluminiumwasserstoff und Aluminiumhalogenid, wobei die Disproportionierungseigung in der Richtung von den Di- zu den Monohalogen-Derivaten und von den Jod- zu den Chlor-Verbindungen hin zunimmt, so daß es beispielsweise nicht gelingt, das Ätherat des Monochloralans  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  durch Vakuumdestillation zu reinigen, während das Ätherat des Dijodalans  $\text{AlHJ}_2$  bei  $105$ – $110^\circ$  im Hochvakuum unzerlegt destilliert werden kann. Auch in

Form der Additionsverbindung mit Trimethylamin läßt sich das Monochloralan  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  nicht unzerstört verflüchtigen, da die Verbindung  $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot \text{NR}_3$  (Fp  $\sim 51\text{--}53^\circ$ ) beim Versuch der Reinigung durch Sublimation teilweise Disproportionierung in  $\text{AlHCl}_2$  und  $\text{AlH}_3$  erleidet.

Bei der Umsetzung von Monobrom-, Dibrom- und Tribromalan (Aluminiumbromid) mit Lithiumalanat in ätherischer Lösung entstehen nach *E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt* und *R. Usón* ätherische Aluminiumwasserstoff-Lösungen:



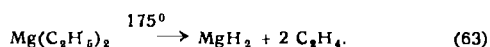
die zum Unterschied von den aus Monochlor-, Dichlor- und Trichloralan (Aluminiumchlorid) und Lithiumalanat gewinnbaren Aluminiumwasserstoff-Lösungen (51) keinen polymeren Aluminiumwasserstoff ausscheiden, sondern wochenlang klar und aktiv bleiben<sup>15)</sup>. Sie enthalten möglicherweise Lithium-bromalanat,  $\text{LiBr} \cdot \text{AlH}_3 = \text{LiAlH}_3\text{Br}$ , und werden z. Zt. näher untersucht.

Die ätherischen Lösungen aller Halogenalane eignen sich, wie eingehende Untersuchungen von *E. Wiberg* und *A. Jahn* zeigten<sup>16, 17)</sup>, wie die Lithiumalanat- (S. 21) und Alan-Lösungen (S. 22) zur selektiven Hydrierung organischer Verbindungen. Die Bedeutung der Umsetzungen (58) und (59) in Verbindung mit (51) liegt somit darin, daß man mit ihrer Hilfe den Lithiumalanat-Lösungen das Lithium entziehen kann, ohne die Stabilität und Hydrierungswirkung der Lösungen zu beeinträchtigen.

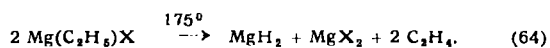
## 2.) Wasserstoff-Verbindungen des Magnesiums

### a) Magnesiumwasserstoff $\text{MgH}_2$

Magnesiumwasserstoff läßt sich, wie *E. Wiberg* und *R. Bauer* 1950 zeigen konnten, in einfacher Weise dadurch gewinnen, daß man Magnesiumdiäthyl im Hochvakuum auf  $175^\circ$  erhitzt<sup>34, 35, 38, 43)</sup>. Es werden hierbei 2 Mol Äthylen je Mol Magnesiumdiäthyl abgespalten, und es hinterbleibt ein reiner, weißer, fester, nichtflüchtiger Magnesiumwasserstoff der Bruttoformel  $\text{MgH}_2$ :

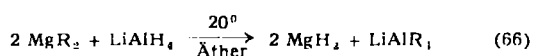
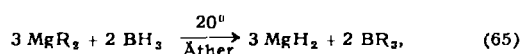


Analog ergibt die Pyrolyse von Äthyl-magnesium-halogenid unter Äthylen-Abspaltung ein Gemisch von Magnesiumwasserstoff und Magnesiumhalogenid<sup>35, 38, 43)</sup>:

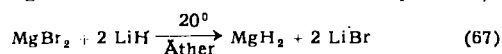


Die letztere — bereits vor 40 Jahren von *Pierre Jolibois*<sup>101)</sup> beobachtete — Reaktion ist insofern von Interesse, als sie nach *E. Wiberg* und *R. Bauer*<sup>11)</sup> manche „anomale“ Grignard-Reaktionen deutet, bei denen an Stelle von Alkylgruppen lediglich Wasserstoff-Atome auf den Kohlenstoff der grignardierten Mehrfachbindung übertragen werden und dafür eine äquivalente Menge von Olefin in Freiheit gesetzt wird.

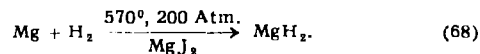
Inzwischen konnten noch weitere Darstellungsmethoden für den Magnesiumwasserstoff aufgefunden werden, die auf der Hydrierung von Magnesium-Verbindungen, z. B. von Magnesiumdiäthyl mit Diboran<sup>35, 38)</sup> (65) bzw. mit Lithiumalanat<sup>102)</sup> (66):



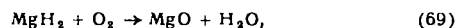
oder von Magnesiumbromid mit Lithiumhydrid<sup>44)</sup>:



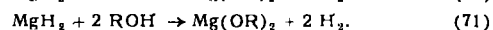
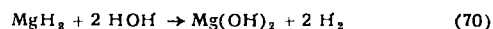
beruhen. Und neuerdings gelang es *E. Wiberg, H. Goeltzer* und *R. Bauer* sogar, den Magnesiumwasserstoff bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck in Gegenwart von Magnesiumjodid als Wasserstoff-Überträger direkt aus den Elementen zu synthetisieren<sup>39)</sup>:



Die thermische Beständigkeit der Verbindung ist recht groß, da sie im Vakuum erst oberhalb von  $280^\circ$  in Umkehrung der Bildungsgleichung (68) in die Elemente zerfällt. An der Luft entzündet sich Magnesiumwasserstoff bei sehr feiner Verteilung von selbst:



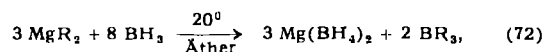
im kompakten Zustande dagegen nicht. Mit Wasser und Methylalkohol reagiert er lebhaft unter Wasserstoff-Entwicklung:



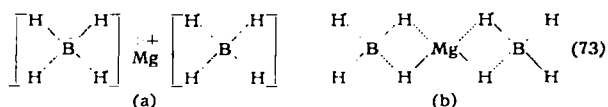
Unter den Doppelhydriden sind das Magnesiumboranat  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  und das Magnesiumalanat  $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  zu erwähnen, von denen das erstere äther-unlöslich, das letztere äther-löslich ist und die den entsprechenden Lithium-Verbindungen  $\text{LiBH}_4$  bzw.  $\text{LiAlH}_4$  an die Seite zu stellen sind.

### b) Magnesium-bor-wasserstoff $\text{MgH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$

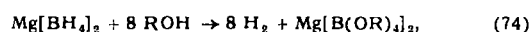
Der Magnesium-bor-wasserstoff  $\text{MgH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3 = \text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  („Magnesiumboranat“) ist nach *E. Wiberg* und *R. Bauer* (1950) durch Hydrierung von Magnesiumdiäthyl mit überschüssigem Borwasserstoff gewinnbar<sup>38, 39)</sup>:



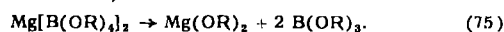
während bei Vermeidung eines Borwasserstoff-Überschusses Magnesiumwasserstoff  $\text{MgH}_2$  entsteht (65). Er stellt eine weiße, feste, äther-unlösliche, bis  $260^\circ$  stabile Substanz vom ungefähren Fp  $180^\circ$  dar und besitzt nach seinen Eigenschaften mehr die Struktur eines Komplexsalzes  $\text{Mg}[\text{BH}_4]_2$  (73a) als die einer Wasserstoffbrücken-Verbindung  $\text{MgH}_2 \cdot 2 \text{BH}_3$  (73b):



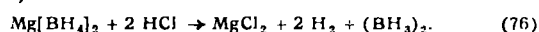
So bildet sich z. B. bei der Einwirkung von Trimethylamin<sup>40)</sup> kein Borin-aminat  $\text{BH}_3 \cdot \text{NR}_3$ , wie dies bei allen denjenigen Boranaten — z. B. Aluminiumboranat  $\text{AlH}_3 \cdot 3 \text{BH}_3$  — der Fall ist, in denen die Borwasserstoff-Komponente in Form resonanzgebundener Borin-Molekeln  $\text{BH}_3$  und nicht — wie etwa im Natriumborinat  $\text{Na}[\text{BH}_4]$  — in Form abgegrenzter Boranat-Ionen  $[\text{BH}_4]^-$  enthalten ist. Mit Methylalkohol reagiert die Verbindung unter Wasserstoff-Entwicklung und Bildung eines festen weißen Methoxy-Derivats:



das bei starkem Erhitzen in Magnesiumalkoholat und Borsäureester zerfällt<sup>37, 38)</sup>:



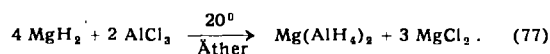
Chlorwasserstoff setzt aus der Verbindung Diboran in Freiheit<sup>40)</sup>:



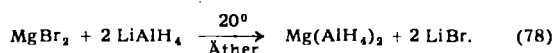


### c) Magnesium-aluminium-wasserstoff $\text{MgH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$

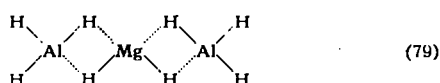
Der Magnesium-aluminium-wasserstoff  $\text{MgH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3 = \text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$  („Magnesiumalanat“) kann nach *E. Wiberg* und *R. Bauer* (1950) analog zum Lithium-aluminium-wasserstoff  $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3 = \text{LiAlH}_4$  (18) durch Umsetzung ätherischer Aluminiumchlorid-Lösungen mit Magnesiumwasserstoff dargestellt werden<sup>37, 38</sup>:



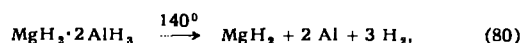
Ebenso führt der doppelte Umsatz von Magnesiumbromid mit Lithiumalanat zum Ziel<sup>37, 38</sup>:



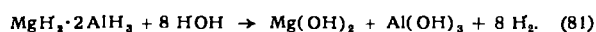
Wie die Ätherlöslichkeit der Verbindung zeigt, liegt hier nicht wie im Falle des Magnesiumboranats (73a) die Struktur eines Komplexsalzes mit isolierten Alanat-Ionen, sondern eine Resonanzbrückenstruktur vor:



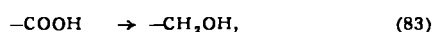
Beim Abdunsten des Äthers hinterbleibt das Magnesiumalanat als feste, weiße Substanz. Sie ist im Einklang mit der Schrägbeziehung im Periodensystem etwa so beständig wie Lithiumalanat und zerfällt oberhalb von  $140^\circ$ , rascher bei  $200^\circ$  in Magnesiumhydrid, Aluminium und Wasserstoff<sup>42</sup>:



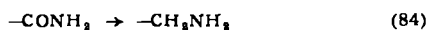
da die  $\text{MgH}_2$ -Komponente stabiler als die  $\text{AlH}_3$ -Komponente ist. Wie Lithiumalanat ist auch Magnesiumalanat wasserempfindlich:



Seine hydrierende Wirkung entspricht ganz der des Lithiumalanats<sup>43</sup>. So werden etwa Carbonyl-Verbindungen und Carbonsäuren in Alkohole:



Säureamide und Nitrile in Amine übergeführt:



während unpolare Doppel- und Dreifachbindungen unangegriffen bleiben. Es empfiehlt sich somit, bei Hydrierungen das wegen seines Lithium-Gehaltes teure Lithiumalanat durch das wohlfeilere Magnesiumalanat zu ersetzen<sup>42</sup>.

### 3.) Wasserstoff-Verbindungen des Berylliums

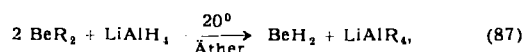
#### a) Berylliumwasserstoff $\text{BeH}_2$

Berylliumwasserstoff läßt sich, wie *E. Wiberg* und *R. Bauer* 1951 zeigen konnten, durch Umsetzung ätherischer Lösungen von Berylliumchlorid mit Lithiumhydrid als feste, weiße Substanz ausfällen<sup>44, 45</sup>:

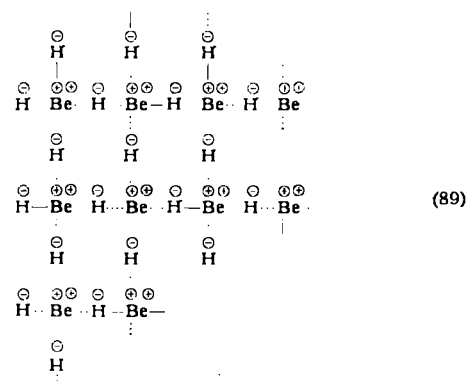


Im gleichen Jahre veröffentlichten *G. D. Barbaras*, *C. Dillara*, *A. E. Finholt*, *Th. Wartik*, *K. E. Wilzbach* und *H. I. Schlesinger* zwei Darstellungsmethoden, die auf der Hydrie-

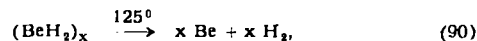
rung von Beryllium-dimethyl mit Lithiumalanat (87) bzw. mit Dimethylalan (88) — vgl. S. 18) — beruhen<sup>102</sup>:



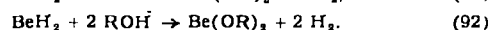
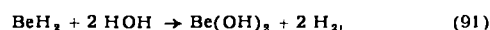
Wie die Ätherunlöslichkeit des Berylliumwasserstoffs zeigt, handelt es sich bei ihm wie im Falle des festen Aluminiumwasserstoffs um einen hochpolymeren Körper, dessen Zusammenhalt wahrscheinlich durch Wasserstoff-Resonanzbrücken bedingt wird, wie dies das folgende Formelbild — schematisch und ins Zweidimensionale übertragen — zum Ausdruck bringt:



Er ist weniger beständig als der homologe Magnesiumwasserstoff und zerfällt beim Erwärmen auf  $125^\circ$ , also bei etwa der gleichen Temperatur wie der Aluminiumwasserstoff in die Elemente:



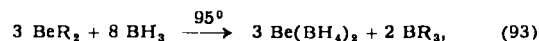
wie überhaupt der Berylliumwasserstoff in seinen Eigenschaften gemäß der Schrägbeziehung im Periodensystem mehr dem analog gebauten Aluminium- als dem schon stärker salzartigen Magnesium-wasserstoff gleicht. Die elektronegative Natur des Wasserstoffs im Berylliumhydrid kommt in der Wasserstoff-Entwicklung mit Wasser und Methanol zum Ausdruck:



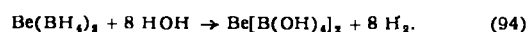
Unter den Doppelhydriden sind der Beryllium-bor- und Beryllium-aluminium-wasserstoff zu nennen.

#### b) Beryllium-bor-wasserstoff $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{BH}_3$

Der aus Berylliumdimethyl und Borwasserstoff bei  $95^\circ$  gewinnbare Beryllium-bor-wasserstoff  $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{BH}_3 = \text{Be}(\text{BH}_4)_2$  („Beryllium-boranat“) <sup>103</sup>:

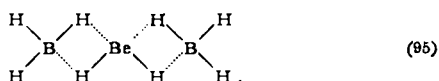


eine weiße, feste, flüchtige Substanz vom Sblp. +  $91,3^\circ$ , ist unter anderem deshalb erwähnenswert, weil er diejenige feste Verbindung darstellt, die bei der Hydrolyse je Gramm Substanz die größte Wasserstoff-Menge, nämlich 4,6 l — gegenüber 2,8 l beim Lithiumhydrid — entwickelt:



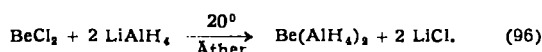
Man kann das Berylliumboranat infolge seines hohen Wasserstoff-Gehalts gewissermaßen als eine Art chemisch kondensierten Wasserstoffs betrachten, da der hydrolytisch entwickelte Wasserstoff gewichtsmäßig 42% des Eigengewichts des Berylliumboranats ausmacht. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß der Wasserstoff nicht wie der physikalisch kondensierte Wasserstoff unter Wärmeverbrauch,

sondern unter Wärmegewinn „verdampft“. Analoges gilt für die übrigen wasserstoff-reichen Doppelhydride der Leichtmetalle. Die Struktur des Berylliumboranats entspricht nach den Elektronenbeugungsaufnahmen<sup>104)</sup> dem Brückenmodell:



### c) Beryllium-aluminium-wasserstoff $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$

Ein Beryllium-aluminium-wasserstoff  $\text{BeH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3 = \text{Be}(\text{AlH}_4)_2$  („Berylliumalanat“) konnte von *E. Wiberg* und *R. Bauer* 1951 durch doppelten Umsatz von Berylliumchlorid und Lithiumalanat in ätherischer Lösung gewonnen werden<sup>44, 45)</sup>:



Er stellt eine farblose, ätherlösliche, wasserempfindliche Substanz dar, deren Struktur wohl der des homologen Boranats (95) entspricht. Untersuchungen über die hydrierende Wirkung seiner ätherischen Lösungen liegen bis jetzt noch nicht vor, wären aber wünschenswert, da jedes Doppelhydrid spezifische Eigenschaften besitzt und das Bestreben der präparativen Chemie auf diesem Gebiete dahin gehen muß, eine möglichst reiche Skala abgestufter Hydrierungsmittel zu schaffen, die für jeden Spezialfall das bestgeeignete System auszuwählen gestattet.

## B. Neue Hydride der langen Elementperioden

Die langen Elementperioden weisen bekanntlich (vgl. Bild 1) eine doppelte Periodizität auf, weshalb man sie in a- und b-Gruppen einteilt, die beide den acht Gruppen der darüberstehenden kurzen Perioden zugeordnet werden können. Betrachtet seien zunächst die b-Gruppen.

### I. b-Gruppen

#### 1.) Allgemeines

Bei den b-Gruppen der langen Perioden (rechte untere Hälfte von Bild 1) waren bisher alle Wasserstoff-Verbindungen der IV. bis VII. Gruppe bekannt. Sie stellten durchweg Gase dar und erwiesen damit ihren homöopolaren Aufbau. Darüber hinaus kannte man in der I. Gruppe noch einen wenig definierten Kupferwasserstoff, dessen äußerer Habitus für eine metallische Bindung des Wasserstoffs sprach.

Das Hauptbestreben der neueren Hydrid-Forschung ging auch in diesem Falle dahin, vorhandene Lücken auszufüllen, d. h. nachzuprüfen, ob die mit der vierten b-Gruppe abbrechende Klasse homöopolarer Wasserstoff-Verbindungen nach links hin um Glieder der III., II. und I. Gruppe bereichert werden könne. Die Aussichten hierfür erschienen verhältnismäßig gering. Denn neben vielen anderen Regelmäßigkeiten — z. B. der Wertigkeit, der Flüchtigkeit, des Säurecharakters usw. — befolgen die homöopolaren Wasserstoff-Verbindungen auch eine Gesetzmäßigkeit, wonach das Jahr ihrer Entdeckung in der Richtung von rechts nach links und von oben nach unten zunimmt, in welcher scherzhaften Feststellung insofern ein tieferer Sinn liegt, als in den genannten Richtungen die Zersetzlichkeit der Hydride und damit auch die Schwierigkeit ihrer apparativen Handhabung und präparativen Isolierung zunimmt. Es wäre daher wenig aussichtsvoll gewesen, die bis dahin üblichen Darstellungsmethoden auf die Elemente der dritten, zweiten und ersten b-Gruppe zu übertragen. Nachdem sich aber im Falle des Berylliums, Magnesiums und Aluminiums

das Lithiumalanat als das schatzerschließende „Sesam! Öffne dich!“ zum Reich unbekannter Hydride erwiesen hatte, stieg die Hoffnung, mit dieser einfachen, im Reagensglas möglichen Umsetzung neue Wasserstoff-Verbindungen auch in diesem Teil des Periodensystems aufzufinden, umso mehr, als inzwischen nach der erwähnten „Jahreszahlregel“ die Entdeckung von Hydriden der an die IV. Gruppe links anschließenden Elemente fällig geworden war. In der Tat gelang es denn auch, mit Hilfe des neuen Zauberschlüssels die Türen zu allen in diesem Teil des Periodensystems noch verschlossenen Kammern bis auf die des Goldes zu öffnen, für dessen Wasserstoff-Verbindung sich eine so niedrige Zersetzungstemperatur extrapolierte, daß eine Gewinnung wenig aussichtsreich erscheint.

### 2.) Einzelglieder

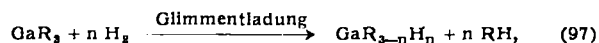
Begonnen sei mit der Besprechung der dritten, die Elemente Gallium, Indium und Thallium umfassenden b-Gruppe.

#### a. Dritte b-Gruppe

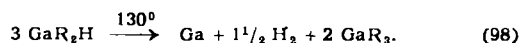
##### α) Wasserstoff-Verbindungen des Galliums

##### aa) Galliumwasserstoff $\text{GaH}_3$

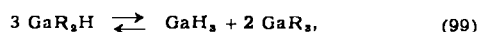
Dimere Form. Der Galliumwasserstoff wurde von *E. Wiberg* und *Th. Johannsen* 1941 analog wie der homologe Aluminiumwasserstoff (S. 18), nämlich bei der elektrischen Durchladung von Galliummethyl-Wasserstoff-Gemischen entdeckt<sup>48-52)</sup>. Es werden hierbei in Analogie zu dort unter schrittweiser Substitution der Methyl-Gruppen durch Wasserstoff Methylgallane  $\text{GaR}_{3-n}\text{H}_n$  gebildet:



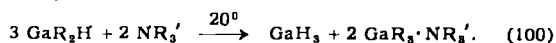
die untereinander zu festen und flüssigen Reaktionsprodukten zusammentreten. Den Hauptbestandteil des flüssigen Anteils stellt die Dimethyl-Verbindung  $\text{GaR}_2\text{H}$  dar, eine viskose, farblose Flüssigkeit vom doppelten Molekulargewicht und  $K_p + 172^\circ$ . Der Siedepunkt kann allerdings nur aus der Dampfdruckkurve extrapoliert werden, da die Substanz schon vorher, bei  $130^\circ$ , in Gallium, Wasserstoff und Galliummethyl zerfällt:



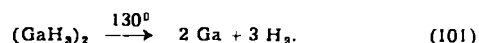
Dieser Zersetzungsverlauf legte die Annahme nahe, daß dem Zerfall eine Disproportionierung in Galliumwasserstoff und Galliummethyl vorausgehe:



und bewog uns, das vermutete Disproportionierungsgleichgewicht (99) durch Abfangen des Galliummethyls mit Triäthylamin schon bei Zimmertemperatur nach rechts zu verschieben und so den Galliumwasserstoff unzersetzt zu erhalten:

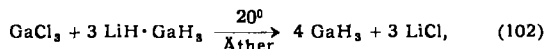


Diese Hoffnung bestätigte sich. Der gewonnene Galliumwasserstoff besaß die Bruttozusammensetzung  $\text{GaH}_3$ , erwies sich analog dem homologen Borwasserstoff  $(\text{BH}_3)_2$  als dimer:  $(\text{GaH}_3)_2$  und stellte eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit vom  $F_p -21,4$  und (extrapolierten)  $K_p + 139^\circ$  dar, die oberhalb  $130^\circ$  in die Elemente zerfiel:



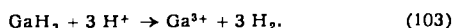
Polymere Form. Eine zweite, hochpolymere Form des Galliumwasserstoffs  $\text{GaH}_3$  wurde vor kurzem von *E. Wiberg* und *M. Schmidt* (1952) entdeckt<sup>53)</sup>. Setzt man

analog zur Darstellung von polymerem Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$  (S. 21 f.) ätherische Lösungen von Galliumchlorid und Lithiumgallanat bei Zimmertemperatur miteinander um, so entstehen unbeständige Lösungen von — wahrscheinlich monomerem — Galliumwasserstoff:



die bei  $35^\circ$  unter Gallium-Abscheidung und Wasserstoff-Entwicklung zerfallen, während sie bei Zimmertemperatur langsam und fortgesetzt einen festen, weißen, hochpolymeren Galliumwasserstoff  $(\text{GaH}_3)_x$  ausscheiden, bis schließlich nach mehreren Tagen der Äther ganz frei von gelöstem Galliumwasserstoff ist.

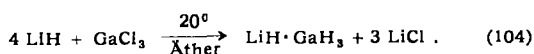
Der polymere Galliumwasserstoff reagiert mit Wasser praktisch nicht oder jedenfalls nur sehr schwach, während er mit verdünnten Säuren ziemlich heftig Wasserstoff entwickelt:



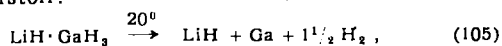
Thermisch ist er sehr beständig. Erwärmt man ihn im Vakuum auf höhere Temperaturen, so ist erst ab etwa  $140^\circ$  eine langsame Wasserstoff-Entwicklung — ohne Veränderung der rein weißen Farbe — zu beobachten. Bei stärkerem Erhitzen hält die Wasserstoff-Entwicklung an, bis schließlich bei etwa  $380$ – $400^\circ$  eine Gallium-Abscheidung eintritt. Hiernach ist der polymere, feste Galliumwasserstoff wesentlich beständiger als die dimere flüssige (Zersetzung in die Elemente bei  $130^\circ$ ) oder die in den ätherischen Ausgangslösungen (102) — wahrscheinlich als Ätherat  $\text{GaH}_3 \cdot n\text{OR}_2^{54}$  — vorliegende monomere Form (Zersetzung in die Elemente bei  $35^\circ$ ). Man erkennt hieraus die stabilisierende Wirkung der Resonanzbrücken-Verknüpfung (vgl. (12b)). Die oberhalb von  $140^\circ$  zu beobachtende langsame Wasserstoff-Entwicklung ist wahrscheinlich auf einen Übergang des Gallium(III)- in ein beständigeres Gallium(I)-hydrid zurückzuführen.

#### bb) Lithium-gallium-wasserstoff $\text{LiH} \cdot \text{GaH}_3$

Der Lithium-gallium-wasserstoff  $\text{LiH} \cdot \text{GaH}_3 = \text{LiGaH}_4$  („Lithiumgallanat“) läßt sich analog zum Lithiumalanat (18) durch Umsetzung von überschüssigem, feinstgепulvertem Lithiumhydrid mit Galliumchlorid in ätherischer Lösung gewinnen<sup>53, 55, 56</sup>:



Erwärmt man die ätherische Reaktionslösung nach Beendigung der Wärmeentwicklung noch  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler zum Sieden ( $35^\circ$ ), so ist nach *E. Wiberg* und *M. Schmidt* die Ausbeute an Lithiumgallanat quantitativ. Die Lösungen sind unbeständiger als die Lithiumalanat-Lösungen und zerfallen schon bei Zimmertemperatur ganz langsam in Lithiumhydrid, Gallium und Wasserstoff:

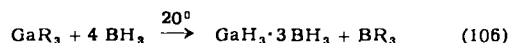


wobei die Zersetzung offensichtlich durch das dabei entstehende, sehr fein verteilte metallische Gallium autokatalytisch beschleunigt wird. Wie Lithiumalanat wirkt auch Lithiumgallanat stark reduzierend, doch verlaufen die Hydrierungsreaktionen gemäßiger als bei jenem<sup>53, 55</sup>.

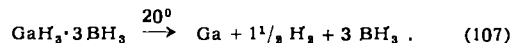
#### cc) Gallium-bor-wasserstoff $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{BH}_3$

Der Gallium-bor-wasserstoff  $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{BH}_3 = \text{Ga}(\text{BH}_4)_3$  („Galliumboranat“) ist offensichtlich wesentlich unbeständiger als die entsprechende Aluminium-Verbindung

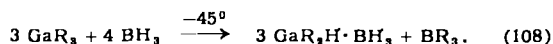
(S. 19), da die Einwirkung von Borwasserstoff auf Galliumtrimethyl bei Zimmertemperatur nicht gemäß



zur Bildung der gesuchten Verbindung, sondern statt ihrer zu Gallium und Wasserstoff führt<sup>105</sup>:



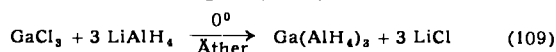
Führt man die Reaktion statt bei Zimmertemperatur bei  $-45^\circ$  aus, so ist die Umsetzung nur unvollständig, und es entsteht eine flüssige Verbindung der Bruttozusammensetzung  $\text{GaR}_2\text{H} \cdot \text{BH}_3 = \text{GaR}_2(\text{BH}_4)$  („Dimethyl-gallium-boranat“) vom Fp +  $1,5^\circ$  und Kp +  $92^\circ$ :



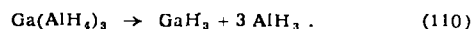
Alle Anzeichen sprechen aber dafür, daß auch ein Galliumtriboranat  $\text{Ga}(\text{BH}_4)_3$  existenzfähig ist.

#### dd) Gallium-aluminium-wasserstoff $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3$

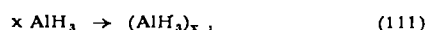
Noch unbeständiger als der Gallium-bor-wasserstoff ist der Gallium-aluminium-wasserstoff  $\text{GaH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3 = \text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$  („Galliumalanat“). Setzt man ätherische Lösungen von Galliumchlorid und Lithiumalanat bei  $0^\circ$  im Molverhältnis 1 : 3 miteinander um, so erhält man unter Ausscheidung der berechneten Menge Lithiumchlorid statt der gesuchten Verbindung  $\text{Ga}(\text{AlH}_4)_3$ :



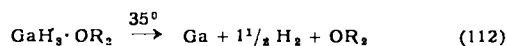
ätherische Lösungen, die nach der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung ( $35^\circ$ ) Gallium- und Aluminiumwasserstoff nebeneinander — wahrscheinlich in Form von Ätheraten — enthalten:



Die Lösungen sind nach *E. Wiberg* und *M. Schmidt*<sup>54, 55</sup> sehr unbeständig und scheiden bei  $0^\circ$  schon nach wenigen Minuten einen voluminösen Niederschlag von reinem, polymerem Aluminiumwasserstoff aus:



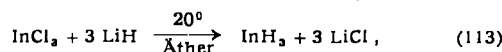
während der Galliumwasserstoff in der ätherischen Lösung verbleibt und beim Abdampfen des Äthers im Vakuum bei  $20^\circ$  in Form farbloser Kristalle der Bruttozusammensetzung  $\text{GaH}_3 \cdot \text{OR}_2$  zurückgelassen wird, die oberhalb von  $35^\circ$  gemäß



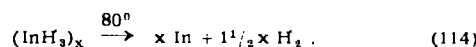
in Gallium, Wasserstoff und Äther zerfallen. Dementsprechend zersetzen sich auch die ätherischen Lösungen (110) oberhalb von  $35^\circ$  in Gallium, Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff.

#### §) Wasserstoff-Verbindungen des Indiums

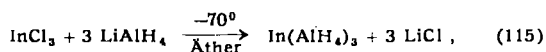
Die im Falle des Galliumwasserstoffs gemachte Beobachtung einer Zunahme der Stabilität mit steigendem Polymerisationsgrad (s. o.) trifft auch für den Indiumwasserstoff zu. Setzt man eine ätherische Lösung von Indiumchlorid bei Zimmertemperatur mit Lithiumhydrid um, so fällt, wie *E. Wiberg* und *M. Schmidt* zeigen konnten, der Indiumwasserstoff in einer festen, weißen, nichtflüchtigen, hochpolymeren Form  $(\text{InH}_3)_x$  aus<sup>57, 58</sup>:



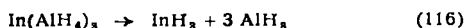
die erst oberhalb von  $80^\circ$  in die Elemente zerfällt:



Stellt man den Indiumwasserstoff dagegen durch doppelten Umsatz von Indiumchlorid und Lithiumalanat bei  $-70^\circ$  in Form eines festen, weißen, ätherunlöslichen Indium-aluminium-wasserstoffs  $\text{InH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3 = \text{In}(\text{AlH}_4)_3$  („Indiumalanat“) dar<sup>57, 58)</sup>:

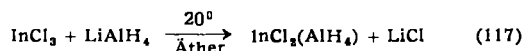


so zerfällt dieses Doppelhydrid bereits oberhalb von  $-40^\circ$  unter Bildung von Indium und Wasserstoff, da sich der bei dieser Temperatur in Freiheit gesetzte unbeständige monomere Indiumwasserstoff:



infolge der tiefen Temperatur nicht rasch genug durch Polymerisation zu stabilisieren vermag und deshalb zuvor schon in die Elemente zerfällt (114).

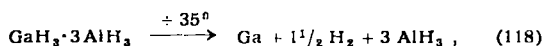
Erwähnenswert ist noch, daß sich bei der Umsetzung von Indiumchlorid mit Lithiumalanat auch Zwischenstufen abfassen lassen, in denen nur einzelne Chlor-Atome durch Alanat-Gruppen ersetzt und die wesentlich beständiger als das vollständig „alanierte“ Produkt  $\text{In}(\text{AlH}_4)_3$  sind. So ist beispielsweise das aus 1 Mol Indiumchlorid und 1 Mol Lithiumalanat bei Zimmertemperatur gewinnbare feste, weiße, ätherunlösliche Dichlor-indium-alanat  $\text{InCl}_2(\text{AlH}_4) = \text{InCl}_2\text{H} \cdot \text{AlH}_3$ :



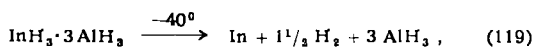
bis  $100^\circ$  beständig.

#### γ) Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums

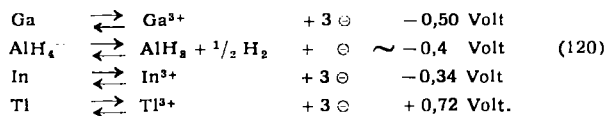
Die Aussichten, auch im Falle des Thalliums durch Umsetzung ätherischer Lösungen von Thalliumchlorid und Lithiumalanat einen Thallium-aluminium-wasserstoff  $\text{TlH}_3 \cdot 3\text{AlH}_3 = \text{Tl}(\text{AlH}_4)_3$  („Thalliumalanat“) zu erhalten, waren nach den beim Gallium und Indium gemachten Erfahrungen nicht sehr groß. Denn da sich das Galliumalanat (S. 26) oberhalb von  $+35^\circ$ :



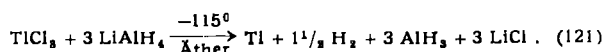
das Indiumalanat (s. o.) oberhalb von  $-40^\circ$  unter Metallabscheidung und Wasserstoff-Entwicklung zersetzte:



mußte das Redoxpotential der Alanat-Gruppe  $\text{AlH}_4^-$  bei Zimmertemperatur zwischen dem des Galliums und Indiums liegen:

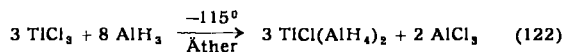


Da nun vom Indium zum Thallium hin ein Potentialsprung von  $-0,34$  auf  $+0,72$ , also um mehr als 1 Volt eintritt, war somit mit Sicherheit zu erwarten, daß die Einwirkung von Lithiumalanat auf Thalliumchlorid zur Ausscheidung von metallischem Thallium führen werde. In der Tat wurden, wie *E. Wiberg* und *M. Schmidt* fanden, selbst bei so tiefen Temperaturen wie  $-115^\circ$ , nahe dem Schmelzpunkt des als Lösungsmittel dienenden Äthers, statt eines Thalliumalanats  $\text{Tl}(\text{AlH}_4)_3$  nur seine Zersetzungsprodukte Thallium, Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff gebildet<sup>59, 61)</sup>:



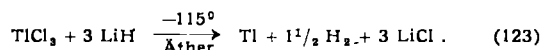
Dagegen gelang es mit Hilfe des weit weniger stark reduzierend wirkenden Aluminiumwasserstoffs (in Form

seiner Chlor-Derivate), bei  $-115^\circ$  wenigstens zwei Chlor-Atome des Thalliumchlorids in ätherischer Lösung durch Alanat-Gruppen zu ersetzen:

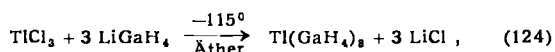


und so ein festes, weißes, ätherunlösliches Monochlor-thallium-alanat  $\text{TlCl}(\text{AlH}_4)_2 = \text{TlClH}_2 \cdot 2\text{AlH}_3$  zu gewinnen, das sich bis  $-95^\circ$  als beständig erwies<sup>59, 61)</sup>.

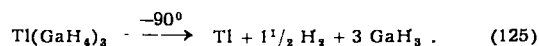
Versuche, durch Umsetzung von Thalliumchlorid mit Lithiumhydrid bei  $-115^\circ$  den reinen Thalliumwasserstoff  $\text{TlH}_3$  zu gewinnen, schlugen wegen der starken reduzierenden Wirkung des Lithiumhydrids (Bildung von Thallium und Wasserstoff) erwartungsgemäß fehl:



Dagegen gelang es *E. Wiberg* u. *M. Schmidt*, durch Umsetzung von Thalliumchlorid mit dem im Vergleich zum Lithiumalanat weniger stark reduzierend wirkenden Lithiumgallanat bei  $-115^\circ$  einen festen, weißen, ätherunlöslichen Thallium-gallium-wasserstoff  $\text{TlH}_3 \cdot 3\text{GaH}_3 = \text{Tl}(\text{GaH}_4)_3$  („Thalliumgallanat“) auszufällen<sup>60, 61)</sup>:



dem ein Thalliumwasserstoff der Formel  $\text{TlH}_3$  zugrundeliegt und der oberhalb von  $-90^\circ$  in Thallium, Wasserstoff und Galliumwasserstoff zerfällt:



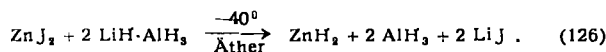
Somit sind alle drei Elemente der III b-Gruppe zur Bildung von Wasserstoff-Verbindungen befähigt, deren Bruttozusammensetzung der des Bor- und Aluminiumwasserstoffs entspricht und deren Zersetzlichkeit mit steigendem Atomgewicht des Metalls zunimmt.

## b. Zweite b-Gruppe

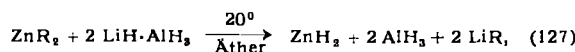
In gleicher Weise konnten von allen drei Elementen der an die III b-Gruppe links anschließenden zweiten b-Gruppe (Zink, Cadmium, Quecksilber) Hydride dargestellt werden.

### α) Wasserstoff-Verbindungen des Zinks

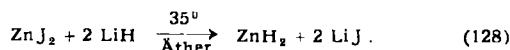
Versetzt man eine ätherische Lösung von Zinkjodid bei  $-40^\circ$  mit einer ätherischen Lösung von Lithiumalanat, so fällt, wie *E. Wiberg* und *W. Henle* (1951) zeigen konnten, aus der Lösung ein fester, weißer Zinkwasserstoff der Formel  $\text{ZnH}_2$  aus, eine ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen im Reagensglas mögliche Reaktion<sup>62)</sup>:



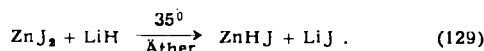
Das Zinkjodid kann auch durch Zinkmethyl<sup>102)</sup>:



das Lithiumalanat durch Lithiumhydrid ersetzt werden<sup>63)</sup>:



Im letzteren Fall ist bei geeigneten Versuchsbedingungen auch ein Zink-wasserstoff-jodid  $\text{ZnHJ}$  isolierbar<sup>63)</sup>:

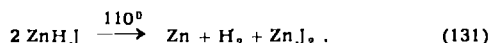


Der Zinkwasserstoff  $\text{ZnH}_2$  ist bis  $90^\circ$  beständig (metastabil) und zerfällt oberhalb dieser Temperatur (langsam

auch schon bei Zimmertemperatur) in Zink und Wasserstoff:



Etwas beständiger ist sein Jod-Derivat, das erst bei 110° merklichen Zerfall erleidet:

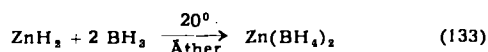


Von Wasser wird der Zinkwasserstoff unter Wasserstoff-Entwicklung zersetzt:

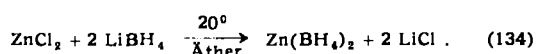


Mit Borwasserstoff und mit Zinkmethyl bildet er ätherlösliche Doppelverbindungen, während er mit Aluminiumwasserstoff, wie aus (126) hervorgeht, zu keinem Doppelhydrid zusammentritt.

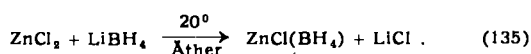
Der Zink-bor-wasserstoff  $\text{ZnH}_2 \cdot 2\text{BH}_3 = \text{Zn(BH}_4)_2$  („Zinkboranat“) kann in ätherischer Lösung durch direkte Vereinigung der Einzelhydride<sup>102)</sup>:



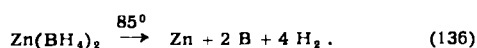
oder durch doppelten Umsatz von Zinkchlorid und Lithiumboranat gewonnen werden<sup>64)</sup>:



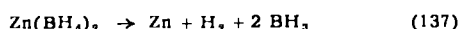
In letzterem Fall ist bei geeigneten Versuchsbedingungen auch ein teil-„boraniertes“ Produkt  $\text{ZnCl(BH}_4) = \text{ZnClH} \cdot \text{BH}_3$  isolierbar<sup>64)</sup>:



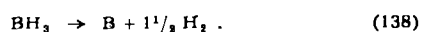
Das Zinkboranat  $\text{Zn(BH}_4)_2$ , ein fester, weißer, in Äther löslicher Körper zersetzt sich oberhalb von 85° quantitativ in Zink, Bor und Wasserstoff:



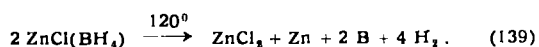
Hiernach ist der bei der Zersetzung des Zinkboranats gemäß



primär freiwerdende monomere Borwasserstoff  $\text{BH}_3$  wesentlich unbeständiger als der — durch Resonanzbrücken stabilisierte — dimere Borwasserstoff  $(\text{BH}_3)_2$  (Zerfall in die Elemente erst bei 500°) und zersetzt sich unter dem katalytischen Einfluß des feinverteilten Zinks schon unterhalb von 100° in die Elemente:



Beständiger als das Zinkboranat ist das ebenfalls feste, weiße, ätherlösliche Chlor-zink-borant  $\text{ZnCl(BH}_4)$  (135), das erst oberhalb von 120° analog zerfällt:

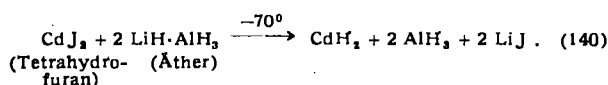


Sicherlich dürften die ätherischen Lösungen der beiden Zinkboranate  $\text{Zn(BH}_4)_2$  und  $\text{ZnCl(BH}_4)$  gut für selektive Hydrierungen in der organischen Chemie geeignet sein. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

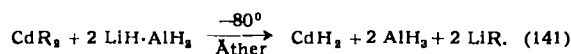
### β) Wasserstoff-Verbindungen des Cadmiums

Der Cadmiumwasserstoff  $\text{CdH}_2$  ist nach *E. Wiberg* und *W. Henle* (1951) analog zum Zinkwasserstoff  $\text{ZnH}_2$  aus Cadmiumjodid und Lithiumalanat gewinnbar<sup>65)</sup>, nur muß man in diesem Falle wegen der größeren Zersetzlichkeit des Cadmiumwasserstoffs bei -70° arbeiten und Tetrahydro-

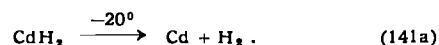
furan als Lösungsmittel für Cadmiumjodid anwenden, da letzteres in Äther nicht genügend löslich ist:



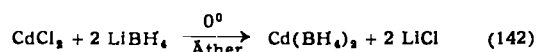
Das Cadmiumjodid kann auch durch Cadmiummethyl ersetzt werden<sup>102)</sup>:



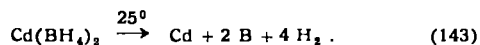
Der Cadmiumwasserstoff fällt bei der Umsetzung als feste, weiße, ätherunlösliche Substanz aus, die sich oberhalb von -20° in die Elemente zersetzt:



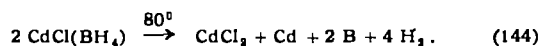
Wie der Zinkwasserstoff bildet auch der Cadmiumwasserstoff ein ätherlösliches Doppelhydrid mit Borwasserstoff,  $\text{CdH}_2 \cdot 2\text{BH}_3 = \text{Cd(BH}_4)_2$  („Cadmiumboranat“), das durch doppelten Umsatz von Cadmiumchlorid und Lithiumboranat bei 0° gewonnen werden kann<sup>66)</sup>:



und bis 25° beständig ist:

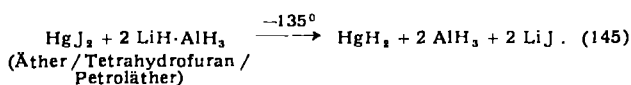


Als Zwischenprodukt bei der Darstellung (142) entsteht ein Chlor-cadmium-borant  $\text{CdCl(BH}_4) = \text{CdClH} \cdot \text{BH}_3$ , das erst bei 80° in die Elemente zerfällt:

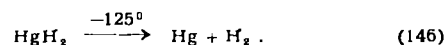


### γ) Wasserstoff-Verbindungen des Quecksilbers

Noch unbeständiger als der Cadmiumwasserstoff ist der Quecksilberwasserstoff  $\text{HgH}_2$ . Hier muß man nach *E. Wiberg* und *W. Henle* (1951) die Umsetzung zwischen Quecksilberjodid und Lithiumalanat bei -135° vornehmen und dem Äther-Tetrahydrofuran-Gemisch deshalb zur entsprechenden Erniedrigung des Gefrierpunktes noch Petroläther hinzufügen<sup>67)</sup>:



Der hierbei aus der Lösung ausfallende feste, weiße Quecksilberwasserstoff  $\text{HgH}_2$  zerfällt bereits bei -125° in die Elemente:



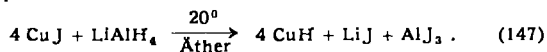
Ob er wie Zink- und Cadmiumwasserstoff zur Bildung eines Doppelhydrids mit Borwasserstoff befähigt ist, wurde noch nicht geprüft.

### c. Erste b-Gruppe

Vergleicht man die Hydride der zweiten b-Gruppe mit denen der vorher besprochenen dritten, so stellt man fest, daß ihre Zersetzungstemperaturen jeweils um durchschnittlich 30° tiefer liegen als die der rechten Nachbarn. Es waren somit bei der Übertragung der Darstellungsmethoden auf die erste b-Gruppe (Kupfer, Silber, Gold) noch unbeständigere Hydride zu erwarten als in der zweiten, was sich auch bestätigte.

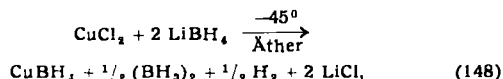
## α) Wasserstoff-Verbindungen des Kupfers

Versetzt man eine Lösung von Kupfer(I)-jodid in Pyridin bei Zimmertemperatur mit einer pyridin-ätherischen Lösung von Lithiumalanat, so bildet sich, wie *E. Wiberg* und *W. Henle* (1952) zeigen konnten, eine blutrote Lösung von Kupferwasserstoff CuH in Pyridin, aus der durch Zusatz von Äther der gelöste Kupferwasserstoff in Form einer hellrotbraunen, festen Substanz ausgefällt wird<sup>68)</sup>:

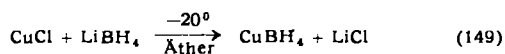


Durch wiederholtes Lösen in Pyridin und Wiederausfällen mit Äther läßt sich dieser Kupferwasserstoff reinigen und besitzt dann die genaue Zusammensetzung CuH. Er ist identisch mit dem aus wäßrigen Lösungen von Kupfersulfat und Hypophosphit bzw. Hyposulfit gewinnbaren Präparat und unterscheidet sich von diesem nur durch den fehlenden Wassergehalt. Die häufig diskutierte Frage, ob der Kupferwasserstoff CuH als eine chemische Verbindung oder als eine Lösung von Wasserstoff in Kupfer zu betrachten sei, wird durch die bemerkenswerte Eigenschaft der Löslichkeit in Pyridin und Wiederausfällbarkeit mit Äther eindeutig zu Gunsten der chemischen Verbindung entschieden. Wie die dunkelrote Farbe der Pyridin-Lösung nahelegt, beruht die Auflösung wohl wie im Falle des Kupfer(I)-jodids auf einer Komplexbildung.

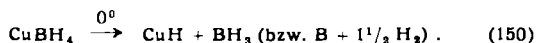
Ob auch ein Kupferwasserstoff der Formel CuH<sub>2</sub> existiert, ist noch nicht entschieden. Versetzt man eine ätherische Kupfer(II)-chlorid-Lösung bei -45° mit Lithiumboranat, so erhält man statt des primär zu erwartenden Kupfer(II)-boranats Cu(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nur dessen Zerfallsprodukte Kupfer(I)-boranat, Borwasserstoff und Wasserstoff<sup>106)</sup>:



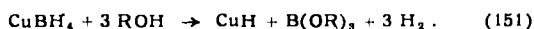
was für einen leichten Zerfall des Kupfer(II)-wasserstoffs in Kupfer(I)-wasserstoff und Wasserstoff spricht. Das gemäß (148) gebildete, farblose, in Pyridin mit hellgrüner Farbe lösliche Kupfer(I)-boranat CuBH<sub>4</sub> kann nach *E. Wiberg* und *W. Henle* auch direkt aus Kupfer(I)-chlorid und Lithiumboranat bei -20° dargestellt werden<sup>69)</sup>:



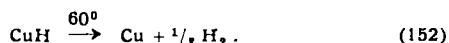
und erleidet oberhalb von 0° Zerfall in Kupferwasserstoff und Borwasserstoff (bzw. Bor und Wasserstoff):



Mit Methanol reagiert es unter Bildung von Kupferwasserstoff, Borsäureester und Wasserstoff:



Der nach (147) gewonnene Kupferwasserstoff CuH ist bis 60° beständig (metastabil) und zerfällt oberhalb dieser Temperatur in die Elemente:



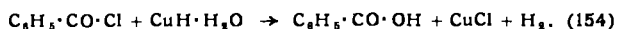
Wasser katalysiert diesen Zerfall (Zersetzung bei 45°), führt also nicht etwa zu Kupfer(I)-hydroxyd oder -oxyd, woraus hervorgeht, daß der Wasserstoff des Kupferwasserstoffs nicht in Form von Hydrid-Ionen vorhanden, die Verbindung also nicht salzartig aufgebaut ist. Wahrscheinlich liegt im Kupferwasserstoff, wie auch die hellrot-braune Farbe nahelegt, bereits ein Übergang zu den schwarzen, metallischen Wasserstoff-Verbindungen der im Perioden-

system links benachbarten Elemente Eisen, Kobalt und Nickel vor. Die Neigung zur Doppelhydridbildung ist, wie aus dem leichten Zerfall des Kupferboranats hervorgeht (150), nicht besonders groß.

Wie *E. Wiberg* und *W. Henle* an der Umwandlung von Benzoylchlorid in Benzaldehyd zeigen konnten<sup>68)</sup>, besitzt der Kupferwasserstoff CuH hydrierende Wirkung:



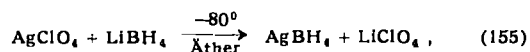
Zum Unterschied davon führt der aus wäßriger Lösung nach den bisher üblichen Methoden gewonnene, lufttrockene Kupferwasserstoff infolge seines unvermeidlichen, wahrscheinlich komplex gebundenen Wassergehaltes lediglich zu einer Verseifung des Benzoylchlorids zu Benzoesäure:



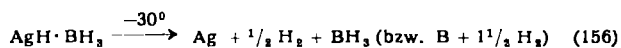
Bemerkenswert ist bei (153) die im Vergleich zum Lithiumalanat selektivere Hydrierungswirkung des Kupferwasserstoffs, da Lithiumalanat Benzoylchlorid über die Aldehydstufe hinaus zu Benzylalkohol reduziert. Eingehendere Untersuchungen über das Hydrierungsvermögen des Kupferwasserstoffs wären daher wünschenswert.

## β) Wasserstoff-Verbindungen des Silbers

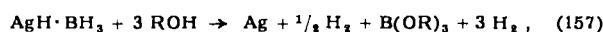
Auch das Silber ist noch imstande, eine Wasserstoff-Verbindung zu bilden. Setzt man Silberperchlorat in ätherischer Lösung bei -80° mit Lithiumboranat um, so fällt nach *E. Wiberg* und *W. Henle* (1952) ein fester, weißer, in Pyridin löslicher Silberborwasserstoff AgH·BH<sub>3</sub> = AgBH<sub>4</sub> („Silberboranat“) aus<sup>71)</sup>:



dem ein Silberwasserstoff der Formel AgH zugrunde liegt. Die Verbindung zerfällt oberhalb von -30° in Silber, Wasserstoff und Borwasserstoff (bzw. Bor und Wasserstoff):

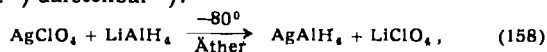


und reagiert mit Methanol unterhalb von -30° unter Bildung von Silber, Wasserstoff und Borsäureester:

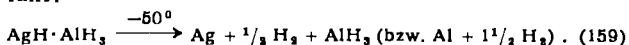


was wie im Falle des homologen Kupferwasserstoffs für fehlende Salznatur der Verbindung spricht, da sonst an Stelle vom Silber Silbermethyllat gebildet werden müßte.

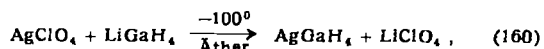
Analog ist aus Silberperchlorat und Lithiumalanat bei -80° ein fester, goldgelber, ätherunlöslicher Silberaluminiumwasserstoff AgH·AlH<sub>3</sub> = AgAlH<sub>4</sub> („Silberalanat“) darstellbar<sup>70)</sup>:



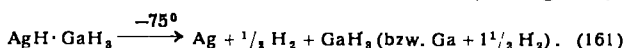
der oberhalb von -50° in Silber, Wasserstoff und Aluminiumwasserstoff (bzw. Aluminium und Wasserstoff) zerfällt:



Noch unbeständiger und tiefer gefärbt ist der aus Silberperchlorat und Lithiumgallanat bei -100° gewinnbare feste, orangefarbene, ätherunlösliche Silbergalliumwasserstoff AgH·GaH<sub>3</sub> = AgGaH<sub>4</sub> („Silbergallanat“):



der oberhalb von -75° in Silber, Wasserstoff und Galliumwasserstoff (bzw. Gallium und Wasserstoff) übergeht<sup>72)</sup>:



In allen drei Fällen bedingt demnach das bei der Zersetzung der AgH-Komponente des Doppelhydrids ausgeschiedene feinverteilte Silber einen teilweisen (bei erhöhter Temperatur oder verlängerter Reaktionsdauer gegebenenfalls vollständigen) katalytischen Zerfall der gleichzeitig frei werdenden monomeren  $\text{XH}_3$ -Komponente ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ), was erneut die geringere Stabilität der monomeren gegenüber den polymeren Formen dokumentiert.

### γ) Wasserstoff-Verbindungen des Goldes

Da die Zersetzungstemperaturen von Kupfer- und Silberwasserstoff um je  $30^\circ$  unter denen ihrer rechten Nachbarn Zink- und Cadmiumwasserstoff liegen, extrapoliert sich für einen Goldwasserstoff der Formel  $\text{AuH}$  aus der Zersetzungstemperatur des rechts benachbarten Quecksilberwasserstoffs ( $-125^\circ$ ) ein Zersetzungspunkt von etwa  $-155^\circ$ . Die Gewinnung eines solchen Goldwasserstoffs aus einer Gold(I)-Verbindung und Lithiumalanat erscheint daher wenig aussichtsvoll, da bei so tiefen Temperaturen die Umsetzungsgeschwindigkeiten gering sind und auch geeignete tiefschmelzende Lösungsmittel für die Ausgangsstoffe fehlen. Aussichtsreicher ist die Synthese eines Goldboranats  $\text{AuH} \cdot \text{BH}_3 = \text{AuBH}_4$ .

### 3.) Zusammenfassung

Betrachtet man an Hand von Bild 3 zusammenfassend den jetzt erreichten Stand der b-Gruppen-Hydride:

zunehmender metallischer Charakter				zunehmende Beständigkeit			
$\text{CuH}$	$\text{ZnH}_2$	$\text{GaH}_3$	$\text{GeH}_4$	$\text{AsH}_3$	$\text{SeH}_2$	$\text{BrH}$	
$\text{AgH}$	$\text{CdH}_2$	$\text{InH}_3$	$\text{SnH}_4$	$\text{SbH}_3$	$\text{TeH}_2$	$\text{JH}$	
$\text{Au}$	$\text{HgH}_2$	$\text{TlH}_3$	$\text{PbH}_4$	$\text{BiH}_3$	$\text{PoH}_2$	$\text{AtH}$	
zunehmende Unbeständigkeit				zunehmender Säurecharakter			
feste Hydride				gasförmige Hydride			

A452.3 Bild 3 Wasserstoff-Verbindungen der langen Elementperioden (b-Gruppen)

so beobachtet man eine völlige Analogie zu den Wasserstoff-Verbindungen der zuerst besprochenen Achterperioden (Bild 2). Hier wie dort nimmt die Wertigkeit der Elemente gegenüber Wasserstoff in der I. bis IV. Gruppe von 1 bis 4 zu, um in der IV. bis VII. Gruppe wieder von 4 auf 1 zu fallen. Hier wie dort bilden alle bis zu vier Stellen vor einem Edelgas stehenden Elemente sowie das erste Element der III. Gruppe (dort das Bor, hier das Gallium) flüchtige Hydride. Alle übrigen Wasserstoff-Verbindungen sind hier wie dort fest, nur daß bei den b-Gruppen in der Richtung von rechts nach links nicht wie bei den Achterperioden ein Übergang der homöopolaren zur heteropolaren, sondern ein Übergang der homöopolaren zur metallischen Struktur festzustellen ist, wie sie besonders ausgeprägt bei den Elementen der links anschließenden Eisen- und Platinmetalle vorliegt. Alle Hydride der b-Gruppen mit Ausnahme des Bromwasserstoffs sind in Bezug auf Wasserstoff und festes Element nur metastabi-

bil, wobei die Zersetzlichkeit in der Richtung von rechts nach links und von oben nach unten zunimmt. Die bei den Achterperioden beobachtete Fähigkeit zur Doppelhydrid-Bildung findet sich auch bei den b-Gruppen-Hydriden, wofür in Erweiterung der schon besprochenen Fälle aus der I. bis III. Gruppe als weiteres Beispiel aus der IV. Gruppe noch der Zinn-aluminium-wasserstoff  $\text{SnH}_4 \cdot 4\text{AlH}_3 = \text{Sn}(\text{AlH}_4)_4$  („Zinnalanat“) genannt sei<sup>46, 47</sup>.

### II. a-Gruppen

Zum Abschluß noch einige kurze Angaben über die Hydride der a-Gruppen des Periodensystems. Hier waren seit jeher die Lücken besonders zahlreich (Bild 1). Zwar war von dem Arbeitskreis um *Adolf Sieverts*<sup>82</sup>) gezeigt worden, daß die meisten Elemente dieses Teils des Periodensystems mehr oder weniger Wasserstoff aufzunehmen vermögen. Doch sprachen diese Versuche mehr für die Bildung metallischer Wasserstoff-Lösungen als für die Bildung definierter metallischer Wasserstoff-Verbindungen. Lediglich in der I., II. und III. Gruppe (linker unterer Teil von Bild 1) ließ sich die Bildung salzartiger Individuen von stöchiometrischer Zusammensetzung feststellen, bei den übrigen Gruppen wurde erstmals 1923/26 durch die Versuche von *Theodor Weichselfelder* über die Einwirkung von Wasserstoff auf phenylmagnesiumbromidhaltige, ätherische Metallchlorid-Lösungen bzw. -Suspensionen — Darstellung von Wasserstoff-Verbindungen des Chroms<sup>80</sup>), Wolframs<sup>80</sup>), Eisens<sup>80</sup>), Kobalts<sup>80</sup>) und Nickels<sup>79, 80</sup>) — eine Bresche in die bis dahin unbezwingbar erscheinende Burg der Übergangsmetalle geschlagen. Die Ergebnisse wurden inzwischen von verschiedenen Seiten bestätigt oder ergänzt<sup>74, 107</sup>), so daß an ihrer prinzipiellen Richtigkeit nicht zu zweifeln ist. Alle so auf chemischem Wege gewonnenen Hydride (mittlerer unterer Teil von Bild 1) sind fest, schwarz und von metallischem Charakter. Die weiteren Untersuchungen in diesem Teil des Periodensystems sind z. Zt. noch im Gange. So viel steht aber fest, daß die bei den Achterperioden und b-Gruppen so erfolgreiche Umsetzung von Metallhalogeniden mit Lithiumboranat und Lithiumalanat auch bei den a-Gruppen (einschließlich der Lanthaniden und Actiniden) zum Ziele führt, so daß auf diesem Wege u. a. definierte Doppelhydride des Titans<sup>79, 108</sup>), Zirkons<sup>108</sup>), Hafniums<sup>108</sup>), Thoriums<sup>108</sup>), Vanadins<sup>108</sup>), Urans<sup>108</sup>), Neptuniums<sup>108</sup>), Plutoniums<sup>108</sup>), Eisens<sup>74</sup>), Kobalts<sup>74</sup>) und Nickels<sup>74</sup>) gewonnen werden konnten, auf die ich nicht näher eingehen will, da sich die Untersuchungen noch im vollen Fluß befinden. Fügt man die bisher aufgefundenen neuen Verbindungen in das Periodensystem der a-Gruppen ein, so erhält man Bild 4:

zunehmender metallischer Charakter									
$\text{KH}$	$\text{CaH}_2$	$\text{Sc}$	$\text{TiH}_2$	$\text{VH}_3$	$\text{CrH}_3$	$\text{Mn}$	$\text{FeH}_2$	$\text{CoH}_2$	$\text{NiH}_2$
$\text{RbH}$	$\text{SrH}_2$	$\text{Y}$	$\text{ZrH}_2$	$\text{Nb}$	$\text{Mo}$	$\text{Tc}$	$\text{Ru}$	$\text{Rh}$	$\text{Pd}$
$\text{CsH}$	$\text{BaH}_2$	$\text{LaH}_3$	$\text{HfH}_2$	$\text{Ta}$	$\text{W}$	$\text{Re}$	$\text{Os}$	$\text{Ir}$	$\text{Pt}$
zunehmender Salzcharakter									
salzartig					metallisch				

Bild 4. Wasserstoff-Verbindungen der langen Elementperioden (a-Gruppen)

Vergleicht man hier die Zusammensetzung der Hydride mit der der Jodide (Bild 5), so fällt auf, daß der

Wasserstoff-Gehalt der Hydride den Jod-Gehalt der entsprechenden Jodide nicht überschreitet:

KJ	CaJ <sub>2</sub>	ScJ <sub>3</sub>	TiJ <sub>4</sub>	VJ <sub>3</sub>	CrJ <sub>3</sub>	MnJ <sub>2</sub>	FeJ <sub>3</sub>	CoJ <sub>2</sub>	NiJ <sub>2</sub>
RbJ	SrJ <sub>2</sub>	YJ <sub>3</sub>	ZrJ <sub>4</sub>	Nb	MoJ <sub>4</sub>	Tc	RuJ <sub>3</sub>	RhJ <sub>3</sub>	PdJ <sub>2</sub>
CsJ	BaJ <sub>2</sub>	LaJ <sub>3</sub>	HfJ <sub>4</sub>	TaJ <sub>5</sub>	WJ <sub>4</sub>	ReJ <sub>4</sub>	OsJ <sub>4</sub>	IrJ <sub>4</sub>	PlJ <sub>4</sub>

A452.5 Bild 5  
Jod-Verbindungen der langen Elementperioden (a-Gruppen)

Dies ist keineswegs ein Zufall. Nach der Elektronegativitäts-Skala von Linus Pauling<sup>89</sup>) ordnet sich der Wasserstoff hinter das Jod ein:

F	Cl	Br	J	H
4,0	3,0	2,8	2,5	2,1.

(162)

Der Wasserstoff ist hiernach bezüglich seiner Verbindungsbildung nicht etwa als leichtestes, sondern im Gegenteil als schwerstes Halogen anzusehen. Nun nimmt entsprechend der vom Fluor zum Jod hin abnehmenden Elektronegativität die Wertigkeit der Elemente gegenüber den Halogenen in der Richtung vom Fluor zum Jod und dementsprechend zum Wasserstoff hin ab. Es nimmt daher nicht wunder, daß sich z. B. in der V., VI. und VII. Hauptgruppe die fluor-reichsten Verbindungen von den höchsten Wertigkeiten:



die zugehörigen Wasserstoff-Verbindungen dagegen von den niedrigsten Wertigkeiten ableiten:



da gemäß der unterschiedlichen Elektronegativität das Fluor ein Maximum, der Wasserstoff ein Minimum von Valenzelektronen zu lockern vermag. Man kann daher erwarten, daß alle Elemente der a-Gruppen ebenso zur Bildung von Hydriden befähigt sind, wie sie Jodide zu bilden vermögen, und daß der Wasserstoff-Gehalt dieser Hydride dem Jod-Gehalt der Jodide äquivalent oder kleiner als dieser sein wird. Unsere derzeitigen Untersuchungen prüfen diese Arbeitshypothese.

### Ausblick

Damit sind wir am Ende unserer Wanderung durch das Gebiet der Hydride angelangt. Betrachten wir zusammenfassend an Hand von Bild 6 nochmals den heutigen Gesamtstand der Hydrid-Forschung:

Langperiodensystem der Wasserstoffverbindungen  
(Stand 1952)

$\sigma$	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
He	LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	OH <sub>2</sub>	FH	Ne
Ne	NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	SH <sub>2</sub>	ClH	Ar

$\sigma_a$	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa bezw. Ob	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		
Ar	KH	CaH <sub>2</sub>	Sc	TiH <sub>2</sub>	VH <sub>3</sub>	CrH <sub>3</sub>	Mn	FeH <sub>2</sub>	CoH <sub>3</sub>	NiH <sub>4</sub>	CuH	ZnH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	SeH <sub>2</sub>	BrH	Kr
Kr	RbH	SrH <sub>2</sub>	Y	ZrH <sub>2</sub>	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	AgH	CdH <sub>2</sub>	HgH <sub>2</sub>	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	TeH <sub>2</sub>	JH	X
X	CsH	BaH <sub>2</sub>	LaH <sub>3</sub>	HfH <sub>2</sub>	Ta	WH <sub>3</sub>	Re	Os	Ir	Pt	Au	HgH <sub>2</sub>	TlH <sub>3</sub>	PbH <sub>4</sub>	BiH <sub>3</sub>	PoH <sub>2</sub>	AtH	Rn

salzartig

metallisch

flüchtig

A452.6

Bild 6. Wasserstoff-Verbindungen der Elemente (Stand 1952)

so ergibt sich ein wesentlich abwechslungsreicheres Bild als noch vor 5 Jahren. Die Zahl der Lücken ist sehr zusammengeschrunpft und die noch vorhandenen Leerstellen sind keineswegs prinzipieller, sondern mehr äußerer Natur. Die bisher übliche Einteilung der Wasserstoff-Verbindungen in salzartige, metallische und flüchtige Hydride bestätigt sich, doch sind überall gleitende Übergänge zwischen den drei Hauptklassen von Hydriden zu beobachten. Die gewonnenen Forschungsergebnisse sind nicht nur für die Systematik und Valenztheorie der Wasserstoff-Verbindungen von wesentlicher Bedeutung, sondern machten auch mit einer Reihe praktisch wertvoller Hydride und Doppelhydride bekannt. Letztere, etwa die Doppelhydride des Magnesiums und Aluminiums, befruchten schon heute infolge ihrer bemerkenswerten Hydrierungswirkung die präparative Chemie in ungeahnter Weise. Ihre hohe Verbrennungswärme und Wasserstoff-Kapazität läßt darüber hinaus noch manche überraschende Anwendung in verbrennungstechnischer Hinsicht erwarten.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, allen denen Dank zu sagen, die durch Gewährung finanzieller Mittel die Durchführung der ausgedehnten Experimentaluntersuchungen ermöglichten. So danke ich für großzügige Unterstützung durch E.R.P.-Mittel aus dem Marshallplan und für Kredite der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie), sowie Herrn Direktor Dr. H. Ramstetter für Mittel der Firma Riedel-de Haën, Herrn Direktor Dr. P. Heisel für Unterstützung seitens der Lech-Chemie Gersthofen, Herrn Direktor Dr. F. Kaess für flüssigen Stickstoff der Süddeutschen Kalkstickstoff-Werke A.-G. und insbes. Herrn Direktor Dr. Dr.-Ing. e. h. E. Kuss für Mittel der Duisburger Kupferhütte. Ich danke weiter zahlreichen Mitarbeitern für unermüdliche experimentelle Hilfe. Da ihre einzelnen Verdienste aus dem nachfolgenden Schriftenverzeichnis hervorgehen, kann ich mich hier mit einer Aufzählung ihrer Namen begnügen: R. Bauer, A. Bolz, H. Goeltzer, W. Goesele, H. Graf, W. Henle, K. Hertwig, Gabriele Horeld, A. Jahn, Th. Johannsen, M. Schmidt, O. Stecher, R. Usón. Sie haben alle dazu beigetragen, die Expedition in das Reich unbekannter Hydride so erfolgreich zu gestalten.

Neue Teilexpeditionen sind schon wieder unterwegs und haben bereits jetzt eine Fülle weiterer, überraschender Erkenntnisse mitgebracht, deren Bekanntgabe ich mir für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten möchte, sobald das neugewonnene Material kritisch gesichtet und überprüft ist.

Es möge zusammen mit den hier berichteten Ergebnissen den Dank des Verfassers an seinen großen Lehrmeister und Freund Alfred Stock zum Ausdruck bringen, dessen Todestag sich am 12. August des abgelaufenen Jahres zum sechsten Male jährte.

Eingeg. am 4. August 1952 [A 452]



## Literaturzitate

### Hydrid-Arbeiten aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

#### Aluminium

- <sup>1)</sup> „Über d. Methyl-Derivat eines Aluminiumwasserstoffs  $\text{Al}_2\text{H}_6$ “. Dissert. O. Stecher [1939].
- <sup>2)</sup> „Zur Frage d. Existenz flücht. Aluminiumwasserstoffe“. E. Wiberg u. O. Stecher, diese Ztschr. 52, 372 [1939].
- <sup>3)</sup> „Über einen nichtflüchtigen, polymeren Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$  u. einige flücht. Verbindungen des monomeren  $\text{AlH}_3$ “. O. Stecher u. E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 2003 [1942].
- <sup>4)</sup> „Über d. Wasserstoff-Verbindungen d. dritten Elementgruppe des Periodensystems“. E. Wiberg, ebenda 77 (A), 75 [1944].
- <sup>5)</sup> „D. Aluminiumwasserstoff  $(\text{AlH}_3)_x$ “. E. Wiberg in: „Anorgan. Chemie“, Teil I, herausgeg. von W. Klemm, Band 23 von „Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939–1946 (FIAT Review)“, Seite 148ff. [1948].
- <sup>6)</sup> „Zur Kenntnis v. Hydriden u. Mischhydriden des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums“. Dissert. M. Schmidt [1951].
- <sup>7)</sup> „Zur Kenntnis beständiger ätherischer Aluminiumwasserstoff-Lösungen“. E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 6b, 333 [1951].
- <sup>8)</sup> „Zur Kenntnis des Lithium-aluminium-wasserstoffs  $\text{LiAlH}_4$ “. E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt u. R. Usón, ebenda 6b, 393 [1951].
- <sup>9)</sup> „Zur Kenntnis v. Jod-Derivaten des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  (Monojod-alan  $\text{AlH}_2\text{J}$  u. Dijod-alan  $\text{AlH}_2\text{J}_2$ )“. E. Wiberg u. M. Schmidt, ebenda 6b, 458 [1951]. 2. Mitteilung im Druck.
- <sup>10)</sup> „Zur Kenntnis v. Bromderivaten des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  (Monobrom-alan  $\text{AlH}_2\text{Br}$  und Dibrom-alan  $\text{AlHBr}_2$ )“. E. Wiberg u. M. Schmidt, ebenda 6b, 459 [1951]. 2. Mitteilung im Druck.
- <sup>11)</sup> „Zur Kenntnis von Chlorderivaten des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  (Trichlor-dialan  $\text{AlH}_2\text{Cl}$  u. Dichlor-alan  $\text{AlHCl}_2$ )“. E. Wiberg u. M. Schmidt, ebenda 6b, 460 [1951]. 2. Mitteilung im Druck.
- <sup>12)</sup> „Über eine vereinfachte Darstellung des Lithium-aluminium-wasserstoffs  $\text{LiAlH}_4$ “. E. Wiberg u. M. Schmidt, ebenda 7b, 59 [1952].
- <sup>13)</sup> „Über den Molekularzustand des Lithiumalanats  $\text{LiAlH}_4$  in ätherischer Lösung“. E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt u. R. Usón, ebenda, im Druck.
- <sup>14)</sup> „Über eine monomere u. dimere Form des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$ “. E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt u. R. Usón, ebenda 7b, 578 [1952].
- <sup>15)</sup> „Über beständige niedermolekulare Formen des Aluminiumwasserstoffs  $\text{AlH}_3$  in ätherischer Lösung“. E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt u. R. Usón, ebenda, im Druck.
- <sup>16)</sup> „Über d. Hydrierungswirkung ätherischer Lösungen v. Aluminiumwasserstoff u. Aluminiumwasserstoffhalogeniden“. Diplomarbeit A. Jahn [1952].
- <sup>17)</sup> „Über die hydrierende Wirkung ätherischer Lösungen v. Aluminiumwasserstoffhalogeniden“. E. Wiberg u. A. Jahn, Z. Naturforsch. 7b, 580 [1952].
- <sup>18)</sup> „Über den Reaktionsmechanismus der Hydrierung mit Aluminiumwasserstoff“. E. Wiberg u. A. Jahn, ebenda 7b, 581 [1952].

#### Bor

- <sup>19)</sup> „D. anorgan. Benzol  $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6$ “. E. Wiberg u. A. Bolz, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 209 [1940].
- <sup>20)</sup> „Über d. Polymerisationsfähigk. anorgan. Äthylene“. Dissert. P. Buchheit [1942].
- <sup>21)</sup> „Über die Wasserstoff-Verbindungen der dritten Elementgruppe des Periodensystems“. E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 77 (A), 75 [1944].
- <sup>22)</sup> „Über anorgan. Äthylene u. Acetylene“. Dissert. K. Hertwig [1945].
- <sup>23)</sup> „D. anorgan. Benzol  $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6$ . 2. Mittel.: Darst. u. Eigenschaften des Hexamethylborazols (anorgan. Mellithol)“. E. Wiberg u. K. Hertwig, Z. anorg. Chem. 255, 141 [1947].
- <sup>24)</sup> „D. anorgan. Benzol  $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6$ . 3. Mittel.: Z. Kenntnis d. beiden symmetr. Trimethylborazole (anorgan. Mesitylen)“. E. Wiberg, A. Bolz u. K. Hertwig, ebenda 256, 177 [1948].
- <sup>25)</sup> „Z. Borin-Hypothese d. Borwasserstoff-Struktur. 1. Mittel.: Über Aminoderivate des Monoborins  $\text{BH}_3$ . I.: D. Verbindungstyp  $\text{BH}_2(\text{NR}_2)$ “. E. Wiberg, A. Bolz u. P. Buchheit, ebenda 256, 285 [1948].
- <sup>26)</sup> „Z. Borin-Hypothese d. Borwasserstoff-Struktur. 2. Mittel.: Über Aminoderivate des Monoborins  $\text{BH}_3$ . II.: D. Verbindungstyp  $\text{BH}(\text{NR}_2)_2$ “. E. Wiberg u. A. Bolz, ebenda 257, 131 [1948].
- <sup>27)</sup> „D. anorgan. Benzol  $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6$ . 4. Mittel.: Z. Frage d. Stabilität N-phenyllerter Borazole“. E. Wiberg u. K. Hertwig, ebenda 257 138 [1948].
- <sup>28)</sup> „Borwasserstoffe“. E. Wiberg in: „Anorgan. Chemie“, Teil I, herausgeg. v. W. Klemm, Band 23 v. „Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939–1946 (FIAT Review)“, S. 126ff. [1948].
- <sup>29)</sup> „D. anorgan. Benzol u. seine Methyl-derivate“. E. Wiberg in „Anorgan. Chemie“, Teil I, herausgeg. v. W. Klemm, Band 23 v. „Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939–1946 (FIAT Review)“, S. 138ff. [1948].
- <sup>30)</sup> „D. anorgan. Benzol  $\text{B}_2\text{N}_2\text{H}_6$  u. seine Methylhomologen“. E. Wiberg, Naturwiss. 36, 182, 212 [1948].
- <sup>31)</sup> „Z. Kenntnis B-fluorierter Borazene, Borazene u. Borazine“. Dissert. G. Horeld [1951].
- <sup>32)</sup> „Z. Kenntnis eines B-fluorierten Borazols“. E. Wiberg u. G. Horeld, Z. Naturforsch. 6b, 338 [1951].

- <sup>33)</sup> „Über den Molekularzustand des Lithiumboranats  $\text{LiBH}_4$  in ätherischer Lösung“. E. Wiberg, W. Goesele, M. Schmidt u. R. Usón, Z. Naturforsch., im Druck.

#### Magnesium

- <sup>34)</sup> „Z. Kenntnis eines Magnesiumwasserstoffs  $\text{MgH}_2$ “. E. Wiberg, diese Ztschr. 62, 448 [1950].
- <sup>35)</sup> „Z. Kenntnis eines Magnesiumwasserstoffs  $\text{MgH}_2$ “. E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 5b, 396 [1950].
- <sup>36)</sup> „Z. Kenntnis eines Magnesium-bor-wasserstoffs  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ “. Dieselben, ebenda 5b, 397 [1950].
- <sup>37)</sup> „Zur Kenntnis eines Magnesium-aluminium-wasserstoffs  $\text{Mg}(\text{AlH}_2)_2$ “. Dieselben, ebenda 5b, 397 [1950].
- <sup>38)</sup> „Über Hydride u. Mischhydride des Magnesiums, Berylliums u. Zinns“. Dissert. R. Bauer [1951], S. 2ff., 46ff.
- <sup>39)</sup> „Synth. v. Magnesiumhydrid aus den Elementen“. E. Wiberg, H. Goeltzer u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 6b, 394 [1951]. DBP. 862004 v. 14. 9. 1951.
- <sup>40)</sup> „Neues z. Kenntnis des Magnesium-bor-wasserstoffs  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ “. E. Wiberg u. R. Bauer, ebenda 7b, 58 [1952].
- <sup>41)</sup> „Z. Deutung anomaler Grignardreaktionen“. Dieselben, ebenda 7b, 129 [1952].
- <sup>42)</sup> „Neues z. Kenntnis des Magnesium-aluminium-wasserstoffs  $\text{Mg}(\text{AlH}_2)_2$ “. Dieselben, ebenda 7b, 131 [1952]. DBP. 845338 v. 7. 3. 1951.
- <sup>43)</sup> „D. Magnesiumwasserstoff  $\text{MgH}_2$ “. Dieselben, Chem. Ber. 85, 593 [1952].

#### Beryllium

- <sup>44)</sup> „Z. Kenntnis eines Berylliumwasserstoffs  $\text{BeH}_2$ “. E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 6b, 171 [1951].
- <sup>45)</sup> „Über Hydride u. Mischhydride des Magnesiums, Berylliums u. Zinns“. Dissert. R. Bauer [1951], S. 30ff., 102ff.

#### Zinn

- <sup>46)</sup> „Z. Kenntnis eines Zinn-aluminium-wasserstoffs  $\text{Sn}(\text{AlH}_2)_4$ “. E. Wiberg u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 6b, 392 [1951].
- <sup>47)</sup> „Über Hydride u. Mischhydride des Magnesiums, Berylliums und Zinns“. Dissert. R. Bauer [1951], S. 31ff., 106ff.

#### Gallium

- <sup>48)</sup> „Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff d. Formel  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  u. sein Tetramethylderivat“. E. Wiberg u. Th. Johannsen, Naturwiss. 29, 320 [1941].
- <sup>49)</sup> „Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff der Formel  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  u. sein Tetramethylderivat“. Dissert. Th. Johannsen [1941].
- <sup>50)</sup> „Über einen flüchtigen Galliumwasserstoff d. Formel  $\text{Ga}_2\text{H}_6$ “. E. Wiberg u. Th. Johannsen, diese Ztschr. 55, 38 [1942].
- <sup>51)</sup> „Über d. Wasserstoff-Verbindungen d. dritten Elementgruppe des Periodensystems“. E. Wiberg, Ber. dtsch. chem. Ges. 77 (A), 75 [1944].
- <sup>52)</sup> „D. Galliumwasserstoff  $(\text{GaH}_3)_x$ “. E. Wiberg in „Anorgan. Chemie“, Teil I, herausgeg. v. W. Klemm, Bd. 23 von „Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939–1946 (FIAT Review)“, S. 153ff. [1948].
- <sup>53)</sup> „Z. Kenntnis eines Lithium-gallium-wasserstoffs  $\text{LiGaH}_4$ “. E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 6b, 171 [1951].
- <sup>54)</sup> „Z. Kenntnis eines Gallium-aluminium-wasserstoffs  $\text{Ga}(\text{AlH}_2)_3$  u. eines Galliumwasserstoff-Ätherats  $\text{GaH}_3\cdot\text{OR}_4$ “. Dieselben, ebenda 6b, 172 [1951].
- <sup>55)</sup> „Z. Kenntnis v. Hydriden u. Mischhydriden des Aluminiums, Galliums, Indiums u. Thalliums“. Dissert. M. Schmidt [1951], S. 12ff., 42ff., 60ff.
- <sup>56)</sup> „Z. Kenntnis eines hochpolymeren Galliumwasserstoffs  $(\text{GaH}_3)_x$ “. E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 7b, 577 [1952].

#### Indium

- <sup>57)</sup> „Z. Kenntnis eines Indiumwasserstoffs  $\text{InH}_3$ “. E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 6b, 172 [1951].
- <sup>58)</sup> „Z. Kenntnis v. Hydriden u. Mischhydriden des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums“. Dissert. M. Schmidt [1951], S. 23ff., 50ff., 73ff.

#### Thallium

- <sup>59)</sup> „Z. Kenntnis eines Thallium-aluminium-wasserstoffs  $\text{TlCl}(\text{AlH}_2)_2$ “. E. Wiberg u. M. Schmidt, Z. Naturforsch. 6b, 334 [1951].
- <sup>60)</sup> „Z. Kenntnis eines Thallium-gallium-wasserstoffs  $\text{Tl}(\text{GaH}_2)_3$ “. Dieselben, ebenda 6b, 335 [1951].
- <sup>61)</sup> „Z. Kenntnis v. Hydriden u. Mischhydriden des Aluminiums, Galliums, Indiums und Thalliums“. Dissert. M. Schmidt [1951], S. 30ff., 54ff., 75ff.

#### Zink

- <sup>62)</sup> „Z. Kenntnis eines Zinkwasserstoffs  $\text{ZnH}_2$ “. E. Wiberg, W. Henle u. R. Bauer, Z. Naturforsch. 6b, 393 [1951].
- <sup>63)</sup> „Z. Kenntnis eines Zink-wasserstoff-jodids  $\text{ZnHJ}$ “. E. Wiberg u. W. Henle, ebenda 7b, 249 [1952].
- <sup>64)</sup> „Z. Kenntnis eines ätherlöslich. Zink-bor-wasserstoffs  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ “. Dieselben, ebenda 7b, 579 [1952].

#### Cadmium

- <sup>65)</sup> „Z. Kenntnis eines Cadmiumwasserstoffs  $\text{CdH}_2$ “. E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 6b, 461 [1951].
- <sup>66)</sup> „Z. Kenntnis eines Cadmium-bor-wasserstoffs  $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$ “. Dieselben, ebenda 7b, 582 [1952].

## Quecksilber

- <sup>67)</sup> „Z. Kenntnis eines Quecksilberwasserstoffs  $\text{HgH}_4$ “, E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 6b, 461 [1951].

## Kupfer

- <sup>68)</sup> „Über eine neue Darstellungsweise des Kupferwasserstoffs  $\text{CuH}$ “, E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 250 [1952].  
<sup>69)</sup> „Z. Kenntnis eines Kupfer-bor-wasserstoffs  $\text{CuBH}_4$ “, Dieselben, ebenda 7b, 582 [1952].

## Silber

- <sup>70)</sup> „Z. Kenntnis eines Silber-aluminium-wasserstoffs  $\text{AgAlH}_4$ “, E. Wiberg u. W. Henle, Z. Naturforsch. 7b, 250 [1952].  
<sup>71)</sup> „Z. Kenntnis eines Silber-bor-wasserstoffs  $\text{AgBH}_4$ “, Dieselben, ebenda 7b, 575 [1952].  
<sup>72)</sup> „Z. Kenntnis eines Silber-gallium-wasserstoffs  $\text{AgGaH}_4$ “, Dieselben, ebenda 7b, 576 [1952].

## Titan

- <sup>73)</sup> „Z. Kenntnis eines Titan-aluminium-wasserstoffs  $\text{Ti}(\text{AlH})_4$ “, E. Wiberg u. R. Usón, Z. Naturforsch. 6b, 392 [1951].

## Eisen

- <sup>74)</sup> „Z. Kenntnis v. Wasserstoff-Verbb. des Eisens, Kobalts und Nickels“, E. Wiberg u. W. Henle, unveröffentl.

## Sonstige Literaturzitate

- <sup>75)</sup> F. Paneth, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1704 [1918].  
<sup>76)</sup> F. Paneth u. E. Winterstein, ebenda 51, 1728 [1918].  
<sup>77)</sup> F. Paneth u. K. Fürth, ebenda 52, 2020 [1919].  
<sup>78)</sup> F. Paneth u. O. Nöring, ebenda 53, 1693 [1920].  
<sup>79)</sup> W. Schlenk u. Th. Weichselfelder, ebenda 56, 2230 [1923].  
<sup>80)</sup> Th. Weichselfelder, Liebigs Ann. Chem. 447, 64 [1926].  
<sup>81)</sup> F. Paneth, Z. Elektrochem. allgem. physik. Chem. 26, 452 [1920].  
<sup>82)</sup> A. Sieverts, zahlreiche Arbeiten seit 1907.  
<sup>83)</sup> L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 54, 3570 [1932]. L. Pauling: „The Nature of the Chemical Bond“, 2. Aufl., New York [1948], S. 60.

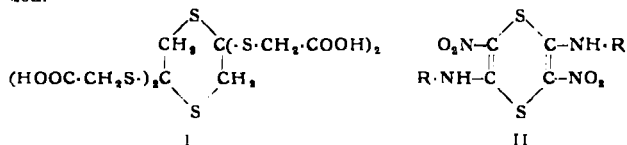
- <sup>84)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond jr. u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 69, 1199 [1947]. A. P. 2567972 v. 18. 9. 1951.  
<sup>85)</sup> H. I. Schlesinger, R. Th. Sanderson u. A. B. Burg, ebenda 62, 3421 [1940].  
<sup>86)</sup> S. H. Smith jr. u. R. R. Miller, ebenda 72, 1452 [1950].  
<sup>87)</sup> R. M. Rulon u. L. S. Mason, ebenda 73, 5491 [1951].  
<sup>88)</sup> E. J. Badin, P. C. Hunter u. R. N. Pease, ebenda 71, 2950 [1949].  
<sup>89)</sup> J. Y. Beach u. S. H. Bauer, ebenda 62, 3440 [1940]. S. H. Bauer, ebenda 72, 622, 1864 [1950].  
<sup>90)</sup> A. E. Finholt, A. C. Bond jr., K. E. Wiltbach u. H. I. Schlesinger, ebenda 69, 2692 [1947].  
<sup>91)</sup> Vgl. z. B. U. Solms, Chimia 5, 25 [1951].  
<sup>92)</sup> K. Ziegler, diese Ztschr. 64, 323 [1952].  
<sup>93)</sup> H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3429 [1940].  
<sup>94)</sup> Dieselben, A.P. 2461662 vom 15. 2. 1949.  
<sup>95)</sup> Dieselben, A.P. 2545633 vom 20. 3. 1951.  
<sup>96)</sup> P. F. Winternitz, A.P. 2532217 vom 28. 11. 1950.  
<sup>97)</sup> G. Wittig u. P. Hornberger, Z. Naturforsch. 6b, 225 [1951].  
<sup>98)</sup> H. I. Schlesinger u. H. C. Brown, A.P. 2534533 vom 19. 12. 1950.  
<sup>99)</sup> G. W. Schaeffer u. E. R. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2143 [1949].  
<sup>100)</sup> G. W. Schaeffer, R. Schaeffer u. H. I. Schlesinger, ebenda 73, 1612 [1951].  
<sup>101)</sup> P. Jolibois, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 155, 353 [1912].  
<sup>102)</sup> G. D. Barbaras, C. Dillard, A. E. Finholt, Th. Wartik, K. E. Wiltbach u. H. I. Schlesinger, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4585 [1951].  
<sup>103)</sup> A. B. Burg u. H. I. Schlesinger, ebenda 62, 3425 [1940].  
<sup>104)</sup> G. Silbiger u. S. H. Bauer, ebenda 68, 312 [1946]. S. H. Bauer, ebenda 72, 622, 1864 [1950].  
<sup>105)</sup> H. I. Schlesinger, H. C. Brown u. G. W. Schaeffer, ebenda 65, 1786 [1943].  
<sup>106)</sup> H. I. Schlesinger u. Mitarb., unveröffentl.  
<sup>107)</sup> R. C. Ray u. R. B. N. Sahai, J. Indian Chem. Soc. 20, 213 [1943]; 23, 61, 67 [1946].  
<sup>108)</sup> H. R. Hoekstra u. J. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2488 [1949].  
<sup>109)</sup> H. J. Schlesinger u. H. C. Brown, A.P. 2599203 v. 3. 6. 1952.

## Zuschriften

### Über die Säurekatalyse der Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. WIEHLER  
 Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

Kürzlich haben wir auf das gelegentliche Vorkommen einer merkwürdigen Tetracarbonsäure in gealterten Thioglykolsäure-Präparaten des Handels hingewiesen<sup>1)</sup>. Für diese Säure wurde die Struktur eines 2,2,5,5-Tetra-(carboxymethyl-mercapto)-1,4-dithians (I), eines Mercaptols aus 2,5-Dioxo-1,4-dithian und Thioglykolsäure, sehr wahrscheinlich gemacht. Für ihre Bildung war eine Wasserabspaltung aus Thioglykolsäure, die zu Dithioglykolid führen kann<sup>2)</sup>, verantwortlich gemacht worden.



Es wurde nunmehr festgestellt, daß die Tetracarbonsäure (I) bequem und in ausgezeichneter Ausbeute direkt aus Thioglykolsäure<sup>3)</sup> unter dem katalytischen Einfluß von Chlorwasserstoff dargestellt werden kann. Unsere systematischen Versuche über die besten Bildungsbedingungen zeigten, daß die unter Wasseraustritt verlaufende Kondensationsreaktion in Lösungen von Thioglykolsäure in Wasser oder organischen Lösungsmitteln, die mit Chlorwasserstoff gesättigt waren, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit hinreichender Geschwindigkeit verläuft. Infolge seiner Schwerlöslichkeit fällt dabei das Kondensationsprodukt direkt aus den

Lösungen aus<sup>4)</sup>. Zur weiteren Identifizierung wurden aus der Tetracarbonsäure (I) der Äthylester (Fp 93,6 °C, aus Äthanol) und das S-Benzyl-thiuroniumsalz (Fp 164,5–166 °C unter Zers., Mol.-Gew. 1145,6) bereitet.

Die Tetracarbonsäure (I) ist damit zu einer leicht zugänglichen Substanz geworden. Naturgemäß sind Verhalten und Reaktionsfähigkeit dieses Derivates von 1,4-Dithian von besonderem Interesse. Überraschend war schon das Verhalten gegenüber Salpetersäure. Die Tetracarbonsäure und ihre Ester lassen sich nämlich bei Behandlung mit konz. Salpetersäure bei nicht zu hoher Temperatur glatt und in guter Ausbeute nitrieren. Wahrscheinlich treten dabei 2  $\text{NO}_2$ -Gruppen in die Molekel ein. Die Nitroverbindungen sind intensiv gelb. Besonders die Nitroverbindungen aus Methyl- und Äthylester (Fp 141,5° (aus Methanol) bzw. 129,5–130 °C (aus Äthanol) unter Zers.) sind schön kristallisierte und gut charakterisierte Substanzen. Die Strukturermittlung dieser Verbindungen ist noch nicht abgeschlossen. Wir vermuten aber, daß die Salpetersäure-Einwirkung zu einer Abspaltung von 2 Thioglykolsäure-Resten führt.

Wichtig ist in diesem Zusammenhang noch, daß Nitromethyl- und Nitroäthylester glatt mit primären aromatischen Aminen (geprüft wurden bisher Anilin, p-Toluidin und  $\alpha$ -Naphthylamin) unter Bildung farbiger Verbindungen reagieren, wobei jeweils aus den beiden Estern die gleichen Substanzen erhalten werden. Es ist somit sicher, daß bei dieser Umsetzung die veresterten Thioglykolsäure-Reste abgespalten werden. Die Durchanalyse der Verbindungen spricht dafür, daß in ihnen unter Umständen der Substanztyp eines nitrierten Dithians (II) vorliegt.

Die Untersuchungen werden in verschiedener Richtung fortgesetzt.

Eingeg. am 24. November 1952 [Z 52]

<sup>1)</sup> A. Schöberl, diese Ztschr. 64, 82 [1952].

<sup>2)</sup> A. Schöberl u. F. Krumei, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 371 [1944].

<sup>3)</sup> Größere Mengen dieser Säure stiftete uns freundlicherweise die Fa. E. Merck, Darmstadt.

<sup>4)</sup> In der nicht publizierten Dissertation von E. Möhn, Marburg 1927, ist auch ein Kondensationsprodukt aus Thioglykolsäure und konz. Salzsäure beschrieben. Jedoch hat E. Möhn die Bildung dieser Verbindung in anderer Weise interpretiert. Wir werden auf seine Ergebnisse in der ausführlichen Publikation genauer eingehen.