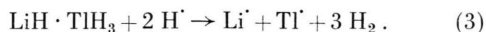


Einmal vom Äther befreit, ist das Lithiumthallanat in Äther praktisch nicht mehr löslich. Mit Wasser und verdünnten Säuren reagiert sowohl die feste Verbindung als auch ihre ätherische Lösung unter kräftiger Wasserstoffentwicklung und Reduktion des Thalliums zu einwertigem Thallium:



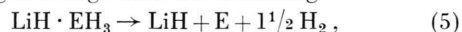
Zum Unterschied von Lithiumindanat reduziert das Lithiumthallanat in ätherischer Lösung Chinon nicht mehr zu Hydrochinon. Es wirkt somit schwächer hydrierend als jenes. Auch mit Jod, Brom und Äthanol sind keine merklichen Reaktionen wahrnehmbar. —

Die Auffindung eines Lithiumthallanats LiTIH_4 ermöglicht nunmehr einen vergleichenden Überblick über die Doppelhydride $\text{LiEH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{EH}_3$ der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$). Alle diese Doppelhydride sind gemäß der Gleichung



durch Umsetzung von überschüssigem, feinstvermahlenem Lithiumhydrid mit den entsprechenden wasser-

freien Halogeniden in ätherischer Lösung darstellbar, wobei als Primärstufen Additionsverbindungen der Formel $\text{LiH} \cdot \text{EX}_3 = \text{LiEX}_3\text{H}$ auftreten. Entsprechend der vom Lithiumboranat ($\text{E} = \text{B}$) zum Lithiumthallanat hin ($\text{E} = \text{Tl}$) abnehmenden Beständigkeit kann die Darstellung der drei ersten Glieder ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$) bei Zimmertemperatur durchgeführt werden, während für die Gewinnung der beiden letzten Glieder ($\text{E} = \text{In}, \text{Tl}$) niedrigere Temperaturen (um -20°C) erforderlich sind. Die thermische Zersetzung der ätherfreien, festen Verbindungen erfolgt nach der Gleichung



wobei die Zersetzungstemperatur zwischen ca. 300°C (LiBH_4) und 0°C (LiTIH_4) variiert. Auch in ätherischer Lösung findet, soweit die Spaltung des Doppelhydrids $\text{LiH} \cdot \text{EH}_3$ in die beiden Hydrid-Komponenten LiH und EH_3 bereits unterhalb der Siedetemperatur des Äthers merklich wird ($\text{E} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$), eine thermische Zersetzung statt, doch zerfällt in diesem Falle die freigesetzte EH_3 -Komponente nicht wie bei (5) in die Elemente, sondern stabilisiert sich zu polymerem, thermisch wesentlich beständigerem $(\text{EH}_3)_x$, das zusammen mit dem gleichzeitig gebildeten LiH aus der Lösung ausfällt.

Über Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums

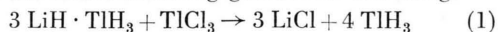
IV. Zur Kenntnis zweier Thalliumhydride der Formel TIH_3 und TIH

VON EGON WIBERG, OTMAR DITTMANN¹, HEINRICH NÖTH² und MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Z. Naturforschg. 12b, 61—62 [1957]; eingegangen am 25. Oktober 1956)

LiTIH_4 und TiCl_3 (Molverhältnis 3 : 1) setzen sich in ätherischer Lösung bei -20°C unter Ausscheidung von LiCl und Bildung einer ätherischen TIH_3 -Lösung um: $3 \text{LiTIH}_4 + \text{TiCl}_3 \rightarrow 3 \text{LiCl} + 4 \text{TIH}_3$. Die Lösung scheidet rasch polymeren, weißen Thallium(III)-wasserstoff $(\text{TIH}_3)_x$ aus, der selbst unterhalb von 0°C sehr unbeständig ist und gleich nach seinem Ausflocken unter Wasserstoffentwicklung in braunen Thallium(I)-wasserstoff $(\text{TIH})_x$ überzugehen beginnt: $\text{TIH}_3 \rightarrow \text{TIH} + \text{H}_2$. Dieser Thallium(I)-wasserstoff $(\text{TIH})_x$, der auch durch Hydrierung einer ätherischen Lösung von TiOCl_2H_5 mit $(\text{BH}_3)_2$ als brauner Niederschlag gefällt werden kann, ist thermisch recht stabil und zerfällt erst oberhalb von 270°C in die Elemente.

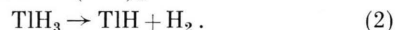
Gibt man in Analogie zur Darstellung von Bor(III)-, Aluminium(III)-, Gallium(III)- und Indium(III)-wasserstoff bei -20°C zu einer ätherischen Lösung von Lithiumthallanat (vgl. vorangehende Mitt. III) im Molverhältnis $\text{LiTIH}_4 : \text{TiCl}_3 = 3 : 1$ eine ätherische Lösung von wasserfreiem Thallium(III)-chlorid, so scheidet sich aus der Reaktionslösung gemäß der Gleichung



rasch und quantitativ Lithiumchlorid neben etwas polymerem Thallium(III)-wasserstoff aus. Zentrifugiert man den Niederschlag rasch ab, so hinterbleibt eine

klare ätherische TIH_3 -Lösung, die bei 0° bis 10°C und geringem Wasserstoff-Überdruck den — wahrscheinlich als monomeres Ätherat $\text{TIH}_3 \cdot n \text{OR}_2$ gelöst — Thallium(III)-wasserstoff innerhalb weniger Min. als festes, weißes, voluminöses Polymerisat $(\text{TIH}_3)_x$ ausscheidet.

Der so ausfallende polymere Thallium(III)-wasserstoff $(\text{TIH}_3)_x$ ist sehr unbeständig und beginnt fast sofort nach seinem Ausflocken unter Abspaltung von 1 Mol Wasserstoff und Bildung von schokoladebraunem Thallium(I)-wasserstoff $(\text{TIH})_x$ zu zerfallen:



Auch durch Anwendung tieferer Temperaturen kann dieser Zerfall nicht merklich gehemmt werden, indem sich auch dann die weißen $(\text{TIH}_3)_x$ -Flocken unter Gasentwicklung bald gelb und dann braun färben. Eine Analyse des Thallium(III)-wasserstoffs ist daher nur im geschlossenen System unmittelbar nach seiner Darstellung möglich.

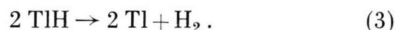
Führt man die Ausscheidung des polymeren Thallium(III)-wasserstoffs aus der ätherischen Lösung bei Zimmertemperatur und ohne Überdruck durch, so geht der Zerfall (2) so rasch vor sich, daß man von vorneherein einen gelb bis braun gefärbten wasserstoffärmeren Niederschlag erhält. Beim Stehenlassen und geringen Erwärmen mit dem Fön ist die Zersetzung (2) nach 1—2 Stdn. vollständig.

Der so aus Thallium(III)-wasserstoff entstehende polymere Thallium(I)-wasserstoff $(\text{TIH})_x$ stellt ein bei Zimmertemperatur unter Feuchtigkeits-Ausschluß stabiles, braunes Pulver dar, das in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (z. B. Äther, Benzol, Toluol, Dioxan, Tetrahydrofuran) unlöslich ist und sich

¹ Vgl. Diplomarbeit O. DITTMANN, München 1955.

² Vgl. Dissertation H. NÖTH, München 1954.

im Vakuum oberhalb von etwa 270° C in die Elemente spaltet:



Die Verbindung fällt auch bei der Umsetzung von Thallium(I)-äthylat mit Diboran in Äther bei -20° C als hellbrauner, beim Auswaschen mit 0° C kaltem, absolutem Äther (bis zur Borfreiheit) dunkelbraun werdender Niederschlag aus, der oberhalb von 150° in Thallium und Wasserstoff zerfällt:

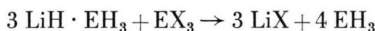


Sie reagiert mit Wasser nur langsam unter Wasserstoffentwicklung, während beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure kräftige Wasserstoffentwicklung zu beobachten ist:



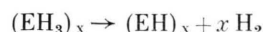
Kocht man Acetonitril mit dem braunen Niederschlag eine halbe Stde. lang am Rückflußkühler, so läßt sich nach Zusatz von konzentrierter Natronlauge Äthylamin verflüchtigen. Thallium(I)-wasserstoff besitzt also hydrierende Wirkung. —

Die Auffindung eines Thallium(III)-wasserstoffs TIH_3 ermöglicht nunmehr einen vergleichenden Überblick über die Wasserstoffverbindungen EH_3 der 3. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{TI}$). Alle diese Hydride sind gemäß der Gleichung

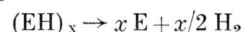


durch Umsetzung der entsprechenden Doppelhydride $\text{LiH} \cdot \text{EH}_3$ mit den entsprechenden wasserfreien Halogeniden EX_3 in ätherischer Lösung darstellbar. Entsprechend der vom Borwasserstoff ($\text{E} = \text{B}$) zum Thalliumwasserstoff ($\text{E} = \text{TI}$) zunehmenden Polymerisationsneigung scheidet sich dabei aus den primär entstehenden EH_3 -Lösungen in der Richtung zum Thalliumwasserstoff hin mit zunehmender Leichtigkeit polymeres $(\text{EH}_3)_x$ aus, so daß beispielsweise ätherische BH_3 -Lösungen noch unbegrenzt haltbar sind, während ätherische TIH_3 -Lösungen sofort nach ihrer Darstellung ausflocken. Die thermische Beständigkeit der polymeren

Wasserstoffverbindungen $(\text{EH}_3)_x$ nimmt vom Borwasserstoff ($x=2$) zum Thalliumwasserstoff ($x=\infty$) ab. Während z. B. der Bor(III)-wasserstoff $(\text{BH}_3)_2$ erst bei elektrischer Durchladung in einem Ozonisator in einen festen, gelben, nichtflüchtigen, polymeren „Bor(I)-wasserstoff“ $(\text{BH})_x$ übergeht, erfolgt der entsprechende Übergang



beim Thallium ($\text{E} = \text{TI}$) spontan schon unterhalb von 0° C mit großer Leichtigkeit. Die Beständigkeit der Wasserstoffverbindungen $(\text{EH})_x$ ist wesentlich größer als die der Hydride $(\text{EH}_3)_x$, doch nimmt auch hier die Zerfallsneigung vom Bor- zum Thalliumwasserstoff hin zu. Während z. B. „Bor(I)-wasserstoff“ $(\text{BH})_x$ erst durch Erhitzen bis auf 800° C vollständig in die Elemente gespalten werden kann, erfolgt der entsprechende Zerfall gemäß



beim Gallium ($\text{E} = \text{Ga}$) bereits oberhalb von 400° C, beim Indium ($\text{E} = \text{In}$) oberhalb von 340° C und beim Thallium ($\text{E} = \text{TI}$) oberhalb von 270° C. Die Zerfallstemperatur ist allerdings keine charakteristische Konstante, sondern hier wie im Falle der Wasserstoffverbindungen $(\text{EH}_3)_x$ bei gegebenem E vom Polymerisationsgrad x in der Weise abhängig, daß die Hydride mit abnehmendem Wert von x instabiler werden. So zerfallen etwa die monomeren Verbindungen GaH_3 , InH_3 und TIH_3 , wie sie bei der thermischen Spaltung von festem $\text{LiH} \cdot \text{GaH}_3$, $\text{LiH} \cdot \text{InH}_3$ und $\text{LiH} \cdot \text{TIH}_3$ primär frei werden, zum Unterschied von ihren polymeren Formen $(\text{GaH}_3)_x$, $(\text{InH}_3)_x$ und $(\text{TIH}_3)_x$ augenblicklich in ihre Elemente. Ebenso zersetzt sich der durch Fällung von Thallium(I)-äthylat mit Diboran aus ätherischer Lösung gewonnene TIH -Niederschlag zum Unterschied von dem durch thermische Zersetzung von polymerem $(\text{TIH}_3)_x$ gewonnenen, höhermolekularen und stabileren $(\text{TIH})_x$ (Zerfallsbeginn: 270° C) bereits oberhalb von 150° C. Die Polymerisation von EH und EH_3 zu $(\text{EH})_x$ bzw. $(\text{EH}_3)_x$ (Molekülverknüpfung über Wasserstoffbrücken) ist hiernach mit einer erheblichen Energieabgabe verknüpft.

Über Wasserstoff-Verbindungen des Thalliums

V. Zur Kenntnis eines Thallium(I)-boranats TIBH_4 und Thallium(I)-alanats TIAIH_4

VON EGON WIBERG, OTMAR DITTMANN¹, HEINRICH NÖTH² und MAX SCHMIDT

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Z. Naturforschg. 12 b, 62—63 [1957]; eingegangen am 25. Oktober 1956)

Thallium(I)-äthylat setzt sich mit Lithiumboranat in ätherischer Lösung bei Zimmertemperatur gemäß $\text{TIOR} + \text{LiBH}_4 \rightarrow \text{TIBH}_4 + \text{LiOR}$ unter Bildung eines Thallium(I)-boranats $\text{TIBH}_4 = \text{TIH} \cdot \text{BH}_3$ um, das sich oberhalb von 40° C in Thallium(I)-wasserstoff TIH ($\xrightarrow{150^\circ \text{C}}$ $\text{TI} + 1/2 \text{ H}_2$) und Borwasserstoff zu spalten beginnt. Wesentlich unbeständiger ist das aus

Thallium(I)-perchlorat und Lithiumalanat in ätherischer Lösung bei -100° C gemäß $\text{TiClO}_4 + \text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{TIAIH}_4 + \text{LiClO}_4$ gewinnbare homologe Thallium(I)-alanat $\text{TIAIH}_4 = \text{TIH} \cdot \text{AlH}_3$, das bereits oberhalb von -80° C unter Wasserstoffentwicklung und Thalliumabscheidung zerfällt.

Die Auffindung eines Thallium(I)-hydrids TIH (s. vorangehende Mitt. IV) legte den Gedanken nahe, nach Doppelhydriden dieser Wasserstoffverbindung mit Bor- und Aluminiumwasserstoff zu suchen, nachdem auch andere einwertige Hydride wie LiH oder AgH entsprechende Boranate ($\text{LiBH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{BH}_3$; $\text{AgBH}_4 = \text{AgH} \cdot \text{BH}_3$) bzw. Alanate ($\text{LiAlH}_4 = \text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$; $\text{AgAlH}_4 = \text{AgH} \cdot \text{AlH}_3$) zu bilden imstande sind. In der Tat gelang es denn auch, die vermutete Existenz eines Thallium(I)-boranats $\text{TIBH}_4 = \text{TIH} \cdot \text{BH}_3$ und Thallium(I)-alanats $\text{TIAIH}_4 = \text{TIH} \cdot \text{AlH}_3$ experimentell zu bestätigen.

¹ Diplomarbeit O. DITTMANN, München 1955.

² Dissertation H. NÖTH, München 1954.