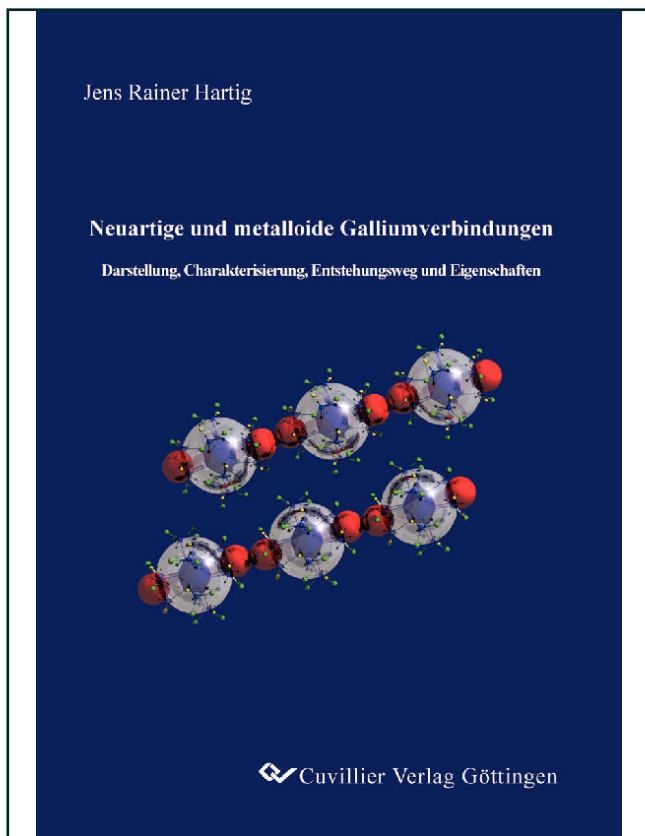




Jens Hartig (Autor)

Neuartige und metalloide Galliumverbindungen

Darstellung, Charakterisierung, Entstehungsweg und
Eigenschaften



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1844>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

A. Einleitung und Aufgabenstellung

I. Allgemeine Einleitung

Here's metal more attractive.

Hamlet, III, 2

Eine der Hauptwurzeln der modernen Chemie liegt (neben der Farben- und Arzneimittelherstellung) in der Metallurgie, deren Entwicklung seit Anbeginn der frühesten Zivilisationen die Menschheit begleitet.^[1] Schon früh stellten empirische Erkenntnisse zu Metallen, deren Eigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten einen wichtigen Erfahrungsschatz dar, da dieses Wissen die Bearbeitung und Verwendung unter anderem als Werkzeuge, Waffen oder Schmuck erlaubte. Der Wert mancher Metalle spiegelt sich auch in der frühen Verwendung als Zahlungsmittel wider. Die Herausforderungen, die die Förderung und Reinigung von meist nicht gediegen vorkommenden Metallerzen stellten, führten zu ersten systematischen Techniken der Purifikation; die verschiedenen Eigenschaften der metallischen Materialien führten zur Untersuchung des Verhaltens in Legierungen und bei unterschiedlichen Verarbeitungstemperaturen und -drücken. So ist es wenig erstaunlich, dass es vor allem Metalle waren, die von den Menschen erstmalig als Bausteine der Materie, als erste chemische Elemente wahrgenommen wurden: Neben Kohlenstoff und Schwefel kannte man lediglich Eisen, Kupfer, Silber, Zinn, Zink, Gold, Quecksilber und Blei. Die Suche nach immer neuen Materialien und deren Abbau trieben die technische Entwicklung voran, die entstehende Alchemie^[2] suchte schließlich, wenn auch durch esoterische Modelle behindert, nach der gezielten Veränderung von Metalleigenschaften.^[3, 4]

So finden sich dann auch die Grundlagen der Entwicklung der modernen Ingenieurwissenschaft und der Chemie im Bergbau und Hüttenwesen. Zu Beginn der Renaissance konnte etwa durch Werke wie „*De re metallica libri XII*“ von G. Agricola^[5] im Jahr 1556 das systematische Experimentieren in der Metallverarbeitung zu dem Hauptwerkzeug der präzisen Naturbetrachtung erhoben werden. Hier wurden auch erste Nachweisreaktionen und Materialprüfungen basierend auf methodischer Analytik etabliert.

Im Rahmen immer umfangreicherer Arbeit mit chemischen Methoden konnten vor allem im 19. Jahrhundert eine Vielzahl neuer Elemente entdeckt werden, im wesentlichen Metalle. Deren ähnliche Eigenschaften und Zusammenhänge mit dem inzwischen verstandenen Atombau führten zur Einführung des periodischen Systems der Elemente, in dem 80% der Elemente metallische Eigenschaften besitzen. Intensive wissenschaftliche Auseinander-

setzung mit den Metallen förderte das Verständnis ihrer physikalischen Besonderheiten, die auf der speziellen Bindung zwischen ihren Atomen beruhen. So konnten nach und nach das duktile Verhalten, die gute Wärmeleitung, der metallische Glanz, die Magnetisierbarkeit und das immer wichtiger werdende elektrische Verhalten der Metalle aufgrund ihrer besonderen elektronischen Situation verstanden werden. Schließlich konnte dann auch von H. Kamerlingh Onnes 1911 an dem Metall Quecksilber zum ersten Mal Supraleitung beobachtet werden.^[6] Demnach begleiten Metalle die Menschheit in ihrem Naturverständnis und in der Prägung ihrer Lebensumstände von frühester Zeit bis heute. Vereinfacht könnte man die Entwicklungsgeschichte wie folgt formulieren: Aus der Kupfersteinzeit über die Bronze- und Eisenzeit in ein Stahlzeitalter und schließlich die heutige Silicium-Halbleiterära.

Trotz der immer weiter fortschreitenden Entwicklung der Wissenschaft und des immer stärker wachsenden Kenntnisstands im experimentellen und theoretischen Bereich bleiben doch grundlegende Fragen unbeantwortet: Was passiert genau bei der Entstehung von Metallen etwa aus Schmelzen oder Lösungen? Wie verhält sich ein Metall vom Übergang von wenigen Atomen zu ausgedehnten Festkörpern? Wo beginnen metallische Eigenschaften? Dazu wurden in den letzten Jahrzehnten Systeme mit Dimensionen etwa im Nanometerbereich verstärkt untersucht. Dabei spielen besonders Metall-Cluster* eine wichtige Rolle, die intensiv zunächst in Gasphasenexperimenten^[7] und zunehmend auch in kondensierter Phase studiert werden können. Wichtig sind diese Systeme einerseits als Bindeglied zwischen Metallatomen und Festkörper, auch spielen ihre extremen Oberfläche-Volumen-Verhältnisse wichtige Rollen etwa für heterogene Katalyse an Metalloberflächen.^[8]

Außerdem besteht für elektronische Anwendungen Bedarf an kleinen metallischen Einheiten, die sich aufgrund ihrer Dimensionen durch einen Quantengrößeneffekt auszeichnen.^[9]

Dies alles zeigt die Bedeutung solcher Systeme im Übergangsbereich zwischen molekularen Einheiten und ausgedehnten metallischen Festkörpern. Dabei richtet sich ein großes Forschungsinteresse auf mehrere Bereiche: Die Herstellung neuer nanoskaliger Metalleinheiten, deren Charakterisierung, die Erforschung ihrer physikalischen Besonderheiten und dem Verständnis ihrer Eigenschaften und ihres Bildungsweges.

* Zu den verschiedenen Definitionen dieses Begriffs: siehe Abschnitt „*Metalloide Cluster*“

II. Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war aus den oben genannten Gründen einerseits die Synthese und Charakterisierung neuer definierter Clustersysteme mit Zentren aus Metallatomen. Zum anderen galt es, zum Verständnis der Bildung und der Eigenschaften von derartigen kristallinen nanoskaligen Metalleinheiten mit einer Hülle aus organischen Resten beizutragen. Hierbei standen Verbindungen des Elements Gallium im Vordergrund der Betrachtungen. Zu diesem Zweck sollten neben chemischen Methoden auch Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften und quantenchemische Berechnungen durchgeführt werden, da sich die hier betrachteten Systeme nicht bestimmten klassischen Bereichen der Chemie zuteilen lassen, sondern aufgrund ihres Charakters eine trans-disziplinäre Forschungstätigkeit erfordern.

Die Gründe für die Wahl des Elements Gallium, die allgemeinen Synthesekonzepte und die bisher bekannten Erkenntnisse zu „metalloiden“ Clusterspezies sollen in den folgenden Abschnitten erläutert werden.

III. **Gallium und seine Bedeutung in der Chemie**

„Gallia est omnis divisa in partes tres.“

Beginn des Gallischen Krieges

C. Julius Caesar

Das schwerere Homologe des Aluminiums wurde bereits von den Begründern des Periodensystems vorhergesagt.^[10, 11] Entdeckt wurde das Eka-Aluminium schließlich 1875 als Beimengung einer Zinkblende zunächst spektroskopisch und dann auch in Reinform isoliert mittels elektrolytischer Abscheidung aus einer Galliumsulfatlösung.^[12] Seinem französischen Entdecker zu Ehren, Lecoq de Boisbaudran, trägt es heute den Namen Gallium (lat. Gallia = Frankreich).*

Die späte Entdeckung und der zunächst relativ geringe Stellenwert von Gallium im industriellen und wissenschaftlichen Bereich sind auf das Vorkommen von Gallium zurückzuführen. So findet es sich stets vergesellschaftet mit anderen Elementen wie Zink, Germanium oder Aluminium in der Natur.^[13, 14] Erst die technische Gewinnung von Gallium aus Kupferschiefer und dann aus Bauxit-Erzen^[15] führte zum ersten Einsatz von Gallium in Spezialanwendungen, etwa als ungiftige Thermometerfüllung geeignet für einen hohen Temperaturbereich (Gallium ist zwischen ca. 30 und 2400 °C flüssig). Chemisch wurde das Verhalten des Galliums gemeinhin dem seiner leichteren Homologe Bor und Aluminium gleichgesetzt, was zwar in weiten Teilen richtig sein mag, aber den besonderen Eigenschaften des Galliums und seiner Verbindungen nicht gerecht wird. So zeichnet sich das Gallium besonders durch seine Festkörperstrukturen aus: Von Gallium sind bisher sieben Elementmodifikationen bekannt (siehe Anhang, Seite 177), beim Erstarren beobachtet man häufig unterkühlte Schmelzen und ein Ausdehnen beim Phasenübergang flüssig-fest (Dichteanomalie wie etwa bei Wasser oder Bismut). Interessant wurde das Gallium dennoch erst mit der Entdeckung des besonderen Verhaltens von Gruppe-13/15-Verbindungen, z.B. GaN, GaP und GaAs nach den Arbeiten von Welker im Jahr 1952.^[16] Darin konnte gezeigt werden, dass diese Verbindungen im Festkörper Halbleitereigenschaften aufweisen, die sich im Vergleich zu klassischen Halbleitern wie Silicium besser anpassen lassen. Daraus entwickelte sich ein reges Forschungsinteresse an der Chemie des Galliums, unter anderem wurden Gasphasen-Vorläufermoleküle für die Abscheidung von GaE (E = N, P, As) auf Oberflächen immer wichtiger (vor allem durch die chemische Gasphasenabscheidung oder

* Eine andere Vermutung ist, dass Gallium auf den gallischen Hahn (lat. Gallus), also „Le Coq“ anspielen könnte.

chemical vapor deposition = CVD). Diese Forschung trug auch zur Entwicklung der ersten blauen LEDs und erlaubte somit auch die Konstruktion relativ lichtstarker weißer Leuchtdioden. Dies könnte sogar zu Laseranwendungen von GaN für den UV-Bereich führen.^[17]

Jedoch fanden sich bis vor kurzem lediglich Verbindungen in der stabilsten, dreiwertigen Oxidationsstufe des Metalls. Wenn auch frühe Vermutungen nahe legten, dass die Oxidationsstufe +I wie für das Indium auch erreichbar sein sollte,^[13] wurde der Zugang zu niedervalenten, insbesondere einwertigen Verbindungen der leichteren Triel-Elemente erst vor wenigen Jahren eröffnet.

Inzwischen stehen zur Synthese derartiger subvalenter Verbindungen mehrere Verfahren zur Verfügung: Neben der reduktiven Enthaloxygenierung von Trihalogeniden ist auch eine Direktsynthese von Monohalogenid nach einer von Schnöckel et al. entwickelten Technik möglich. Diese häufig auch als „Kokondensationsmethode“ bezeichnete Technik wird im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt werden. Das Synthesepotential der hiermit gewonnenen Verbindungen zeigte sich unter anderem nach der Isolierung der monovalenten Spezies $\text{GaCp}^{[18]}$ und $\text{GaCp}^{*[19]}$ (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) im Jahre 1992 und 1997, die inzwischen auch als Ligand in der Nebengruppenchemie Verwendung finden. Neueste Untersuchungen zeigen sogar, dass das Ga^+ -Ion selbst als Ligand in Frage kommt.^[20]

Doch vor allem eröffnete dieser Zugang zu monovalenten Galliumverbindungen eine komplett neue und faszinierende Chemie des Galliums, in der entweder Einfach- bzw. Mehrfachbindungen zwischen Metallatomen^[21] oder aber polyedrische Gerüste ausgebildet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Fokus auf der Synthese und dem Verständnis eben dieser Spezies liegen.

Notiz:

*Die organischen Reste, die einen Metallcluster sterisch und teilweise elektronisch abschirmen werden im Folgenden teilweise als „**Liganden**“ bezeichnet. Dies geschieht in Ausweitung der ursprünglichen Definition aus der Komplexchemie, in der Liganden stets ein zentrales Metallatom koordinieren müssen. Da in den hier beschriebenen Cluster-Spezies phänomenologisch die Koordination eines Kerns aus Metallatomen vorliegt, wird bisweilen die organische Hülle auch als aus Liganden bestehend bezeichnet.*

*Des Weiteren soll darauf hingewiesen werden, dass der auftretende Begriff von „**nackten**“ **Metallatomen** lediglich als technischer Terminus angesehen werden soll, der solche Metalle beschreibt, die innerhalb eines Clusters keine Wechselwirkungen zu organischen Resten eingehen. Es handelt sich nicht um vollständig isolierte Atome, da sie natürlich Metall-Metall-Kontakte aufweisen.*

IV. Zugang zu Subhalogeniden des Galliums mittels Hochtemperatursynthese

1. Grundlagen

Die Triele zeigen in ihren Verbindungen mit Halogenen eine große Variationsbreite an Strukturen und Bindungsarten. Die salzartigen Halogenide der schweren Homologen, wie etwa Thallium(I)halogenide sind gemeinhin geläufig, das leichteste Element der Gruppe, Bor, zeigt in seinen Subhalogeniden eine Chemie mit ungewöhnlichen Element-Element-Bindungen. Solche molekularen Strukturen sind schon seit längerem bekannt,^[22] erlauben aber noch immer neue Erkenntnisse über elektronische Einflüsse auf die Bindungssituation.^[23]

Für die schwereren Homologen waren derartige molekulare Verbindungen zunächst nicht nachgewiesen. Zwar kann Ga_2X_4 durch Komproportionierung von Ga und GaX_3 hergestellt werden,^[24] im Festkörper liegt allerdings eine ionische Struktur vor $[\text{Ga}^+(\text{GaX}_4)^-]$.

Der synthetische Zugang zu molekularen Halogeniden des Aluminiums und des Galliums entwickelte sich erst mit Hilfe von Erkenntnissen aus der Matrixisolationsspektroskopie. Neben der bereits angesprochenen Reduktion von dreiwertigen Galliumverbindungen ist auch ein direkter Zugang zu Monohalogeniden der Metalle der 13. Gruppe thermodynamisch erlaubt.

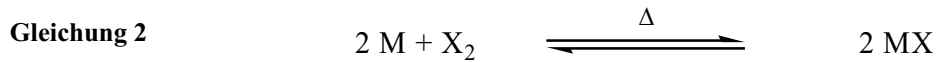
Dies konnte bereits 1948 durch W. Klemm gezeigt werden,^[25] dem die Synthese von molekularem AlCl aus den Elementen gelang. Dafür nutzte er hohe Temperaturen und niedrige Drücke, die die Bildung von subvalenten Spezies in der Gasphase entropisch begünstigen. Später konnten diese Spezies auch durch Spektroskopie in festen Edelgasmatrices umfassend charakterisiert werden.^[26, 27]

Allgemein lassen sich derartige gasförmige Verbindungen auf verschiedenen Wegen jeweils bei geeigneten Temperaturen (ca. $> 800\text{ °C}$) und Druckbedingungen (ca. $< 10^{-2}$ mbar) herstellen:

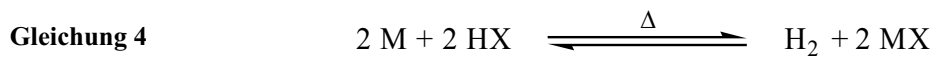
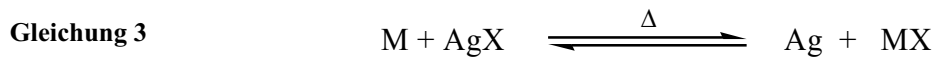
- Komproportionierung von Metall und Trihalogenid



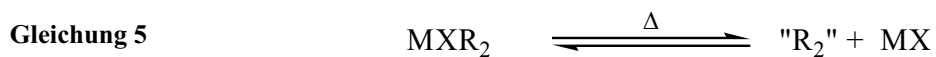
- Reaktion der Elemente miteinander



- Reaktion des Metalls mit einer anderen Halogenquelle (Beispiele)



- Zersetzung eines Precursormoleküls



Problematisch ist die Einstellung des geeigneten Reaktionsdruckes bei mehreren festen oder flüssigen Edukten, da sich deren temperaturabhängiger Dampfdruck zusätzlich zum Druck der gebildeten Spezies auf die Lage des Gleichgewichts auswirkt, das bei Normalbedingungen für die endothermen Reaktionen auf der linken Seite liegt. Durch den Einsatz einer gasförmigen Komponente, wie in Gleichung 4 beschrieben, die gezielt zudosiert werden kann, lässt sich dieses Problem auf elegante Weise lösen. Auf diese Weise lässt sich ein nahezu vollständiger Umsatz zum Metallmonohalogenid erreichen. Allerdings kann mit der erhaltenen Gasphasenspezies selbst nur sehr begrenzt Chemie betrieben werden, da diese nicht stabil bei Normalbedingungen sind.

Für einen weiteren Einsatz dieser Spezies erwies es sich als möglich, die Gasphasenteilchen dadurch zu stabilisieren, dass Lewis-Basen deren Elektronenmangel am Metallzentrum ausgleichen. So kann durch gleichzeitige Kondensation der Hochtemperaturteilchen mit einem Donor und Lösungsmittel bei $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ eine metastabile Lösung von Aluminium- und Galliummonohalogeniden erhalten werden. Zu diesem Zweck haben sich als Lösungsmittel aromatische Systeme wie Toluol oder Paraxylol bewährt, deren π -Elektronensystem bereits stabilisierend auf subvalente Metallspezies wirkt^[28] und denen ein Anteil von 10-40% einer Lewisbase zugesetzt wird.

Dabei ist die Auswahl des Lösungsmittelsystems nicht beliebig: Lösungsmittel und Donorkomponente sollten ähnliche Siedepunkte aufweisen, keine Entmischung zeigen und eine ausreichende thermische Stabilität aufweisen. Für die Lewisbasen muss weiterhin gelten, dass gebildete Metalladdukte nicht zu stark gebunden sein dürfen und keine Zersetzung auftreten darf. Als geeignet erwiesen sich unter anderem THF, Diethylether, tertiäre Amine und Phosphane.^[29-31]

Diese Lösungsmittelsysteme bilden während der Abscheidung bei 77K eine feste Matrix, in der die Metallmonohalogenidmoleküle eingebunden werden. Beim vorsichtigen Erwärmen auf die Siedetemperatur von festem CO₂ kann so die zunächst feste Mischung in eine Lösung von Monohalogenidspezies im System Donor/Lösungsmittel überführt werden. Dabei können bei Ansätzen von bis zu 40 mmol Ausbeuten (bezogen auf die Menge des eingesetzten HX-Gases) von bis zu 99% z.B. der Spezies GaBr erhalten werden. (Der Gehalt der Lösungen kann durch simple titrimetrische Bestimmungen aufgeklärt werden.)^[32]

Nach einer kurzen Erläuterung des apparativen Aufbaus soll das Synthesepotential solcher Lösungen erläutert werden.