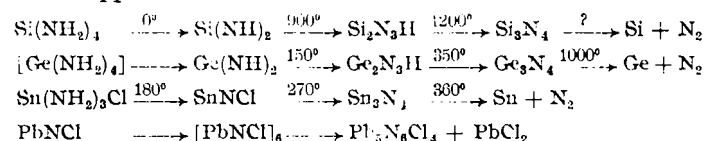


entsprechen der Formel  $\text{Na}_4\text{Ge}_3\text{S}_7$ ; sie zersetzen sich an der Luft bald, indem sich zunächst die Oberfläche mit einer dünnen gelben Schwefelschicht bedeckt. Setzt man eine wäßrige Lösung der Alkalisulfogermanate mit Silbernitrat um, so erhält man ein Silbersulfogermanat der Formel  $\text{Ag}_3\text{GeS}_3$ , die mit der Zusammensetzung des natürlichen Argyrodits übereinstimmt. Ihr Zustandekommen beruht darauf, daß das Pyrosulfogermanat in wäßriger Lösung sich in einem Gleichgewicht mit dem Orthosulfogermanat befindet. Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei manchen Sauerstoffsäuren, die zu einer Kondensation unter Bildung von Isopolysäuren neigen.

Während die Sulfosalze die Verwandtschaft zum Zinn deutlich offenbaren, treten die Beziehungen zum Silicium wiederum dank der Fähigkeit zur Bildung von Heteropolysäuren zutage. Bei der Umsetzung von Molybdat- oder Wolframatlösungen mit Alkaligermanat entstehen Heteropolysäuren vom Typus  $\text{H}_3[\text{GeO}_3(\text{MoO}_3)_2] \cdot 28 \text{H}_2\text{O}$ , die sowohl als freie Säuren als auch in Form ihrer 8-basischen Guanidinsalze dargestellt werden konnten<sup>14)</sup>.

Von den Stickstoffverbindungen des Germaniums ist zu bemerken, daß sie stufenweise aus dem primären Produkt der Ammonolyse des Tetrachlorids, dem Imid  $\text{Ge}(\text{NH})_2$ , erhalten werden können. Dieses bildet sich nach der Gleichung  $\text{GeCl}_4 + 6 \text{NH}_3 \rightarrow \text{Ge}(\text{NH})_2 + 4 \text{NH}_4\text{Cl}$  bei der Umsetzung zwischen Tetrachlorid und flüssigem Ammoniak. Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit flüssigem Ammoniak läßt es sich von dem Ammoniumchlorid reinigen. Das Imid ist ungemein wasserempfindlich und wird daher schon an der Luft unter Abgabe von Ammoniak zu Germaniumdioxid umgesetzt. In Stickstoffatmosphäre auf etwa  $150^\circ$  erhitzt, geht es unter Ammoniakabgabe in das Germanium  $\text{Ge}_3\text{N}_3\text{H}$  über. Dieses wiederum zersetzt sich oberhalb  $300^\circ$  unter Bildung des Nitrides  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ , welches bei  $1000^\circ$  in elementares Germanium und Stickstoff dissoziiert. Auf diese Weise läßt sich das Germanium in indifferenten Atmosphäre in besonders reiner Form als Metall darstellen.

Entsprechend dem positiven Charakter entsteht als Ammonolysenprodukt beim Zinn zunächst das Amidochlorid  $\text{Sn}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}$ , beim Blei das Nitrilchlorid  $\text{PbNCl}$ <sup>17)</sup>. Die nachstehende Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die Verhältnisse bei den Stickstoffverbindungen der Elemente der IV. Gruppe:



Besonders interessant ist beim Blei die Bildung des außerordentlich explosiblen, ringförmig gebauten Körpers der Formel  $\text{Pb}_3\text{N}_3\text{Cl}_4$ .

<sup>17)</sup> R. Schwarz u. A. Jeuniaux, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1443, 1662 [1932].

## Über die salzartigen Verbindungen des Indiums\*)

Von Doz. Dr. ROBERT JUZA, Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Im folgenden werden die Eigenschaften der salzartigen Verbindungen des Indiums besprochen, soweit sie sich von etwas allgemeineren Gesichtspunkten aus behandeln lassen.

1. Zunächst seien die dreiwertigen Verbindungen des Indiums, und zwar die **Trihalogenide** erwähnt. Die Herstellung dieser Verbindungen und ihre Untersuchung geht bis auf die Entdecker des Indiums, F. Reich und Th. Richter<sup>1)</sup>, zurück. Die Trihalogenide sind in der Folge vielfach untersucht worden; neuere Untersuchungen von W. Klemm und Mitarbeitern haben schließlich eine ausführliche Kenntnis dieser Verbindungen vermittelt.

Die Eigenschaften der Trihalogenide des Indiums lassen eine gewisse Sonderstellung der Indiumverbindungen gegenüber den entsprechenden Verbindungen des Galliums und Thalliums erkennen. Die Abb. 1 zeigt einige Eigenschaften der dreiwertigen Ionen, die mit den Eigenschaften der Verbindungen in unmittelbarem Zusammenhang stehen. Bezüglich der Ionenradien (Kurve  $\text{JR}_{\text{Me}^{\text{III}}}$ ) ist darauf hinzuweisen, daß

<sup>1)</sup> Nach einem Vortrag auf der Tagung „Seltene Elemente“ der Arbeitsgruppe für anorganische Chemie des VJCh in Prag am 15. Mai 1941.

<sup>2)</sup> J. prakt. Chem. **90**, 174 [1863].

Was die Hydride betrifft, so besteht zwischen Germanium und Silicium weitgehende Übereinstimmung. Das Zinn scheint entsprechend seinem metallischen Charakter zur Bildung höherer und ungesättigter Hydride nicht befähigt. L. M. Dennis zweifelt nicht daran, daß außer den von ihm beschriebenen drei Hydriden  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  und  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  auch noch höhere Homologe existieren. Sie scheinen aber bei der üblichen Bildung aus  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  nur in minimaler Menge zu entstehen. Noch nicht untersucht ist der Chemismus der Bildung der Germane, der ähnlich kompliziert sein dürfte wie der von mir beschriebene Vorgang bei der Entstehung der Silane aus  $\text{Mg}_2\text{Si}$ . Hierauf weist die Tatsache hin, daß die gesättigten Germane über das ungesättigte  $(\text{GeH}_2)_x$  sowohl durch Reaktion mit Säure als auch durch Verrückung entstehen können. In ganz analoger Weise vollzieht sich auch aus  $(\text{SiH}_2)_x$  die Bildung der ganzen Reihe der gesättigten Silane.

Zum Schluß mögen noch einige organische Verbindungen Erwähnung finden, die zu einer Gegenüberstellung der Elemente der IV. Gruppe besonders geeignet sind. Zunächst existieren bei allen Elementen vom Kohlenstoff bis Blei optisch aktive Verbindungen. Beim Germanium wurde als asymmetrisches Molekül das Phenyläthylpropylgermaniumbromid dargestellt und das Racemat in seine optisch aktiven Komponenten zerlegt.

Unterschiedlich ist das Verhalten der Elemente in einer ungesättigten Verbindung vom Typus  $\text{El}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Sie existiert nur beim Germanium in Form einer definierten Verbindung von hexamerer Molekülgröße. Beim Kohlenstoff ist sie unbekannt, beim Silicium<sup>28)</sup> ist der Polymerisationsgrad zwischen 6 und 50 schwankend, beim Zinn<sup>29)</sup> tritt sofortiger Zerfall im Sinne einer Disproportionierung zu elementarem Zinn und  $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  ein.

Was endlich die radikalartigen Verbindungen anlangt, so fallen Silicium und Germanium aus der Reihe. Denn im Gegensatz zu Hexaaryl-äthan, -stannan<sup>30)</sup> und -plumban<sup>31)</sup> dissoziieren Hexaphenyldisilan<sup>32)</sup> und Hexaphenyldigerman in Lösung nicht im Sinne des Gomberg'schen Phänomens.

Abschließend kann man sagen, daß das Verhalten des Germaniums seiner Stellung im Periodischen System entsprechend bald an die Chemie des Siliciums, bald an die des Zinns erinnert. Im ganzen gesehen, ist es dem Silicium ähnlicher als dem Zinn. Aber es entwickelt auch eine ganze Anzahl individueller Eigenschaften, die es in charakteristischer Weise vom Silicium absetzen. Und so erscheint denn die Chemie des Germaniums keineswegs, wie oberflächliche Beurteiler wohl gelegentlich meinen, als ein Abklatsch der Siliciumchemie. Sie birgt vielmehr trotz selbstverständlicher Analogien eine Fülle interessanter Sonderheiten.

Eingeg. 7. Juni 1941. [A. 66.]

<sup>28)</sup> Kipping, Murray u. Maltby, J. chem. Soc. [London] **1929**, 1180.

<sup>29)</sup> R. Schwarz u. W. Reinhardt, Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1743 [1932].

<sup>30)</sup> E. Krause u. R. Becker, ebenda **53**, 173 [1920]; E. Krause u. E. Pohland, ebenda **57**, 532 [1924].

<sup>31)</sup> E. Krause, ebenda **52**, 2165 [1919]; **54**, 2060 [1921]; **55**, 888 [1922].

<sup>32)</sup> W. Schlenk u. J. Renning, ebenda **44**, 1178 [1911].

das  $\text{Ga}^{\text{III}}$ -Ion nur wenig größer als das  $\text{Al}^{\text{III}}$ -Ion ist, daß hingegen das  $\text{In}^{\text{III}}$ -Ion, verglichen mit seinen Nachbarn, verhältnismäßig groß ist. Ferner sind die Ionisierungsenergien in der Abb. eingetragen (Kurve  $\text{JE}_{\text{Me}^{\text{III}}}$ ); die Ionisierungsenergie des Indiums ist verhältnismäßig klein (in der Abb. sind steigende Ionisierungsenergien von oben nach unten aufgetragen). Schließlich ist der Elektronenaufbau der Ionen in Abb. 1 durch die Elektronenverteilungszahlen angedeutet. Das  $\text{In}^{\text{III}}$ -Ion hat demnach, verglichen mit den ähnlich gebauten Nachbarionen  $\text{Ga}^{\text{III}}$  und  $\text{Tl}^{\text{III}}$ , einen großen Ionenradius und eine kleine Ionisierungsspannung. Man wird also erwarten, daß das Indium im Vergleich zu Gallium und Thallium unedel ist und daß der ionogene Charakter der Bindung bei den dreiwertigen Indiumverbindungen deutlicher ausgeprägt ist als bei den Nachbarverbindungen.

Der verhältnismäßig unedle Charakter des Indiums macht sich im Gang der Bildungswärmen der Trihalogenide<sup>2)</sup> bemerkbar, wie die Kurve  $\text{BW}_{\text{Me}^{\text{III}}}$  der Abb. 1 zeigt. Der niedrige Wert der Ionisierungsenergie, die ja mit negativem

<sup>2)</sup> W. Klemm u. J. Bräutigam, Z. anorg. allg. Chem. **163**, 225 [1927].

Vorzeichen in die Bildungswärme eingeht, bedingt eine Erhöhung der Bildungswärme des Indiumchlorids<sup>2)</sup>).

Abb. 2 zeigt die Schmelz- und Siedepunkte<sup>3)</sup>. Die Sonderstellung des Indiums ist auch hier deutlich zu erkennen:

die Schmelz- und Siedepunkte der Indiumverbindungen liegen wesentlich höher als die der benachbarten vergleichbaren Verbindungen. Auch ist der Gang der Schmelz- und Siedepunkte vom Fluorid zum Jodid ein anderer; man stellt bei den Indiumverbindungen das für ionogene Verbindungen mit Koordinationsgitter charakteristische Absinken der Schmelzpunkte mit steigendem Anionenradius fest. Die bei tiefen Temperaturen schmelzenden und siedenden Verbindungen sind im Sinne der Kosselschen Vorstellungen als „umhüllte“ Verbindungen zu bezeichnen. Es sind Verbindungen, die im festen Zustand und in der Schmelze aus Molekülen aufgebaut sind. Diese Umhüllung, deren Ausbildung durch kleinen Kationenradius, großen Anionenradius und starke Polarisierungseffekte begünstigt wird, tritt unter den Indiumverbindungen nur bei dem Jodid auf.

In Abb. 3 sind in der von W. Biltz eingeführten Art der Darstellung die Molekularvolumina der Trihalogenide gegen die Molekularvolumina der Kaliumhalogenide aufgetragen<sup>4)</sup>. Der Verlauf der Molekularvolumina ge-

stattet einen Einblick in den Aufbau dieser Verbindungen: In Abweichung von dem linearen Verlauf zeigt das  $\text{InJ}_3$  ein großes Molekularvolumen, ebenso wie  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlJ}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$  und  $\text{GaJ}_3$ . Für diese Verbindungen ist, in Übereinstimmung mit dem vorstehend besprochenen Verhalten beim Schmelzen, der Aufbau der festen Phase aus Molekülen anzunehmen, während für die anderen, engerumigeren Verbindungen ein ionogenes Koordinationsgitter anzunehmen ist. Als röntgenographischer Beitrag ist in Übereinstimmung mit dem Vorstehenden das Koordinationsgitter des  $\text{AlF}_3$  anzuführen<sup>5)</sup>.

In diesem Zusammenhang sind auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Indiumtrihalogenidschmelzen anzuführen<sup>6)</sup>. Die drei Schmelzen leiten den elektrischen Strom gut,  $\text{InCl}_3$  am besten,  $\text{InJ}_3$  am schlechtesten. Daraus ist zu schließen, daß die Schmelzen zu einem wesentlichen Prozentsatz aus Ionen bestehen. Im Gegensatz dazu sind die Schmelzen der entsprechenden Aluminium-, Gallium- und Thalliumverbindungen Nichtleiter, also Molekülschmelzen. Eine Besonderheit ist bei der  $\text{InCl}_3$ -Schmelze festgestellt worden: ihre elektrische Leitfähigkeit hat einen negativen Temperaturkoeffizienten. Diese Erscheinung ist nach W. Klemm auf eine mit der Temperatur stark zunehmende Assoziation der Ionen in der Schmelze zu Molekülen zurückzuführen. Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient der  $\text{InCl}_3$ -Schmelze ist besonders groß<sup>7)</sup> und deutet gleichfalls auf eine Vermehrung des undissoziierten Anteils mit steigender Temperatur hin. Diese Erscheinung erinnert an das Verhalten des Aluminiumchlorids, das im festen Zustand noch Ionengitter ist, in der Schmelze aber bereits aus Molekülen besteht<sup>8)</sup>. Der Übergang in die Molekülschmelze findet aber beim Indiumchlorid erst bei höherer Temperatur statt.

2. Als nächste Gruppe von Verbindungen seien die **Chalkogenide**, die Verbindungen mit den Nichtmetallen der sechsten Gruppe, besprochen. Die Untersuchung dieser Verbindungen ist schon von Reich u. Richter<sup>9)</sup> und von Cl. Winkler<sup>10)</sup> in Angriff genommen worden. Es sind ferner Arbeiten von A. Thiel<sup>11, 12)</sup> und als neueste Veröffentlichung eine Arbeit von W. Klemm u. H. U. v. Vogel<sup>13)</sup> zu nennen. Während die Trihalogenide farblos sind, haben die Chalkogenverbindungen zum Teil tiefe Farben; die vier Verbindungen sind gelblich, gelb, schwarz und schwarz. Das weist darauf hin, daß bei diesen Verbindungen der ionogene Charakter nicht mehr so ausgeprägt ist.

J. A. A. Ketelaar, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A **85**, 119 [1933]. Bei der röntgenographischen Untersuchung des  $\text{AlCl}_3$  findet Ketelaar (ebenda **90**, 237 [1935]) allerdings ein Molekülgitter mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ -Molekülen. Dieser Befund steht jedoch im Widerspruch zu vielen sonstigen Kenntnissen über Aluminiumchlorid, er steht auch im Widerspruch zu einer neueren Untersuchung des  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ -Dampfes mit Elektronenstrahlenbeugung von K. J. Palmer u. N. Elliott, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1852 [1938].

7) W. Biltz u. A. Voigt, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 48 [1923].

8) J. prakt. Chem. **102**, 293 [1867].

9) A. Thiel u. H. Koelsch, Z. anorg. allg. Chem. **66**, 314 [1910].

10) A. Thiel u. H. Luckmann, ebenda **172**, 365 [1928].

11) Ebenda **219**, 49 [1934].

12) W. Klemm u. H. U. v. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. **126**, 48 [1923].

13) A. Thiel u. H. Koelsch, Z. anorg. allg. Chem. **66**, 314 [1910].

14) A. Thiel u. H. Luckmann, ebenda **172**, 365 [1928].

15) Ebenda **219**, 49 [1934].

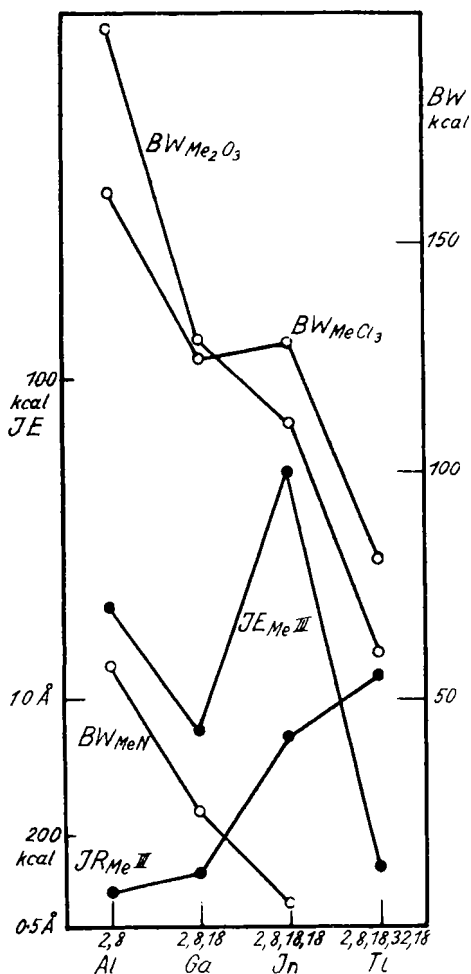


Abb. 1. Ionenradien, Ionisierungsenergien und Bildungswärmen.

geführten Art der Darstellung die Molekularvolumina der Trihalogenide gegen die Molekularvolumina der Kaliumhalogenide aufgetragen<sup>4)</sup>. Der Verlauf der Molekularvolumina ge-

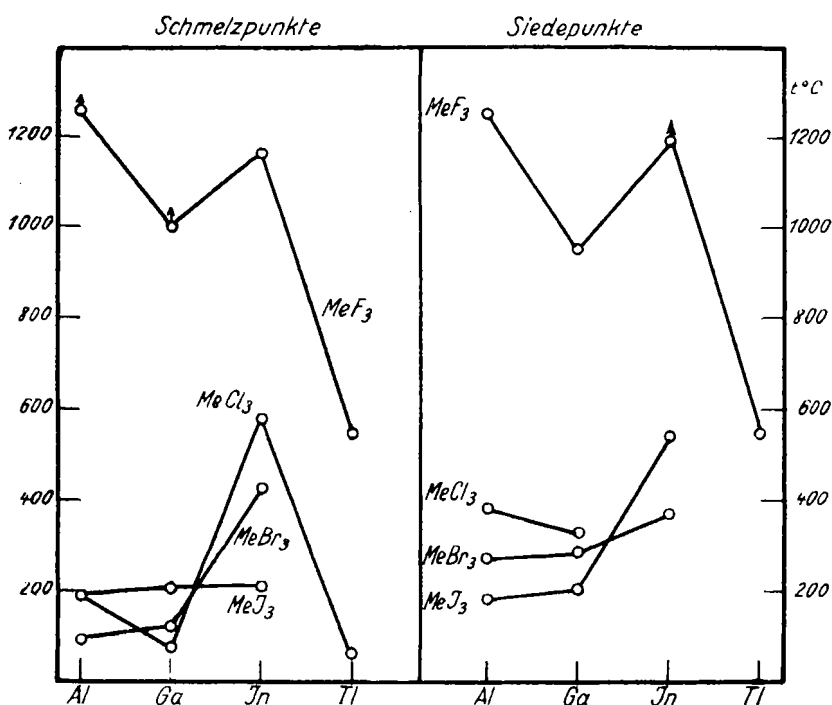


Abb. 2. Schmelz- und Siedepunkte der Halogenide.

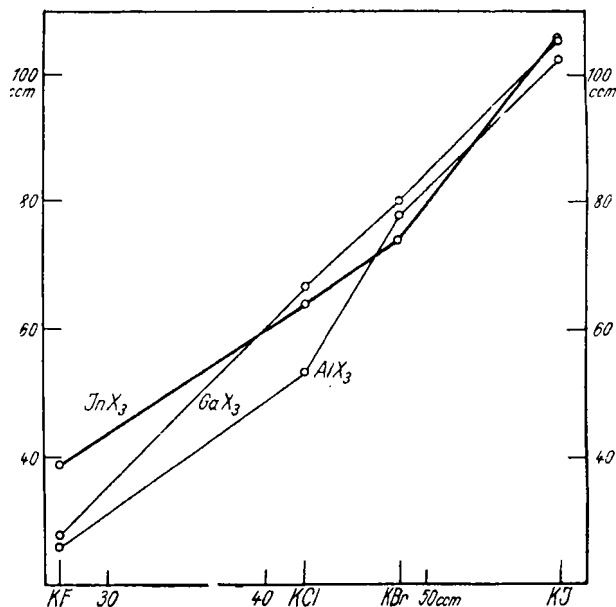


Abb. 3. Molekularvolumina.

In Abb. 4 sind die Schmelzpunkte angegeben<sup>11)</sup>. Unter den Oxyden hat das dreiwertige Indium noch die Sonderstellung, auf die weiter oben hingewiesen worden ist. Hingegen ordnen sich Indiumsulfid bis -tellurid in die Reihe der Gallium- und Thalliumverbindungen ein. Es liegt nahe, diese Erscheinung darauf zurückzuführen, daß die Sonderstellung des  $\text{In}^{III}$ -Ions durch die Auswirkung von Polarisierungseffekten in den Sulfiden bis Telluriden überdeckt wird.

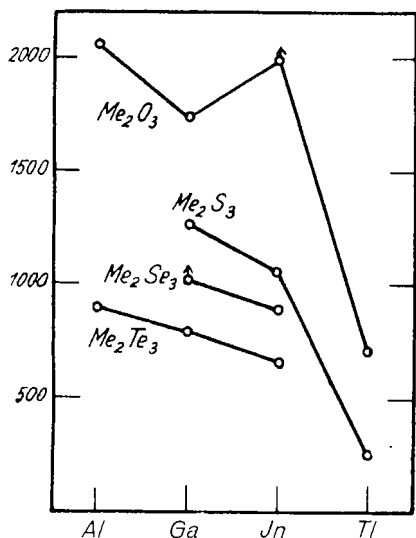


Abb. 4.  
Schmelzpunkte der Chalkogenide.

In ähnlicher Weise ist festzustellen, daß die Bildungswärmen der Oxyde<sup>12)</sup> den Ionisierungsenergien nicht mehr so weitgehend parallel gehen wie die der Chloride (vgl. Kurve  $\text{BW}_{\text{MeO}}$  der Abb. 1). Zweifellos bewirken die großen Polarisationskräfte einen verhältnismäßig starken Anstieg der Gitterenergien, der den Einfluß der Ionisierungsspannung überdeckt.

3. Die Verbindungen des dreiwertigen Indiums mit den dreiwertigen Nichtmetallen der fünften Gruppe sind sicherlich keine ausgesprochen salzartigen Verbindungen. Immerhin steht zur Diskussion, wie weit der ionogene Charakter bei ihnen noch erhalten und wie weit er zugunsten einer anderen Bindungsart in den Hintergrund getreten ist.

Die Darstellung der Verbindungen dieser Klasse ist erst in neuerer Zeit in Angriff genommen worden<sup>10, 13)</sup>. Über die Kristallstrukturen dieser Verbindungen ist man, im Gegensatz zu dem weitgehenden Fehlen von Strukturuntersuchungen bei den Halogeniden und Chalkogeniden, gut unterrichtet<sup>14, 15)</sup>. Die Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung, in der im

Tabelle 1. Kristallstrukturen.			
	N	P	As
Al	W	D	D
Ga	W	D	D

wesentlichen nur Wurtzitgitter (W) und Zinkblendegitter (D) auftreten, wie nach der von *Grinn* und *Sommerfeld* angegebenen Regel über das Auftreten dieser Gitter auch zu erwarten war. Das Indiumarsenid hat nach orientierenden Versuchen ebenfalls Zinkblendestruktur<sup>16)</sup>.

Die Chalkogenide der entsprechenden Metalle der zweiten Gruppe des Periodischen Systems haben mit steigendem Atomgewicht des Chalkogens die Strukturen Natriumchlorid, Wurtzit und Zinkblende. Bei den Verbindungen der Tab. 1 fehlt das erste Glied dieser Reihe, die Natriumchloridstruktur, bei der die Ionenbindung am stärksten ausgeprägt ist. Es herrscht in den Verbindungen der Tab. 1 zweifellos Atombindung vor, doch wird man eine Asymmetrie der bindenden Elektronenpaare und somit einen ionogenen Einschlag erwarten, und zwar am meisten bei den Nitriden. Andererseits wird bei den Verbindungen mit großen Anionen eine Auflockerung der Elektronenwolken eine Zunahme des metallischen Charakters bedingen.

Bezüglich der Beständigkeit der Verbindungen ist zu erwähnen, daß das Indiumnitrid eine nur sehr schwach exotherme Verbindung ist, die im Gleichgewicht mit Stickstoff nicht erhalten werden kann<sup>13)</sup>. Hingegen kann man Indiumphosphid, -arsenid und -antimonid durch Synthese aus den Elementen herstellen.

In Abb. 1 sind die Bildungswärmen der hier interessierenden Nitride (Kurve  $\text{BW}_{\text{MeN}}$ ) den Oxydbildungswärmen gegenübergestellt; die Werte liegen wesentlich tiefer, laufen aber den Oxydwerten weitgehend parallel<sup>17)</sup>.

Außer den bisher besprochenen binären Verbindungen ist auch noch eine große Zahl anderer salzartiger Verbindungen des dreiwertigen Indiums bekannt. Es seien z. B. die Indiumalaune oder Azidokomplexe vom Typus  $\text{Na}_3\text{InF}_6$  erwähnt. Das vorliegende Untersuchungsmaterial gestattet jedoch keine zusammenfassende Besprechung.

4. An zweiwertigen Verbindungen des Indiums sind hier Halogen- und Chalkogenverbindungen anzuführen, wie insbesondere Untersuchungen von *A. Thiel*<sup>18)</sup> und *W. Klemm*<sup>19)</sup> gezeigt haben. Von Verbindungen mit zweiwertigen Indiumionen, mit  $18 + 1$  Elektronen in den beiden äußersten Schalen, müßte man intensive Farben und Paramagnetismus erwarten. Tatsächlich zeigen die Verbindungen jedoch gegenüber den dreiwertigen Verbindungen keine Farbvertiefung, sie sind sogar meist weniger farbig; außerdem sind alle zweiwertigen Verbindungen diamagnetisch<sup>18)</sup>. In den Verbindungen können demnach keine zweiwertigen Ionen vorliegen.

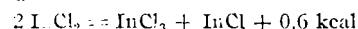
Sichere Angaben über den Aufbau der zweiwertigen Indiumverbindungen können derzeit nicht gemacht werden<sup>19)</sup>. Farblosigkeit und Diamagnetismus der Verbindungen sind mit zwei Vorstellungen in Einklang zu bringen: Einmal mit dem Auftreten von  $\text{In}_2\text{Cl}_4$ -Gruppen mit In-In-Atombindung in der festen Phase<sup>18)</sup>, in Analogie zu dem Kalomel, dessen Kristall nach röntgenographischen Untersuchungen aus  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ -Gruppen aufgebaut ist. Die neuerdings erfolgte Feststellung, daß  $\text{InCl}_2$  dem  $\text{SnCl}_2$  isomorph ist<sup>20)</sup>, macht das Auftreten von  $\text{In}_2\text{Cl}_4$ -Gruppen allerdings nicht sehr wahrscheinlich.

Andererseits ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß ein- und dreiwertige Indiumionen nebeneinander in den Verbindungen vorliegen. Die Verbindungen wären dann in Analogie zu den „zweiwertigen“ Thalliumverbindungen zu setzen. So ist das ebenfalls nahezu farblose und sicher auch diamagnetische Dichlorid des Thalliums schon von *Werner* als  $\text{Tl}^{II}[\text{Tl}^{III}\text{Cl}_4]$  formuliert worden<sup>21)</sup>. Ob freilich alle zweiwertigen Indiumverbindungen in der Art des vorstehenden Komplexes aufgebaut sind, können erst weitere Untersuchungen zeigen. Es ist nämlich auch durchaus möglich, daß zum mindesten bei einem Teil der Verbindungen ähnliche Verhältnisse wie in dem ebenfalls diamagnetischen  $\text{K}_2[\text{SbCl}_6]$  vorliegen, in dem man ein Oscillieren des Antimons zwischen Drei- und Fünfwertigkeit annimmt<sup>22)</sup>. Freilich ist mit dieser Annahme die geringe Farbigkeit der zweiwertigen Indiumverbindungen schwer in Einklang zu bringen.

Ferner sind zur Charakterisierung der energetischen Verhältnisse die Bildungswärmen der drei Indiumchloride einander gegenüberzustellen:

$\text{InCl}$	$\text{InCl}_2$	$\text{InCl}_3$
44,6	86,85	128,5

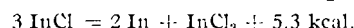
Aus den Bildungswärmen berechnet man die Disproportionswärme:



also praktisch Null<sup>23)</sup>. Die Beobachtung, daß  $\text{InCl}_2$  leicht disproportioniert, steht mit der niedrigen Disproportionierungswärme im Einklang, und es ist anzunehmen, daß  $\text{InCl}_2$  in der Schmelze zu einem wesentlichen Prozentsatz im Sinne der vorstehenden Gleichung disproportioniert ist.

5. Vom einwertigen Indium sind alle Halogen- und Chalkogenverbindungen mit Ausnahme des  $\text{InF}$  bekannt<sup>24)</sup>. Die Farben sind hier sehr viel tiefer, die Halogenide sind gelb bis dunkelrot, die Chalkogenide dunkelbraun bis schwarz. Der salzartige Charakter der Halogenverbindungen ist durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen  $\text{InCl}$  erwiesen<sup>4)</sup>.

Die Verbindungen zeigen ebenfalls eine große Neigung zur Disproportionierung. Aus den oben angeführten Bildungswärmen der Indiumchloride errechnet man als Disproportionierungswärme nur



Man kann eine deutliche Abstufung der Beständigkeit der einwertigen Stufe bei den Metallen der dritten Nebengruppe feststellen. Die sehr beständigen einwertigen Thalliumverbindungen finden ihre Fortsetzung in den leicht disproportionierenden Indium(I)-Verbindungen, und von dem einwertigen Gallium sind nur noch mit den Chalkogenen, ebenfalls leicht disproportionierende, Verbindungen bekannt.

Eingeg. 7. August 1941. [A. 67.]

<sup>11)</sup> G. Becker u. W. A. Roth, Z. physik. Chem., Abt. A **161**, 72 [1932].

<sup>12)</sup> H. Hahn u. R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 111 [1940].

<sup>13)</sup> V. M. Goldschmidt, Skritta Norske Videnskaps-Akademie Oslo, I. Matem.-Naturvib, K1, **1928**, Nr. 8, S. 36.

<sup>14)</sup> R. Juza u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **239**, 282 [1938].

<sup>15)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Neuere Untersuchungen von A. Jandelli, Gazz. chim. Ital. **71**, 59 [1941] über  $\text{InP}$ ,  $\text{InAs}$  und  $\text{InSb}$  bestätigen diese Angaben.

<sup>16)</sup> R. Juza u. H. Hahn, Z. anorg. allg. Chem. **244**, 133 [1940].

<sup>17)</sup> W. Klemm u. W. Tilk, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 175 [1932].

<sup>18)</sup> Zur Frage des Aufbaus der zweiwertigen Indiumverbindungen haben in der Diskussion die Herren Brill, Klemm, Moravietz, Tevorte und Wiberg gesprochen.

<sup>19)</sup> J. K. Aiken, I. B. Huley u. H. Terrey, Trans. Faraday Soc. **33**, 1617 [1936].

<sup>20)</sup> Vgl. auch die Leitfähigkeitsmessungen von C. Duval, Bull. Soc. chim. France [5] **5**, 1024 [1938].

<sup>21)</sup> K. A. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 193 [1937].

<sup>22)</sup> W. Klemm u. O. Hannelohs, ebenda **239**, 337 [1936].