

Meyeringh, Diedericus Joannis, Steenschnur 5, Leiden  
 (durch F. A. H. Schreinemakers und H. J. Taverne);  
 Hermannsdörfer, Dr. H., p. Adr. Böhringer & Söhne,  
 Mannheim-Waldhof (durch L. Ach und V. Fritz);  
 Ludwig, Dr. Al., Organ.-chem. Laboratorium der Techn.  
 Hochschule, Karlsruhe (durch F. Sachs und O. Diels).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

106. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften, begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von G. Bodländer, W. Kerp und J. Tröger. Für 1900, Heft 4. Braunschweig 1907.
1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage, herausgegeben von C. Friedheim. Lieferung 26–28. Heidelberg 1907.
1901. Sommerfeldt, E., Physikalische Krystallographie vom Standpunkt der Strukturtheorie. Leipzig 1907.

Der Vorsitzende:  
 W. Nernst.

Der Schriftführer:  
 C. Schotten.

## Mitteilungen.

### 170. Frank Curry Mathers:

#### **Eine Studie über das Atomgewicht des Indiums<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 4. Februar 1907.)

#### Historisches.

Die ersten Angaben über das Atomgewicht des Indiums rühren von Reich und Richter<sup>2)</sup> her, die bei ihren Bestimmungen zwischen 110 und 112 schwankende Werte erhalten haben. Sie oxydierten metallisches Indium mit Salpetersäure und ermittelten hierbei das Verhältnis Indium:Indiumoxyd. Dieselben Autoren haben dann auch das Verhältnis Indiumsulfid:Indiumoxyd und Bariumsulfat festgestellt, doch führten sie nur wenige Versuche aus, und später ist nachge-

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit des Hrn. Mathers über das Atomgewicht des Indiums ist eine Fortsetzung der im Cornell-Laboratorium vor einiger Zeit von Hrn. W. C. Geer in Angriff genommenen Untersuchung.

L. M. Dennis.

<sup>2)</sup> Reich und Richter, Journ. für prakt. Chem. [1] **92**, 480 [1864].

wiesen worden, daß die von ihnen angewendeten Methoden sehr ungenau waren. Richards hat nämlich zeigen können, daß es unmöglich ist, gefälltes Bariumsulfat von anhaftenden Salzen quantitativ zu befreien<sup>1)</sup>, und ferner nachgewiesen, daß Metalloxyde, die durch Verflühen von Nitraten bereitet werden, immer gewisse Mengen okkludierter Gase enthalten<sup>2)</sup>. Hierzu kommt noch, daß Indiumoxyd bei 1000° merklich flüchtig ist<sup>3)</sup> und überdies hygroskopische Eigenschaften besitzt.

Einige Jahre später ermittelte Winkler<sup>4)</sup> dann das Verhältnis Indium : Gold und leitete hieraus für Indium das Atomgewicht 114 ab. Dieses Verfahren hätte, falls das Ausgangsmaterial rein war, genaue Resultate geben müssen, denn bei Lösung einer ähnlichen Aufgabe (Feststellung der Beziehung Kupfer : Silber) hat Richards<sup>5)</sup> ausgezeichnete Ergebnisse erzielt. Winkler führte seinerzeit jedoch nur zwei Bestimmungen aus, so daß seinen Resultaten kein großes Gewicht zugesprochen werden kann. Aus dem Verhältnis Indium : Indiumoxyd hatte Winkler<sup>6)</sup>, wie noch erwähnt sei, einige Zeit vorher die Zahlen 107.8 und 113.8 abgeleitet. Bei Gelegenheit seiner Arbeit über die spezifischen Wärmen der Elemente und über Calorimeter hat auch Bunsen<sup>7)</sup> zwei Atomgewichtsbestimmungen des Indiums ausgeführt; er stellte gleichfalls das Verhältnis Indium : Indiumoxyd fest und kam hierbei zu der Zahl 113.8.

In neuerer Zeit ist nur eine Untersuchung über das Atomgewicht des Indiums ausgeführt worden, und zwar von Thiel<sup>8)</sup>. Acht Bestimmungen des Verhältnisses Indium : Indiumoxyd lieferten ihm Zahlen, die zwischen 113.4 und 115.6 schwankten. Da aber auch diese Versuche von den oben erwähnten Ungenauigkeiten nicht frei sind, ist den Resultaten nur ein geringer Wert beizumessen. Aus dem Verhältnis Indium : Indiumtrichlorid und Indium : Indiumtrijodid ergaben sich Zahlen, die in der Nähe von 115.4 liegen. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, daß dieser Wert zu hoch ist, und zwar aus folgenden Gründen: Beim Trocknen der Halogenide müssen durch Verflüchtigung Verluste entstehen; ferner dürften dem Trichlorid und Trijodid

<sup>1)</sup> Richards, Ztschr. für anorgan. Chem. **8**, 413 [1895].

<sup>2)</sup> Richards, Proceed. Amer. Acad. of Arts and Science **26**, 281 [1890—1891].

<sup>3)</sup> Meyer, Ztschr. für anorgan. Chem. **47**, 281 [1905].

<sup>4)</sup> Winkler, Journ. für prakt. Chem. [1] **102**, 273 [1867].

<sup>5)</sup> Richards, Amer. Chem. Journ. **10**, 182 [1888].

<sup>6)</sup> Winkler, Journ. für prakt. Chem. [1] **94**, 1 [1865].

<sup>7)</sup> Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 28 [1870].

<sup>8)</sup> Thiel, Ztschr. für anorgan. Chem. **40**, 280 [1904].

basische Salze beigemischt gewesen sein; auch ist es nicht ausgeschlossen, daß in dem schwammigen Indiummetall, das nur leicht zusammengedrückt wurde, noch Reste von Feuchtigkeit oder fremden Salzen vorhanden waren. Thiel hat dann auch die Verhältnisse Indiumtrichlorid : Silberchlorid und Indiumtribromid : Silberbromid ermittelt. Sein Verfahren war hierbei das folgende: Zu abgewogenen Mengen des Indiumtrichlorids oder -bromids wurde ein geringer Überschuß einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalt hinzugefügt; nach dem Filtrieren wurde dann der Betrag dieses Überschusses durch Fällen des Silbers mit Salzsäure und Wägen des so erhaltenen Niederschlags von Chlorsilber festgestellt. Die an das Indium gebundene Gewichtsmenge Chlor ergab sich durch Subtrahieren der im Silberchlorid vorhandenen Gewichtsmenge Silber von dem Gesamtgewicht des Silbers, das als Silbernitrat hinzugegeben worden war. Hierbei ist keine Korrektur für die Löslichkeit des Silberchlorids angebracht worden. Der Durchschnittswert aus den vier Bestimmungen des Verhältnisses Indiumtrichlorid : Silberchlorid beträgt 115.05, während drei Bestimmungen mit den entsprechenden Bromverbindungen zu der Zahl 114.81 führten. Brauner<sup>1)</sup>, der die Resultate von Thiel nachgerechnet hat, kam hierbei bezüglich des Verhältnisses Indiumtrichlorid : Silberchlorid unter Anwendung einer »etwas willkürlichen« Korrektur für die Löslichkeit des Silberchlorids zu der Zahl 114.9. Der Internationale Atomgewichtsausschuß hat für Indium das Atomgewicht 115 angenommen.

In der nachstehenden Tabelle<sup>2)</sup> sind die Ergebnisse der verschiedenen Bestimmungen zusammengestellt.

Namen der Autoren	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht des Indiums
Reich und Richter . . .	1864	2 In : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	111.2
		In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3 BaSO <sub>4</sub>	112
Winkler . . . . .	1865	2 In : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	107.8
	1867	In : Au	114.03
		2 In : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113.58
Bunsen . . . . .	1870	2 In : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113.84
Thiel . . . . .	1904	2 In : In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	113.4—115.6
		In : In Cl <sub>3</sub>	115.4
		In : In J <sub>3</sub>	115.3
		In Cl <sub>3</sub> : 3 Ag Cl	115.01
		In Br <sub>3</sub> : 3 Ag Br	114.83

<sup>1)</sup> Brauner, Abeggs Handbuch, Bd. 3, Teil 1.

<sup>2)</sup> cf. Brauner, Abeggs Handbuch, Bd. 3, Teil 1.

Bei der Berechnung der Tabelle sind die folgenden Zahlen zu Grunde gelegt:

$$\text{Ag} = 107.92; \text{Chlor} = 35.47; \text{Brom} = 79.955.$$

### Experimentelles.

Die recht erheblichen Unterschiede in den Werten für das Atomgewicht des Indiums, die in den älteren Arbeiten auf diesem Gebiete zutage getreten sind, veranlaßten Dennis und Geer im hiesigen Institut bereits 1903, sich mit dem gleichen Gegenstande zu beschäftigen. Während die betreffenden Arbeiten noch im Gange waren, veröffentlichte Thiel<sup>1)</sup> eine vorläufige Mitteilung, in welcher er provisorisch als Atomgewicht des Indiums die Zahl 115.08 bekanntgab. Dies wurde die Veranlassung zum Erscheinen einer ebenfalls vorläufigen Notiz von Dennis und Geer<sup>2)</sup>, in welcher neue Methoden zur Reinigung des Indiums beschrieben sind und auch die Darstellung des Metalles erörtert wurde. Kurz darauf publizierte Thiel<sup>3)</sup> dann seine endgültigen Resultate, die aus den Bestimmungen der Verhältnisse  $\text{InCl}_3 : 3 \text{AgCl}$  und  $\text{InBr}_3 : 3 \text{AgBr}$  abgeleitet waren und zu einem Atomgewicht des Indiums von 115.05 bzw. 114.81 führten. Obwohl diese Arbeit zweifellos mit weit größerer Genauigkeit durchgeführt war als die älteren Veröffentlichungen, so wiesen die Durchschnittswerte aus den beiden angegebenen Reihen doch immerhin noch eine Differenz von 0.24 auf; aus diesem Grunde wurde die im hiesigen Institut begonnene Untersuchung weiter fortgeführt, und im folgenden sollen nunmehr die hierbei gewonnenen Resultate mitgeteilt werden.

### Wage und Gewichte.

Die zu meinen Versuchen benutzte Wage war von A. Rueprecht angefertigt. Ihre Belastung mit einem Milligramm verschob den Nullpunkt um 10 Teilstriche; die Empfindlichkeit konnte aber so weit gesteigert werden, daß 0.1 mg ein Ausschlagen des Zeigers über 8 Teilstriche hervorgerufen hätte. Dieser Grad von Empfindlichkeit war für die beabsichtigte Untersuchung jedoch nicht erforderlich. — Alle Wägungen wurden nach dem Prinzip der Substitution ausgeführt und auf den luftleeren Raum reduziert. — Die Gewichte wurden durch Vergleich mit solchen aus Quarz geprüft, die ihrerseits im Laufe des letzten Jahres vom Bureau of Standards in Washington geeicht worden waren. — Die Wage war in dem »Raum mit konstanter Temperatur« aufgestellt, in welchem die Schwankungen der Zimmerwärme während der ganzen Arbeitszeit nur wenige Grade betragen. Der Tisch, auf welchem die Wage stand, befand sich auf festem und spaltenlosem Unter-

<sup>1)</sup> Thiel, diese Berichte **37**, 175 [1904].

<sup>2)</sup> Dennis und Geer, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 437 [1904].

<sup>3)</sup> Thiel, Ztschr. für anorgan. Chem. **40**, 280 [1904].

grund. Gefäße mit konzentrierter Schwefelsäure erhielten die Luft im Wägenzimmer trocken; innerhalb des Gehäuses der Wage erfüllte Chlorcalcium die gleiche Aufgabe.

#### Reinigung der Materialien.

Indium. Das käufliche Indiummetall wurde in weniger als der berechneten Menge Salzsäure gelöst und die Lösung von einem Rückstande abfiltriert, der aus noch unangegriffenem Indium, sowie aus anderen Metallen (Kupfer, Silber, Quecksilber usw.) bestand. Das Filtrat wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Die unlöslichen Sulfide wurden dann durch Filtration entfernt und der in der Lösung vorhandene Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt. Nach Zusatz von Salmiak und Ammoniak wurde die Flüssigkeit nunmehr erwärmt; hierbei fiel das Indiumhydroxyd gemeinsam mit den Hydroxyden von Eisen, Aluminium und wahrscheinlich auch kleinen Mengen Zink aus, der größere Teil des letzteren blieb jedoch in Lösung. Nach dem Waschen mit Wasser wurde der erhaltene Niederschlag in Salzsäure aufgenommen, die Fällung mit Salmiak + Ammoniak wiederholt und der Niederschlag wiederum mit Wasser ausgewaschen. Das Lösen in Salzsäure und Wiederausfällen mit Ammoniak wurde dann noch viermal wiederholt; diese Maßnahme hatte den Zweck, das Zink so vollständig als möglich zu entfernen. Um das Gleiche bezüglich des größeren Teiles des noch in der Lösung verbliebenen Eisens zu erreichen, wurde der Niederschlag in Salzsäure aufgenommen und die entstandene Lösung fast bis zum Sirup eingedampft. Letzterer wurde dann in einen Scheidetrichter gebracht, ein Überschuß von Kaliumrhodanid hinzugefügt und das rote Eisenrhodanid durch aufeinander folgende Ausschüttelungen mit Äther in Einzelmengen von je 50 ccm entfernt<sup>1)</sup>. Hiernach wurde das Indium von neuem mit Ammoniak gefällt und das erhaltene Hydroxyd mit Wasser wiederum gut ausgewaschen. Dann wurde der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Flüssigkeit soweit eingeeengt, daß fast alle freie Säure verdampfte. Die so gewonnene Lösung wurde in einen Glasbecher gebracht und das Indium durch Elektrolyse mit Hilfe eines Stromes von 0.5 Amp. ausgefällt. Die Platinanode befand sich in einer porösen Zelle; die Platindrahtkathode tauchte nur 0.25 cm tief in die Flüssigkeit ein. Während der Elektrolyse stand der Glasbecher unter einer Glocke; das frei werdende Chlor wurde durch Absaugen mit Hilfe eines Glasrohrs entfernt, dessen Mündung sich unter dem Glasdeckel befand, der das Elektrolyiergefäß verschloß. Die angegebene hohe Stromdichte dauert an der

<sup>1)</sup> Dennis und Geer, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 437 [1904].

Kathode nur sehr kurze Zeit, da das sich ausscheidende Indium bald in den Elektrolyten hineinwächst und die Kathodenoberfläche vergrößert. Gelangte eine größere Platinkathode zur Anwendung, so ließ sich ein erheblicher Teil des abgeschiedenen Indiums nicht mehr mechanisch ablösen, da es an der Oberfläche des Platins äußerst fest anhaftete.

Unter den beschriebenen Bedingungen wird das Indium in kristallinischer Form ausgeschieden; das so gewonnene Metall, das weich und hämmerbar ist, erscheint je nach der Menge der gleichzeitig vorhandenen Säure mehr oder weniger kompakt. Es wurde mit Wasser ausgewaschen und, falls es sehr stark kristallinisch und weich war, zusammengedrückt. Nachdem es dann noch mit Alkohol abgespült worden war, wurde es bei  $120^{\circ}$  getrocknet und in einem Kohlentiegel in einer Wasserstoffatmosphäre geschmolzen. Die hierfür erforderliche Temperatur ist keine hohe, da das Metall bereits bei  $155^{\circ}$  flüssig wird. Das in dieser Weise gereinigte Indium sollte frei sein von Aluminium, Chrom, Mangan und allen denjenigen Metallen, die aus wässriger Lösung nicht elektrolytisch fällbar sind. Das Indium ist elektronegativer als Zink und Cadmium; demgemäß können sich auch diese Metalle nicht gleichzeitig mit ihm elektrolytisch niederschlagen. Da es sich aber zeigte, daß die so hergestellten Metallproben noch Spuren von Eisen enthielten, so wurden sie durch fraktionierte Elektrolyse aus einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Indiumsulfat noch weiter gereinigt.

Diese Elektrolyse wurde in einem großen Reagenstrohr ausgeführt, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen war. Das zu reinigende Indium wurde in der Weise in das Rohr eingebracht, daß es mit dem Platindraht, der zur Anode gemacht wurde, in direkter Berührung stand. Es wurde dann mit einer 4 cm hohen Schicht verdünnter Schwefelsäure (1 : 4 Volumteile) überdeckt und eine Platindrathkathode etwa 3 mm tief in die Flüssigkeit eingetaucht. Das Indium schied sich dann an der Kathode in der bereits weiter oben beschriebenen Form ab. Gleichzeitig wurde jedoch eine erhebliche Menge von feinem Anodenschlamm gebildet, der aber an der Anode verblieb und das Indium, das an der Kathode zur Ausscheidung gelangte, nicht verunreinigte. Das Fraktionieren auf elektrolytischem Wege wurde noch zweimal wiederholt, damit die völlige Entfernung des Eisens gesichert erschien. Schließlich wurde das an der Kathode haftende Indium abgelöst, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Zur Entfernung von okkludierten Salzen, sowie auch von anhängendem Wasser wurde das Metall zum Schluß in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengeschmolzen. Hierbei wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß auf elektrolytischem Wege dargestelltes In-

dium beim Schmelzen nicht unbedeutende Mengen Wasser abgab, selbst wenn es zuvor einige Zeit im Luftbade getrocknet worden war. Das geschmolzene Metall wurde mit Hilfe von verdünnter Salzsäure gereinigt und dann mit Filtrierpapier abgerieben.

Zur Prüfung, ob das Metall frei von Eisen war, wurde ein Teil desselben in wasserfreies Indiumbromid übergeführt. 3.2323 g des so erhaltenen Salzes wurden in 15 ccm Wasser aufgenommen und in ein 25 ccm fassendes Neßler'sches Rohr gebracht; hierauf wurden 10 ccm Normal-Rhodanammiumlösung hinzugefügt. Die Lösung zeigte hiernach keine erkennbare Färbung, während sie nach Zusatz von nur 0.0002 g Ferrichlorid eine deutlich rote Nuance annahm. Demnach muß, falls das Indium überhaupt Eisen enthielt, die Menge desselben kleiner als 0.006 % gewesen sein.

Das auf die angegebene Weise gereinigte Indium wurde dann zur Gewinnung der verschiedenen Derivate benutzt, deren ich zur Bestimmung des Atomgewichts dieses Elementes bedurfte.

**Brom.** Von Kahlbaum bezogenes »Reines Brom« wurde mit ungefähr  $\frac{1}{4}$  seines Gewichtes Calciumbromid sowie einigen Grammen Zinkoxyd<sup>1)</sup> durchgeschüttelt, worauf das Gemisch mehrere Tage stehen blieb. Durch diese Behandlung wird etwa vorhandenes Jod in Zinkjodat umgewandelt<sup>2)</sup>, während das Chlor in Calciumchlorid übergeht. Hiernach wurde das Brom abdestilliert und das Kondensat fraktioniert. Nur die mittleren Fraktionen des so gereinigten Halogens wurden zu den Versuchen benutzt.

**Chlor.** Sogenannte »Reine Salzsäure« wurde mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt, dann auf ungefähr 85° erwärmt und nach und nach mit kleinen Quantitäten Kaliumpermanganat vermischt. Die Flüssigkeit wurde dann zum Sieden erhitzt, wobei alles durch die oxydierende Wirkung des Permanganats in Freiheit gesetzte Brom und Jod mit den ersten Anteilen überdestillierte. Nur die mittleren Fraktionen wurden aufgesammelt und dann nochmals übergetrieben. Die hierbei aufgefangenen mittleren Fraktionen fanden bei meinen Versuchen ausschließliche Verwendung. Die Destillation wurde in einem ganz aus Glas hergestellten Apparat ausgeführt. Aus dieser völlig reinen Salzsäure stellten wir das Chlor dann in der Weise her, daß wir mit Mangandioxyd oxydierten, welches zuvor mit verdünnter Schwefelsäure behandelt und dann mittels Wasser von den anhaftenden Resten dieser Säure befreit worden war.

**Silber.** Metallisches Silber wurde in Salpetersäure gelöst und dann aus sehr verdünnter Lösung mittels Salzsäure gefällt. Das hierbei erhaltene Chlorsilber wurde mit Wasser gründlich ausgewaschen,

<sup>1)</sup> Stas, *Mém. de l'Acad. Roy. Belgique* **43**, Anm. 3 [1882].

<sup>2)</sup> Richards u. Merigold, *Ztschr. für anorgan. Chem.* **31**, 261 [1902].

dann mit starker Salzsäure und schließlich nochmals mit Wasser behandelt. Hierauf wurde es der Einwirkung starker Salpetersäure ausgesetzt und dann wiederum von dieser Säure durch Auswaschen mit Wasser befreit. Nunmehr wurde das gefällte Chlorsilber in eine Platinschale gebracht, in welcher es mit einer etwa 2 cm hohen Schicht sehr verdünnter Schwefelsäure überdeckt und dann elektrolysiert wurde, wobei die Platinschale als Kathode und eine Platinscheibe als Anode diente. Der Strom wurde solange zugeführt, bis alles Chlorsilber reduziert war; das erhaltene schwammige Metall wurde an der Gebläselampe in einem Holzkohlentiegel zusammenschmolzen und hierauf mit Sand und Salpetersäure blank gerieben. Dann wurde es noch wie folgt weiter gereinigt: Man brachte das Metall in eine poröse Zelle, überschichtete es in dieser mit einer Lösung von Silbernitrat und stellte die Zelle in einen Glasbecher, der noch weitere Mengen der gleichen Höllesteinlösung enthielt. Diese wurde nunmehr der Elektrolyse unterworfen, wobei das zu reinigende Silber als Anode und ein Stück Platinfolie, das in die in dem Glasbecher befindliche Lösung hineintauchte, als Kathode diente. Das metallische Silber wurde an den Stromkreis mit Hilfe eines Platinstabes angeschlossen. Unter Benutzung eines Stromes von ungefähr 1 Amp. pro 100 qcm Kathodenoberfläche wurde das Silber in lockeren Krystallen ausgefällt, die leicht von der Kathode abgelöst werden konnten. Anhängende Silbersalze wurden durch Waschen des metallischen Silbers mit verdünntem Ammoniak und dann mit Wasser entfernt. Vor der Verwendung wurde etwa  $\frac{1}{47}$  mehr Metall als für die Fällung erforderlich war, abgewogen und vor der Gebläselampe in einem Holzkohlentiegel zusammenschmolzen. Der erhaltene Silberklumpen wurde dann mit Sand und verdünnter Salpetersäure gereinigt und hierauf sein Gewicht mit der Feile soweit verringert, daß es ungefähr nur noch  $\frac{1}{50}$  größer war als theoretisch erforderlich.

Salpetersäure. — Eine Probe reiner Salpetersäure des Handels wurde aus einem Gefäß aus Jenenser Glas gegen die Wandung einer Platinschale destilliert, die Eiswasser enthielt und als Kondensator wirkte<sup>1)</sup>. Die kondensierte Säure wurde aufgesammelt und bis zum Gebrauch in einer Platinschale aufbewahrt.

Kohlendioxyd. — Das Gas wurde in einem Kippschen Apparat aus Marmor und Salpetersäure erzeugt; es passierte zunächst eine Lösung von Natriumdicarbonat, durch welche mechanisch anhängende Säure entfernt wurde, und strich dann über Kupfer, das in einer Porzellanröhre bis auf Rotglut erhitzt war und dem Kohlendioxyd etwa beigemischten Sauerstoff entzog.

<sup>1)</sup> Morse und Burton, Amer. Chem. Journ. **10**, 311 [1888].



Destilliertes Wasser. — Das im Laboratorium vorhandene destillierte Wasser wurde behufs Zerstörung darin gelöster organischer Substanz unter Zusatz einer kleinen Menge Kaliumpermanganat nochmals übergesiedet. Die hierbei aufgefangenen mittleren Fraktionen wurden dann wiederum destilliert und für die Versuche nur die mittleren Fraktionen dieser zweiten Destillation benutzt. Für die Destillation selbst fanden nur Gefäße mit Glasstopfen und -schliffen Verwendung; das bei der letzten Destillation übergehende Wasser wurde in einem Gefäß aus blankem Zinn aufgefangen.

#### Der Trockenapparat.

Der zum Trocknen der einzelnen Gase benutzte Apparat bestand aus zwei Gaswaschflaschen, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt waren; hieran schlossen sich ein Trockenturm, der mit konzentrierter Schwefelsäure getränktem Bimsstein enthielt, und ein mit Phosphorpentaoxyd gefülltes Rohr. Der Bimsstein wurde, bevor er zum Füllen des Turmes Verwendung fand, mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, dann mit Wasser ausgewaschen und schließlich getrocknet. Daß die Schwefelsäure genügend stark wasserentziehend wirkte, ist aus der Tatsache zu entnehmen, daß das Phosphorpentaoxyd vollständig trocken blieb, wenn der Gasstrom 3 Tage darüber hinweggeleitet wurde.

#### Die Analysenmethoden.

Die zu fällende Lösung wurde in einen 1.1-Literkolben aus Jenesser Glas gebracht; dann wurden 4—5 ccm Salpetersäure hinzugefügt und die Lösung mit destilliertem Wasser bis auf ungefähr 400 ccm verdünnt. Hierauf wurde tropfenweise und unter stetem Umschütteln ungefähr  $\frac{1}{50}$  Überschuß einer annähernd 1-prozentigen Silbernitratlösung hinzugegeben. Das hierbei angewendete Salz wurde durch Lösen des Metalles in Salpetersäure und Eindampfen, bis der Überschuß an Säure verjagt war, hergestellt. Die betreffenden Gefäße blieben solange (24—48 Stunden) stehen, bis die Mutterlauge völlig klar erschien. Der Niederschlag wurde dann mit Hilfe eines Gooch-Tiegels abgesaugt und durch Dekantieren mit Wasser so oft ausgewaschen, bis der Ablauf nicht mehr sauer reagierte. Dann wurde die Fällung durch Aufspritzen eines Wasserstrahles in den Gooch-Tiegel übergeführt. Diejenigen Anteile des Silberniederschlages, die den Wänden des Gefäßes anhafteten, konnten durch Schütteln mit kleinen Quantitäten Wasser ohne Schwierigkeit losgelöst werden. Im ganzen wurden 1200—2000 ccm Waschwasser gebraucht. Alle diese, wie auch die noch zu beschreibenden Operationen wurden in einer photographischen Dunkelkammer ausgeführt, um eine Einwirkung des Lichtes auf die Silberniederschläge zu verhüten. Das Filtrat und die Waschwässer wurden durch Papier filtriert, damit Asbestfasern und eventuell mit-

gerissene kleine Mengen Niederschlag zurückgehalten wurden. Falls es sich um Silberchlorid handelte, wurde das Waschwasser eingedampft und das in Lösung gewesene Chlorsilber auf einem Papierfilter gesammelt. Nach dem Veraschen des Papiers und des Niederschlages wurde das Silber in Salpetersäure aufgenommen und mit einer Lösung von Rhodankalium titriert. Das Silberchlorid oder -bromid (die Löslichkeit des letzteren in Wasser ist so gering, daß sie vernachlässigt werden konnte) wurde zunächst einige Stunden bei 135°, hiernach 15—20 Stunden bei 150° getrocknet und schließlich zur Wägung gebracht. Stellte sich bei dem nunmehr folgenden Schmelzen im Porzellantiegel irgend welcher Gewichtsverlust heraus, so wurde dieser von dem ursprünglichen Gewicht des Tiegels und Niederschlags in Abzug gebracht.

#### Bestimmung des Verhältnisses von Indium zu Indiumsulfat.

Metallisches Indium wurde in eine Platinschale gebracht, in zweimal destillierter Schwefelsäure aufgenommen und die Lösung auf dem Wasserbade eingengt, bis Krystalle zu erscheinen begannen. Die Platinschale wurde dann in eine Porzellanschale gestellt, die durch Überstülpen einer umgekehrten Porzellanschale vor dem Eindringen von Staub geschützt war. Zwischen die Schalen wurde ein Thermometer in solcher Stellung eingeführt, daß seine Kugel die Platinschale berührte. Das Erhitzen wurde auf einer heißen Platte vorgenommen. Hierbei stellte sich heraus, daß selbst wenn dieses Erhitzen 42 Stunden lang bei einer Temperatur von 400° vorgenommen wurde, doch immer noch eine Gewichtsabnahme nachzuweisen war. Als nunmehr die Temperatur für 15 Stunden auf 450° gesteigert wurde, trat scheinbar Gewichtskonstanz ein; das Indiumsulfat erwies sich indessen als hygroskopisch, daß eine genaue Wägung nur außerordentlich schwierig vorzunehmen war.

Die so erhaltenen Zahlen:

Indium g	Indiumsulfat g	Atomgewicht des Indiums
1.3045	2.9675	113.03
1.0842	2.4659	113.08

besitzen deshalb auch keinen wirklichen Wert.

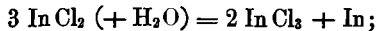
Ein unvollständiges Entfernen der Schwefelsäure würde zur Folge haben, daß die Resultate zu niedrig ausfallen. Wird das Indiumsulfat jedoch mit freier Flamme bis zu dunkler Rotglut erhitzt, so zersetzt

sich ein Teil des Salzes unter Bildung von Indiumoxyd, das sich durch Auftreten einer gelben Färbung verrät. Bei andauerndem Erhitzen verflüchtigt sich dieses Oxyd langsam.

Bestimmung des Verhältnisses  
von Indiumdichlorid zu Silberchlorid.

Reines metallisches Indium wurde an das eine Ende eines ungefähr 90 cm langen Rohres aus Jenenser Glas gebracht, das zuvor durch Einschmelzen dreier Einschnürungen in vier Abteilungen zerlegt worden war. Nach dem Verdrängen der Luft durch Salzsäuregas wurde das Rohr mit Hilfe einer Bunsenflamme erhitzt. Der Angriff der Salzsäure auf des Metall begann bei einer Temperatur, die dicht unterhalb seines Schmelzpunkt (155°) lag. Die Wärmezufuhr wurde im weiteren Verlauf der Umsetzung so geregelt, daß das Metall und auch die sich bildenden Chloride flüssig blieben. Solange noch metallisches Indium vorhanden war, erschien das unter diesen Umständen aus Indiummonochlorid,  $\text{InCl}$ , bestehende Produkt dunkelbraun, fast schwarz. Bei weiterer Einwirkung der Säure hellte sich seine Farbe dann bis zu einem lichten Gelb auf, und es entstand Indiumdichlorid,  $\text{InCl}_2$ . Letzteres wurde alsbald im Salzsäurestrom in die zweite Abteilung des Rohres hineindestilliert. Nachdem dann der Chlorwasserstoff durch Kohlendioxyd ersetzt worden war, wurde das Indiumdichlorid in einem Strome dieses Gases in die beiden letzten Abteilungen des Rohres hineindestilliert. Hierauf wurde das Rohr abgekühlt und das Kohlendioxyd durch trockne Luft verdrängt. Die beiden letzten Abteilungen des Rohres wurden dann mit den darin befindlichen Proben Substanz unter Zuhilfenahme der Gebläselampe abgeschmolzen, die betreffenden Röhrenteile getrocknet und gewogen. Die Spitzen der beiden Röhren, die vor dem Wägen mit einer Feile geritzt worden waren, wurden nunmehr abgebrochen, die Röhren in ein Becherglas hineingebracht und das Indiumchlorid in verdünnter Salpetersäure gelöst.

Das Dichlorid setzt sich mit Wasser nach der folgenden Gleichung um:



aus diesem Grunde mußte die Salpetersäure hinzugefügt werden, um das Salz in Lösung zu bringen; aber selbst unter diesen Bedingungen war die erhaltene Flüssigkeit niemals völlig klar. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß schon bei dunkler Rotglut das Indiumdichlorid auf das Glas der Röhren einwirkt. Lösungen, die eine derartige Trübung aufwiesen, wurden zu quantitativen Bestimmungen nicht benutzt. Um die erwähnte Korrosion der Röhrenwände

zu vermeiden, habe ich bei den späteren Bestimmungen die letzten Anteile des Indiumdichlorids nicht mehr von einer Abteilung des Rohres in die andere überdestilliert, sondern die betreffenden Substanzproben, nachdem das Salzsäuregas vollständig durch Kohlendioxyd verdrängt worden war, einfach mit derjenigen Abteilung des Rohres abgeschmolzen, in der sie sich gebildet hatten. Sämtliche so hergestellte Substanzproben lieferten bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure völlig klare Lösungen.

Als nunmehr in der oben beschriebenen Weise die Fällung des Dichlorids mit Silbernitrat vorgenommen wurde, ergaben sich für das Atomgewicht des Indiums recht erheblich schwankende Werte, von welchen hier nur die folgenden mitgeteilt seien:

Indium g	Silberchlorid g	Atomgewicht des Indiums
3.5354	5.54176	112.03
3.8492	6.03475	111.99
4.6482	7.2359	113.2

Zu niedrige Werte können durch unvollständiges Entfernen des Chlorwasserstoffgases oder durch die Bildung von etwas Indiumtrichlorid verursacht werden. Infolge der dem Verfahren anhaftenden Ungenauigkeiten wurden weitere Versuche in dieser Richtung nicht ausgeführt.

#### Bestimmung des Verhältnisses von Indiumtrichlorid zu Silberchlorid.

Reines metallisches Indium wurde im Chlorstrom in einem Rohre erhitzt, das in der im vorausgehenden Abschnitt beschriebenen Weise an drei Stellen verengert worden war. Hierbei entstand zunächst Indiummonochlorid, das sich dann langsam in Indiumdichlorid und bei fortgesetztem Zuführen von Chlor schließlich in Indiumtrichlorid umwandelte. Letztere Halogenverbindung stellt eine weiße Substanz dar, die dicht unterhalb der Rotglut leicht sublimiert. Das Präparat wurde zweimal im Chlorstrom und im Anschluß hieran noch zweimal im Kohlendioxydstrom sublimiert. Das Rohr wurde hierauf mit trockner Luft gefüllt und dann die Abteilungen mit den Substanzproben abgeschmolzen. Das so bereitete Indiumtrichlorid gab ebenfalls nur dann klare Lösungen, wenn das Wasser mit etwas verdünnter Salpetersäure versetzt worden war.

Die Ursache dieser Erscheinung lag hier wahrscheinlich darin, daß nicht alles Dichlorid in Trichlorid übergeführt worden war, und

daß demgemäß etwas metallisches Indium sich ausschied, sobald das Produkt mit Wasser behandelt wurde. Es ist aber auch möglich, daß die Umwandlung in das Trichlorid zwar eine vollständige war, daß sich dieses Derivat aber später in gewissem Grade in Indiumdichlorid und Chlor wieder zersetzte<sup>1)</sup>. Diese Dissoziation des Indiumtrichlorids dürfte wahrscheinlich während der Zeit eintreten, in welcher die Substanz in einem Strom reinen Dioxyds erhitzt wird, um das Chlor aus dem Rohre zu vertreiben; die Krystalle, welche die ganze lichte Weite des Rohres erfüllten, könnten hierbei in einem gewissen Grade wie ein poröses Diaphragma wirken. Um eine derartige Dissoziation soweit als möglich zu verhindern, wurden bei den späteren Versuchen die Sublimationen in einem Strom von Kohlendioxyd ausgeführt, dem etwas Chlor zugemischt war. Nach beendeter Sublimation wurde die Temperatur bis unter den Sublimationspunkt ermäßigt und dann ein Strom von nunmehr chlorfreiem Kohlendioxyd durch das Rohr geleitet. Dieses Einleiten des Kohlendioxyds wurde zunächst noch  $\frac{1}{2}$  Stunde bei der gleichen Temperatur fortgesetzt, dann ließ man das Rohr erkalten. Auch während dieser Zeit und im Anschluß hieran noch 18—20 Stunden, nachdem das Rohr bereits Zimmertemperatur angenommen hatte, wurde mit dem Einleiten von Kohlensäure fortgefahren.

Dann aber wurde das Kohlendioxyd durch Luft ersetzt und das Rohr in den Einschnürungen abgeschmolzen. Die Spitzen der so erhaltenen kleinen Röhren, welche die einzelnen Substanzproben enthielten, wurden mit der Feile geritzt und die Röhren dann getrocknet und gewogen. Schließlich wurden die Spitzen abgebrochen und das Indiumtrichlorid in reinem Wasser aufgenommen. Die so bereiteten Lösungen waren in jedem einzelnen Falle klar, enthielten aber manchmal kleine Glaspartikelchen. Diese wurden durch Filtrieren entfernt und hierauf gewogen; ihr Gewicht wurde dem des leeren Rohres und der abgebrochenen Röhrenenden hinzugerechnet. — Thiel<sup>2)</sup> hat angegeben, daß ein Filtrieren der Indiumtrichloridlösung häufig notwendig war, um darin vorhandenes Eisenhydroxyd zu entfernen. Im Verlaufe dieser Untersuchung ist das Auftreten von Eisenoxyd jedoch niemals beobachtet worden.

Das im Indiumtrichlorid vorhandene Chlor wurde in der schon weiter oben mitgeteilten Weise durch Fällen mit einer Silbernitratlösung bestimmt und so das Verhältnis von Indiumtrichlorid zu Silberchlorid ermittelt. Den Berechnungen wurden die Atomgewichte  $Ag = 107.93$  und  $Cl = 35.473$  zugrunde gelegt<sup>3)</sup>.

1) Nilson und Pettersson, Journ. Chem. Soc. **53**, 814 [1888].

2) Zeitschr. für anorgan. Chem. **40**, 310 [1904].

3) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 7 [1906].

Indiumchlorid g	Silberchlorid g	Atomgewicht des Indiums
1) 2.1156	4.11421	114.80
2) 4.95920	9.64176	114.85
3) 1.98175	3.85125	114.95
4) 5.54540	10.77904	114.90
5) 1.46361	2.84557	114.86
6) 4.08602	7.94054	114.96
Durchschnitt		114.88

Bestimmung des Verhältnisses  
von Indiumtribromid zu Silberbromid.

Das Indiumtribromid wurde hergestellt durch Erhitzen von Indium in einem Strom von bromhaltigem Kohlendioxyd. Ein Gasgemisch von geeigneter Zusammensetzung ließ sich in einfachster Weise in der Art gewinnen, daß man das Kohlendioxyd durch eine mit Brom gefüllte Gaswaschflasche leitete. Zur Umwandlung des Indiums in sein Tribromid diente der für die Herstellung des Trichlorids bereits beschriebene Apparat. Das Indiumtribromid ist eine weiße, leicht sublimierende Substanz. Das Verhältnis von Indiumtribromid zu Silberbromid wurde ganz analog wie bei den Chlorverbindungen ermittelt. Für die Berechnung der Resultate wurde das Atomgewicht des Broms zu 79.953 angenommen<sup>1)</sup>.

Indiumbromid g	Silberbromid g	Atomgewicht des Indiums
7) 2.73494	4.34550	114.89
8) 7.69880	12.23341	114.86
9) 6.27450	9.96917	114.89
10) 5.36642	8.52741	114.85
11) 5.16112	8.20128	114.85
12) 4.98366	7.92009	114.81
Durchschnitt		114.86

Zusammenfassung.

Mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Irrtümer bei der Fällung und Wägung des Silberchlorids, welche durch die Löslichkeit dieses Silbersalzes<sup>2)</sup> bedingt werden, dürften die bei der Ermittlung des Ver-

<sup>1)</sup> Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1335 [1906].

<sup>2)</sup> Richards, Proceed. Amer. Acad. of Arts and Science **29**, 71 [1893]; Richards und Wells, Carnegie Institution Publicat. (Washington), April 1905.

hältnisses Indiumbromid zu Silberbromid gewonnenen Resultate wahrscheinlich genauer sein, als die bei den entsprechenden Chlorverbindungen erhaltenen; die Durchschnittswerte der beiden Reihen, 114.88 und 114.86, stimmen jedoch nahezu vollkommen überein. Auf Grund dieser Resultate glaube ich berechtigt zu sein, die Annahme der Zahl

**114.9**

als Atomgewicht des Indiums zu empfehlen.

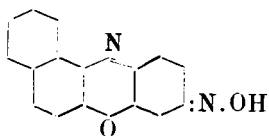
Auch bei dieser Gelegenheit möchte ich Hrn. Prof. L. M. Dennis, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sowie den HHrn. A. W. Browne und W. C. Geer, die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen wertvollen Beistand leisteten, meinen verbindlichsten Dank sagen.

Cornell University, Januar 1907.

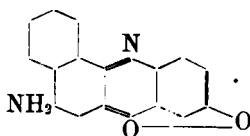
### 171. F. Kehrman und H. Prager: Über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Isorosindon.

(Eingegangen am 14. März 1907.)

Vor längerer Zeit<sup>1)</sup> haben Kehrman und de Gottrau nachgewiesen, daß das Einwirkungsprodukt des Hydroxylamins auf Naphtho-phenazon, welches von Fischer und Hepp<sup>2)</sup> für ein Oxim gehalten worden war (Formel I), in Wirklichkeit ein Amino-naphtho-phenazon (Formel II) ist:



I.



II.

Die genannten Chemiker haben gleichzeitig eine Untersuchung der von Fischer und Hepp beschriebenen vermeintlichen Oxime des Aposafraons und Isorosindons<sup>3)</sup> begonnen<sup>4)</sup>. Nach dem Fortgang von Hrn. de Gottrau habe ich diese Untersuchung gemeinsam mit Hrn. Dr. H. Prager fortgesetzt.

Inzwischen haben Fischer und Hepp<sup>5)</sup> die Richtigkeit unserer Beobachtungen bestätigt und gefunden, daß der für ein Oxim des

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2574 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **36**, 1807 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **33**, 1490 [1900].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **38**, 2574, Anm. 2 [1905].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **38**, 3435 [1905].