

# Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVIII. Mitteilung)

## Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxiden

Von

Ludwig Moser und Friedrich Siegmann

Aus dem Institut für analytische Chemie der Technischen Hochschule in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 7. November 1929)

Von den in der Nebengruppe der 3. Gruppe des periodischen Systems befindlichen Elementen Gallium, Indium, Thallium wurde von dem einen von uns und seinen Mitarbeitern bisher nur die quantitative Analyse des Galliums und Thalliums nach neuzeitlichen Methoden durchgearbeitet und darüber mehrere Mitteilungen veröffentlicht.

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Analyse des Indiums berichtet werden, über die mit Ausnahme einiger älterer Beobachtungen nur sehr wenig neuere Veröffentlichungen analytischer Art vorliegen, auf die noch weiter unten zurückzukommen sein wird. Ganz besonders stiefmütterlich aber wurden bisher die Trennungen dieses Metalls, die gerade wegen der Seltenheit und Kostbarkeit des Indiums und wegen des Fehlens eines typischen Indiumerzes von Wichtigkeit sind, behandelt. Da das Indium eben nur als Begleitelement, hauptsächlich in sulfidischen Erzen, in geringen Mengen vorkommt, so muß die Trennungsmethode besonders scharf und, wenn möglich, eine solche sein, bei der das Indium zuerst abgeschieden wird, denn nur so wird man die unerwünschte Erscheinung der Adsorption oder einer induzierten Fällung auf ein Mindestmaß herabdrücken können, durch die sonst die geringe Menge des Indiums in der absolut großen Menge des Niederschlages vom Begleitmetall schwer oder überhaupt nicht zu fassen wäre.

Als Element der 3. Gruppe des periodischen Systems zeigt das Indium analytisch manche Ähnlichkeit mit den Sesquioxiden und es sind seine Salze demgemäß in wässriger Lösung hydrolytisch gespalten, allerdings viel weniger als z. B. Eisen (III) oder Gallium, so daß es durch Ammoniumazetat nur teilweise abgeschieden werden kann; in dieser Hinsicht ähnelt es mehr dem Aluminium. Dagegen unterscheidet es sich von den dreiwertigen Metallen grundlegend durch seine Fällbarkeit

als Sulfid aus einer schwachen Lösung und schließt sich in dieser Hinsicht dem Zink an.

Als Ausgangsstoff für unsere Untersuchungen diene ungefähr 1 g Indiummetall, das in verdünnter Salzsäure gelöst wurde. In diesem Metall konnten spektroskopisch Spuren von Kalzium, dann Eisen und Zink nachgewiesen werden. Zur Trennung von diesen Verunreinigungen wurden die in der Arbeit geschaffenen Methoden angewandt, so daß uns schließlich praktisch reines Indiummetall zur Verfügung stand. Es ist selbstverständlich, daß alle indiumhaltigen Niederschläge wegen der Kostbarkeit von Indium wieder aufgearbeitet wurden.

### I. Einzelbestimmungen.

Bisher sind zwei Wägungsformen für Indium bekannt, die eine ist Indiumoxyd  $\text{In}_2\text{O}_3$  und die andere Indiumsulfid  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

#### 1. Die Bestimmung als Indium(III)oxyd.

Hiezu wird die Indium(III)chlorid-, nitrat- oder sulfatlösung mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, wobei das zuerst flockig ausfallende  $\text{In}(\text{OH})_3$  in die dichte, gut filtrierbare Form übergeht<sup>1</sup>.

Zur Überprüfung von nicht ganz sicheren Angaben<sup>2</sup> über die praktische Unlöslichkeit von  $\text{In}(\text{OH})_3$  in Ammoniak und in Ammoniumchlorid wurden Löslichkeitsversuche bei 20° unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Ohne auf viel Einzelheiten näher einzugehen, sei hervorgehoben, daß diese Versuche in ansteigender Reihe bis zu 10% Ammoniak und 20% Ammoniumchlorid und gemeinsam bis zu 10% von beiden Stoffen durchgeführt wurden. Diese Versuche ergaben, daß beim Eindampfen von je 500  $\text{cm}^3$  der so erhaltenen gesättigten Lösung in einer gewogenen Platinschale keine Gewichtszunahme derselben festzustellen war.

Daraus ergibt sich, daß  $\text{In}(\text{OH})_3$  in überschüssigem Ammoniak und in Ammoniumchlorid praktisch unlöslich ist.

In der oben erwähnten Arbeit gibt Thiel an, daß sich  $\text{In}(\text{OH})_3$  beim Verglühen zu  $\text{In}_2\text{O}_3$  nicht vollständig wasserfrei erhalten lasse; nach eigenen Erfahrungen ist das nicht der Fall, wenn man das Oxyd schließlich vor dem Gebläse glüht, wobei entgegen den Angaben von J. Meyer<sup>3</sup>, nach dem  $\text{In}_2\text{O}_3$  schon bei 950° flüchtig sein soll, wie auch A. Thiel feststellte, keine Gewichtsabnahme zu bemerken ist.

<sup>1</sup> Stolba, Dingler 198, 1870, S. 223; C. Renz, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 2763; 36, 1903, S. 2751; Z. anorg. Chem. 36, 1903, S. 101; A. Thiel u. H. Kölsch, Z. anorg. Chem. 66, 1910, S. 233; A. Thiel u. H. Luckmann, Z. anorg. Chem. 172, 1928, S. 353.

<sup>2</sup> R. E. Meyer, Ann. 150, 1869, S. 153; Stolba, a. a. O.

<sup>3</sup> J. Meyer, Z. anorg. Chem. 47, 1905, S. 231.

Selbst dann nicht, als wir das Glühen durch eine Stunde fortsetzten. Derartig hoch geglühtes  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist nicht hygroskopisch, selbst bei einstündigem Stehen an der Luft zeigte sich keine Gewichtszunahme. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift:

#### a) Durch Fällung mit Ammoniak.

Die ammoniumsalzhaltige oder ammoniumsalzfreie Indium(III)-Lösung (Chlorid, Nitrat, Sulfat) wird in der Wärme mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt und so lange im schwachen Sieden erhalten, bis der zuerst flockige Niederschlag dicht wird, dann wird heiß filtriert, mit heißem  $\text{H}_2\text{O}$  sorgfältig gewaschen (bei Gegenwart von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ist  $\text{In}_2\text{O}_3$  flüchtig!) und der vorgetrocknete Niederschlag samt dem Filter im Porzellan- oder Quarztiegel nach und nach auf Rotglut gebracht und zuletzt etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde vor dem Gebläse geglüht. Da er nicht hygroskopisch ist, kann er im offenen Tiegel gewogen werden.

#### b) Durch Fällung mit organischen Basen.

C. Renz<sup>4</sup> erzielt quantitative Fällung durch Dimethylanilin, Guanidin und Piperidin, ohne daß diese Fällungsmittel besondere Bedeutung erlangt hätten.

Von uns wurden Hexamethylentetramin, Pyridin, Anilin und Phenetidin versucht in der Absicht, mit ihnen eine Trennung des Indiums von anderen Metallen zu erzielen; es zeigte sich jedoch, daß nur die beiden erstgenannten Stoffe Indium vollständig ausfällten. Für Trennungen waren auch sie nicht zu gebrauchen, da sie stets die Begleitelemente mitfällten.

#### c) Hydrolysenmethoden.

Thiel und Kölsch<sup>5</sup> verwendeten Kaliumjodid-Kaliumjodat, wobei dichtes  $\text{In}(\text{OH})_3$  erhalten wird; da jedoch die Endazidität bei diesem System zur neutralen Reaktion der Lösung führt, so erweist sich das Gemisch für die Trennung der meisten hier in Frage kommenden Metalle als nicht geeignet.

Es lag nahe, die Versuche mit einem anderen Halogenid-Halogenatgemisch fortzusetzen, bei dem eine höhere Endazidität erreicht wird. Das in früheren Fällen bereits mehrfach mit gutem Erfolge angewandte System Bromid-Bromat führt jedoch für Indium zu einer zu hohen Endazidität, so daß immer etwas Indium(III)-ion in Lösung bleibt. Im Hinblick auf die basische Azetatmethode verhält sich Indium ähnlich wie Aluminium, indem es auch nicht quantitativ niedergeschlagen wird. Die Hydrolyse mit Ammoniumnitrit bewirkt wohl quantitative Fällung von sehr feinkörnigem  $\text{In}(\text{OH})_3$ , doch gelang es trotzdem nicht, das Indium so vom Zink oder von anderen Begleitmetallen zu scheiden.

<sup>4</sup> C. Renz, a. a. O.

<sup>5</sup> Thiel u. Kölsch, a. a. O.

Nach noch anderen erfolglosen Versuchen, zu denen auch jene mit Gerbsäure gehörten, fanden wir endlich im Kaliumcyanat ein geeignetes Mittel, die Hydrolyse durchzuführen und das Indium von verschiedenen Metallen mit gutem Erfolge zu trennen.

### Die Hydrolyse von In(III)ion mit Kaliumcyanat.

Die schwach saure ammonsalzhaltige oder ammonsalzfreie In(III)lösung, deren Volumen 200—400  $cm^3$  beträgt, wird mit einigen Tropfen Methylorange und kalt mit so viel 10%iger KCNÖ-Lösung versetzt, bis die Farbe der Lösung in Gelb umschlägt. Es wird zum Sieden erhitzt, wobei sich  $In(OH)_3$  in dichter Form abscheidet; dieses wird durch Papier filtriert, mit heißem  $H_2O$  chlorfrei gewaschen. Der vorgetrocknete Niederschlag wird samt dem Filter in den Porzellantiegel gebracht, nach dem Einäschern des Filters mit der vollen Flamme eines Teclubrenners auf Rotglut erhitzt und das erhaltene, lichtgelb gefärbte  $In_2O_3$  gewogen.

Angewendet wurde eine  $InCl_3$ -Lösung, die in 10  $cm^3$  0.0555 g  $In_2O_3$  enthielt.

Die Fällung mit Ammoniak	lieferte	0.0556 g $In_2O_3$
" " "	$H_2S$	" 0.0554 g $In_2O_3$
" " "	Kaliumcyanat	" 0.0556 g $In_2O_3$

### 2. Die Bestimmung als Indium(II)sulfid.

Schon die Entdecker des Indiums, Reich und Richter<sup>6</sup>, haben die Bildung von  $In_2S_3$  durch  $H_2S$  beobachtet, ebenso hat Cl. Winkler<sup>7</sup> derartige Untersuchungen durchgeführt. O. Brunck<sup>8</sup> gibt in seiner Arbeit, die von der Verwendung des Natriumhydrosulfits  $Na_2S_2O_4$  in der Analyse handelt, an, daß man durch Kochen einer Indiumlösung mit diesem Reagens  $In_2S_3$  quantitativ abscheiden könne. Eine neue eingehende Untersuchung über die Abscheidung des  $In_2S_3$  verdanken wir Thiel<sup>9</sup>. Es wird in essigsaurer, ammoniumazetathaltiger Lösung durch  $H_2S$  gefällt und das mit ammoniumazetathaltigem  $H_2O$  gewaschene Sulfid im  $H_2S$ -Strom auf 350° erhitzt, im  $CO_2$ -Strom erkalten gelassen und als  $In_2S_3$  gewogen.

Nach einer Angabe von Sumao Ato und Isaburo Wata<sup>10</sup> soll man Indium auch aus schwach mineral-saurer Lösung als Sulfid abscheiden können. Sie geben aber keine genaue Azidität, wenigstens nach dem uns nur zugänglichen Berichte im Zentralblatt, an, sondern sagen nur, daß es in einer 0.3 n. Lösung nicht vollkommen ausfalle. Durch eigene Versuche wurde festgestellt, daß man  $In_2S_3$  durch  $H_2S$  aus

<sup>6</sup> Reich u. Richter, J. prakt. Chem. 92, 1864, S. 480.

<sup>7</sup> Cl. Winkler, J. prakt. Chem. 162, 1867, S. 273.

<sup>8</sup> O. Brunck, Ann. 336, 1904, 281.

<sup>9</sup> Thiel u. Luckmann, a. a. O.

<sup>10</sup> Isaburo Wata u. Sumao Ato, Chem. Centr., II, 1926, S. 1774.

0.03 bis höchstens 0.05 n. HCl-Lösung vollständig abscheiden könne. Nach unseren Erfahrungen wird die Bestimmung des Indiums als  $\text{In}_2\text{S}_3$  am besten auf die untenstehende Art durchgeführt.

Durch Fällung von  $\text{In}_2\text{S}_3$  mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus 0.03 bis 0.05 *n*-salzsaurer Lösung.

Nach Thiel wird die 0.1 g Indium enthaltende, neutrale Lösung mit  $30 \text{ cm}^3$  2 *n*/1-Essigsäure,  $10 \text{ cm}^3$  2 *n*/1-Ammoniak versetzt und auf  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird  $\text{H}_2\text{S}$  bis zum Erkalten eingeleitet.

Man kann nach eigenen Erfahrungen ebenso gut aus 0.03 bis 0.05 *n*-salzsaurer Lösung fällen, was, wie unten gezeigt wird, für Trennungen von Bedeutung ist.

Thiel<sup>11</sup> schreibt zur Weiterbehandlung das Zumischen von etwas Schwefel und das Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom auf etwa  $400^\circ$  in einem gläsernen Luftbade bis zur Verflüchtigung des Schwefels vor.

Einfacher und sicherer erhitzt man  $\text{In}_2\text{S}_3$  in einem Strom von trockenem  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $350\text{--}400^\circ$  im Luftbad und läßt in diesem Gase erkalten. Dabei wird die thermische Dissoziation des  $\text{H}_2\text{S}$  hier, wie schon früher in anderen Fällen<sup>12</sup> zur Erzeugung von reinstem und sehr reaktionsfähigem Schwefel ausgenützt.

Angew.: $\text{In}_2\text{S}_3$ 0.0199	Gef.: $\text{In}_2\text{S}_3$ 0.0200
0.0199	0.0199
0.0199	0.0197

Man kann auch das durch Glühen erhaltene  $\text{In}_2\text{O}_3$  durch Erhitzen im  $\text{H}_2\text{S}$ -Gase auf  $350\text{--}400^\circ$  in  $\text{In}_2\text{S}_3$  glatt überführen und hat so die Möglichkeit einer einfachen Überprüfung seiner Reinheit.

## II. Trennungen.

### Indium von Zink.

Das Zink ist zweifellos eines der wichtigsten Begleitelemente des Indiums, da dieses hauptsächlich bisher in sulfidischen Erzen gefunden wurde. Bisher versuchte man, die Trennung in der Weise zu bewerkstelligen, daß man von der Schwerlöslichkeit des basischen Indiumsulfits Gebrauch machte<sup>13</sup>. Daß diese Methode nicht zuverlässig ist, wurde bereits von Thiel<sup>14</sup> festgestellt, auf dessen Ausführungen hier nur verwiesen zu werden braucht.

<sup>11</sup> Thiel u. Luckmann, a. a. O.

<sup>12</sup> Moser u. Schattner, Chem. Ztg. 45, 1921, S. 758; Moser u. Neusser, Chem. Ztg. 47, 1923, S. 541.

<sup>13</sup> Bayer, Ann. 158, 1872, S. 372.

<sup>14</sup> A. Thiel, Z. anorg. Chem. 40, 1904, S. 209.

Unsere mit Kaliumzyanat gemachten Erfahrungen zeigen, daß man die beiden Metalle mit diesem Mittel in einfacher und genauer Weise scheiden kann, wobei man bei Vorhandensein von wenig Zink mit einfacher Fällung auskommt. Ist mehr als die zehnfache Menge Zink vorhanden, dann wird die Fällung wiederholt.

#### Arbeitsvorschrift.

Die schwach saure Lösung beider Metalle wird mit so viel Ammoniumchlorid versetzt, als zur Bildung des Zinkammoniumkomplexes erforderlich ist, was, auf Zink berechnet, die sechsfache Menge ist. Nach Zusatz einiger Tropfen Methylorange setzt man so viel KCNO zu, daß die Farbe der Flüssigkeit in Gelb umschlägt. Man erhitzt allmählich zum Sieden und filtriert den dichten Niederschlag von  $\text{In}(\text{OH})_3$  ab und wäscht heiß aus. Wenn mehr als die zehnfache Menge Zink vorhanden ist, wird der Niederschlag in verdünnter  $\text{HCl}$  gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert und die Fällung wiederholt. Durch Glühen von  $\text{In}(\text{OH})_3$  wie oben erhält man  $\text{In}_2\text{O}_3$ , das vollständig frei von Zink ist.

In den vereinigten, eingeengten Filtraten wird das Zink als  $\text{ZnS}$  bestimmt.

Angew.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0240	Zn 0·0224	Gef.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0247	Zn 0·0223
0·0240	0·0332	0·0243	0·0332
0·0240	0·1110	0·0240	0·1105
0·0240	4·5	0·0243	—
0·0240	4·5	0·0239	—

In den beiden letzten Analysenbeispielen wurde  $\text{ZnSO}_4$  nur angenähert eingewogen; das Verhältnis von  $\text{In}:\text{Zn}$  war hier ungefähr 1:100.

#### Indium von Nickel.

Über diese Trennung liegen im Schrifttum keine Angaben vor.

Auch hier führte Kaliumzyanat wie oben zum Ziel, wobei genau derselbe Arbeitsvorgang eingehalten wird. Von Wichtigkeit ist es auch, bei dieser Trennung keinen größeren Überschuß an Zyanat zu verwenden, weil sonst Nickel mitfallen könnte. Bei Verwendung von Methylorange wird dies sicher vermieden.

Angew.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0240	Ni 0·0464	Gef.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0239	Ni 0·0466
0·0176	0·2320	0·0176	0·2324
0·0176	0·0324	0·0177	0·0324
0·0176	2·0	0·0176	—
0·0176	10·0	0·0176	—

Das letzte Beispiel zeigt, daß man so die etwa 50fache Menge Nickel neben Indium richtig finden kann.

## Indium von Kobalt.

Auch über diese Trennung sind im Schrifttum keine Angaben zu finden.

Da sich der Kobaltammoniumkomplex als ungeeignet erwies, die Trennung mit KCNO durchzuführen, so mußte nach anderen Möglichkeiten gesucht werden, das Kobalt in Lösung zu halten. Nach verschiedenen Versuchen fanden wir im Kaliumzyanid das geeignete Mittel.

Nach einer älteren Arbeit<sup>15</sup> soll die Fällung des Indiums aus zyanalkalischer Lösung durch Verkochen der überschüssigen Blausäure gelingen, was nach unseren Versuchen nur unvollständig der Fall ist, und überdies ist der so entstehende Niederschlag von  $\text{In}(\text{OH})_3$  derartig feinkörnig, daß seine Filtration Schwierigkeiten bereitet. Setzt man jedoch der einen geringen Zyankaliumüberschuß enthaltenden Lösung KCNO zu und kocht auf, dann erhält man quantitative Fällung von  $\text{In}(\text{OH})_3$ , das zuerst grobflockig und dann dichter, aber gut filtrierbar, ausfällt.

## Arbeitsvorschrift.

Zu der mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralisierten Lösung beider Salze setzt man so viel KCN, bis sich der anfänglich entstandene Niederschlag gelöst hat, dann erfolgt der Zusatz von wenigen Kubikzentimetern 10%iger KCNO-Lösung. Es wird zum Sieden erhitzt, wenige Minuten darin erhalten, und das ausgefallene  $\text{In}(\text{OH})_3$  weiter wie oben behandelt. Ist mehr als die zehnfache Menge Kobalt vorhanden, so wird die Fällung wiederholt.

Auf jeden Fall aber wird das geglühte  $\text{In}_2\text{O}_3$  in HCl gelöst und die Ammoniakfällung vorgenommen, da es nur so möglich ist, es alkalifrei zu erhalten. In den Filtraten wird das Kobalt aus ammoniakalischer Lösung durch Elektroanalyse bestimmt.

Bei Durchführung der doppelten Fällung kann man nach unseren Erfahrungen die 1000fache Menge Kobalt von Indium vollkommen trennen.

Angew.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0122	Co 0·0192	Gef.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0125	Co 0·0200
0·0122	0·0384	0·0125	0·0394
0·0122	0·0192	0·0122	0·0202
0·0122	2·0	0·0118	—
0·0122	6 0	0·0126	—

## Indium von Mangan.

Im Schrifttum finden sich keine Angaben über diese Trennung.

<sup>15</sup> Meyer, Z. anal. Chem. 8, 1869, S. 203.

Alle Versuche, das Indium bei Gegenwart von Mangan zu hydrolysieren, mißlingen trotz vielfacher Abänderung der Fällungsbedingungen, denn es fiel immer eine beträchtliche Menge  $\text{MnO}_2$  mit.

Hier halfen wir uns durch Fällung des Indiums mit  $\text{H}_2\text{S}$ , wobei so vorgegangen wurde, wie Thiel die Indiumfällung aus essigsaurer Lösung beschrieben hat.

#### Arbeitsvorschrift.

Die Indium(III)- und Mn(II)-Lösung wird mit Ammoniak neutralisiert, auf je  $100\text{ cm}^3$  Lösung  $30\text{ cm}^3$  2 *n*-Essigsäure und  $10\text{ cm}^3$  2 *n*-Ammoniak zugefügt, zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Es ist zu betonen, daß das Volumen der Lösung für  $10\text{ mg}$   $\text{In}_2\text{O}_3$  nicht mehr als  $100\text{ cm}^3$  betragen soll, weil sich sonst  $\text{In}_2\text{S}_3$  in zu dispersem Zustande abscheidet.

Um sicher zu sehen, ob bei der Fällung des Indiums Mangan mitfiel, lösten wir  $\text{In}_2\text{S}_3$  in  $\text{HCl}$  und schieden das Indium dann mit Ammoniak ab. Es zeigte sich in allen Fällen, daß das erhaltene  $\text{In}(\text{OH})_3$  reinweiß und das erhaltene  $\text{In}_2\text{O}_3$  schön lichtgelb gefärbt, also manganfrei, war.

Das im Filtrate befindliche Mangan wurde mit Bromwasser und Ammoniak gefällt und durch Abrauchen mit 2 Gew.-T.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1 Gew.-T.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  als  $\text{MnSO}_4$  bestimmt.

Hier genügt bei allen Gewichtsverhältnissen von Indium zu Mangan einmalige Fällung.

Angew.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0122	$\text{MnSO}_4$ 0·0868	Gef.: $\text{In}_2\text{O}_3$ 0·0121	$\text{MnSO}_4$ 0·0870
0·0122	0·1736	0·0121	0·1730
0·0122	0·3472	0·0118	0·3468
0·0122	0·8680	0·0123	—
0·0122	20·0 $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0·0120	—

#### Indium von Aluminium.

Diese Trennung gelingt am besten mit Schwefelwasserstoff, wobei das Aluminium vorteilhaft durch Sulfosalizylsäure in komplexer Lösung gehalten wird; es wird im Wesen so vorgegangen, wie dies bei der Trennung von  $\text{Fe}(\text{III})$  und  $\text{Al}$  schon früher ausgeführt wurde<sup>16</sup>.

#### Arbeitsvorschrift.

Die Lösung beider Metalle wird mit Sulfosalizylsäure und mit so viel Ammoniumcarbonat, daß neutrale Reaktion (Methylorange!) eingetreten ist, versetzt. Nach dem schwachen Ansäuern mit Essigsäure wird in die heiße Lösung  $\text{H}_2\text{S}$  eingeleitet. Das Volumen der Lösung soll nicht zu groß sein, weil sonst

<sup>16</sup> Moser u. Irányi, Monatsh. Chem. 43, 1922, S. 679, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 131, 1922, S. 679.

$\text{In}_2\text{S}_3$  in schlecht filtrierbarer Form ausfällt, es soll für 10 mg  $\text{In}_2\text{O}_3$  nicht mehr als 100  $\text{cm}^3$  betragen. Das filtrierte und mit Ammoniumazetat gewaschene  $\text{In}_2\text{S}_3$  wird in verdünnter HCl gelöst und die Fällung als  $\text{In}(\text{OH})_3$  mit Ammoniak vorgenommen.

Das im Filtrate befindliche Aluminium wird nach dem Eindampfen der Lösung mit konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zum Aufsteigen von  $\text{SO}_3$ -Dämpfen erhitzt und als  $\text{Al}(\text{OH})_3$  mit Ammoniak gefällt.

Angew.: $\text{In}_2\text{O}_3$	0·0122	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0·1016	Gef.: $\text{In}_2\text{O}_3$	0·0123	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0·1018
	0·0122		0·1016		0·0124		0·1010
	0·0122		0·1016		0·0122		—
	0·0122		0·2032		0·0120		0·2030
	0·0122		0·4064		0·0124		—
	0·0122		20·0		0·0128		—

Nur bei der letztangeführten Bestimmung, wo ungefähr die 1000fache Menge Aluminium vorhanden war, mußte doppelte Fällung angewendet werden.

#### Indium von Eisen.

Diese Trennung wurde bereits mehrfach versucht. Die erste derartige Angabe stammt von Meyer<sup>17</sup>, der  $\text{Fe}(\text{II})$  mit  $\text{KCN}$  komplex bindet und das Indium aus dieser Lösung durch längeres Kochen abscheidet. Der Nachteil dieser Methode liegt darin, daß größere Mengen von Eisen, wie sie bei der Aufarbeitung von indiumhaltigen Mineralien stets vorliegen, nicht vollständig in  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  übergehen. Dennis und Geer<sup>18</sup> behandeln  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$  und  $\text{In}(\text{CNS})_3$  mit Äther, wobei, wie sie selbst feststellten, immer auch etwas Indium in den Äther übergeht. Thiel<sup>19</sup> versucht  $\text{FeCl}_3$  bei 140° zu verflüchtigen, eine Trennung, die wohl präparative, aber wegen ihrer Umständlichkeit weniger analytische Bedeutung besitzt. Endlich sei noch der Methode von Mathers<sup>20</sup> gedacht, der geringe Mengen von Eisen durch Fällung mit Nitroso- $\beta$ -Naphthol abscheidet und so die Trennung vom Indium bewirkt.

Wir wollten auch hier wieder eine Trennung durch Fällung des Indiums mit  $\text{H}_2\text{S}$  aus essigsaurer Lösung durchführen, es zeigte sich jedoch, daß dabei immer etwas  $\text{FeS}$  mitfiel. Erst als es uns gelang, das Indium aus einer ganz schwachen mineral-sauren Lösung durch  $\text{H}_2\text{S}$  vollständig niederzuschlagen, ließ sich diese Trennung nunmehr erfolgreich durchführen, und man kann so selbst große Eisenmengen bei nur einmaliger Fällung glatt vom Indium scheiden.

<sup>17</sup> Meyer, a. a. O.

<sup>18</sup> L. M. Dennis u. J. W. Geer, Ber. D. ch. G. 34, 1901, S. 961.

<sup>19</sup> A. Thiel u. H. Kölsch, Z. anorg. Chem. 66, 1910, S. 283.

<sup>20</sup> Mathers, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 1903, S. 209.

## Arbeitsvorschrift.

Die Lösung von In(III) und Fe(III) wird tropfenweise mit Ammoniak bis zur Bildung eines Niederschlages versetzt und dieser kann in so viel 0·1 *n*-HCl gelöst, daß eine ungefähr 0·03 *n*-HCl-Lösung entsteht (keinesfalls darf sie stärker als 0·05/*n* werden, da sich sonst In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nicht quantitativ abscheidet). Nach dem Erwärmen der Lösung auf 70° (Kochen ist zu vermeiden, da sonst partielle Hydrolyse des Fe(III)ions erfolgen könnte) leitet man durch 2 Stunden H<sub>2</sub>S ein, filtriert vom In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, wäscht mit ganz schwach angesäuertem H<sub>2</sub>S-Wasser nach, und bestimmt das Indium entweder als In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> oder nach Lösen desselben in HCl durch Fällung mit Ammoniak.

Das im Filtrate befindliche Eisen wird durch Ammoniak als FeS gefällt und nach dem Lösen in HCl und nach Oxydation durch HNO<sub>3</sub> als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt.

Bei Vorhandensein größerer Eisenmengen wird in stark salzsaurer Lösung durch H<sub>2</sub>S zu Fe(II)ion reduziert, der Überschuß an H<sub>2</sub>S durch Einleiten von CO<sub>2</sub> entfernt und die Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Durch Zusatz von HCl wird wie oben auf eine Azidität von 0·03/*n* gebracht und die Fällung von In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mit H<sub>2</sub>S vorgenommen, wobei sich dieses eisenfrei abscheidet.

Angew.: In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·0170	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·0912	Gef.: In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·0166	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0·0916
0·0170	0·0912	0·0170	0·0910
0·0170	0·1824	0·0174	0·1828
0·0170	0·4560	0·0173	—
0·0170	0·4560	0·0171	—
0·0170	20·0 FeCl <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	0·0166	—

## Indium von Chrom.

Literaturangaben über diese Trennung sind keine vorhanden.

Wenn Chrom als Cr(VI)ion vorliegt, läßt sich die Trennung des Indiums mit Kaliumzyanat glatt durchführen.

## Arbeitsvorschrift.

Die nur schwach saure Lösung von In(III) und Cr(VI)ion wird mit einigen Tropfen Methylorange und mit so viel 10%iger KCN-Lösung versetzt, bis die Farbe der Lösung nach Gelb umschlägt. Nach dem Erhitzen zum Sieden scheidet sich dichtes In(OH)<sub>3</sub> ab, das wie oben weiterbehandelt wird.

Das im Filtrate befindliche Chrom wird nach dem Ansäuern mit konzentrierter HCl und Reduktion mit Alkohol zu Cr(III) mit Ammoniak bestimmt.

Nach unseren Erfahrungen genügt selbst bei Vorhandensein von sehr viel Chrom (500mal so viel als Indium) einfache Fällung.

Angew.: $\text{In}_2\text{O}_3$	0·0122	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0·0178	Gef.: $\text{In}_2\text{O}_3$	0·0124	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0·0178
	0·0122		0·0898		0·0121		0·0902
	0·0122		0·0898		0·0124		0·0904
	0·0122		6·0		0·0121		—
	0·0122		13·0		0·0121		—

Über andere Trennungen des Indiums wird später berichtet werden.

Der Akademie der Wissenschaften zu Wien sind wir für eine Geldspende, die zum Teil zur Deckung der aufgelaufenen Kosten dieser Arbeit verwendet wurde, zu Dank verpflichtet.

---