©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen

(XVIII. Mitteilung)

Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxyden

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 Sesquioxyden und es sind seine Salze demgemäß in wässeriger 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 schwachsauren Lösung und schließt sich in dieser Hinsicht dem Zink an.

Als Ausgangstoff für unsere Untersuchungen diente 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 In_2O_3 und die andere Indiumsulfid In_2S_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 $In(OH)_3$ in die dichte, gut filtrierbare Form übergeht [1].

Zur Überprüfung von nicht ganz sicheren Angaben [2] über die praktische Unlöslichkeit von $In(OH)_3$ 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 cm^3 der so erhaltenen gesättigten Lösung in einer gewogenen Platinschale keine Gewichtszunahme derselben festzustellen war.

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

In der oben erwähnten Arbeit gibt Thiel an, daß sich $In(OH)_3$ beim Verglühen zu In_2O_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 [3], nach dem In_2O_3 schon bei 950° flüchtig sein soll, wie auch A. Thiel feststellte, keine Gewichtsabnahme zu bemerken ist.

---

[1] 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. 288; A. Thiel u. H. Luckmann, Z. anorg. Chem. *172*, 1928, S. 353.

[2] R. E. Meyer, Ann. *150*, 1869, S. 153; Stolba, a. a. O.

[3] J. Meyer, Z. anorg. Chem. *47*, 1905, S. 231.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Selbst dann nicht, als wir das Glühen durch eine Stunde fortsetzten. Derartig hoch geglühtes In_2O_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 H_2O sorgfältig gewaschen (bei Gegenwart von NH_4Cl ist In_2O_3 flüchtig!) und der vorgetrocknete Niederschlag samt dem Filter im Porzellan- oder Quarztiegel nach und nach auf Rotglut gebracht und zuletzt etwa $^1/_4$ 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[4] 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[5] verwendeten Kaliumjodid-Kaliumjodat, wobei dichtes $In(OH)_3$ 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 $In(OH)_3$, doch gelang es trotzdem nicht, das Indium so vom Zink oder von anderen Begleitmetallen zu scheiden.

---

[4] C. Renz, a. a. O.

[5] Thiel u. Kölsch, a. a. O.

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

Die Hydrolyse von In(III)ion mit Kaliumzyanat.

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 KCNO-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
Kaliumzyanat	0·0556 g In_2O_3

2. Die Bestimmung als Indium(III)sulfid.

Schon die Entdecker des Indiums, Reich und Richter[6], haben die Bildung von In_2S_3 durch H_2S beobachtet, ebenso hat Cl. Winkler[7] derartige Untersuchungen durchgeführt. O. Brunck[8] 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[9]. 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[10] soll man Indium auch aus schwach mineralsaurer 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

[6] Reich u. Richter, J. prakt. Chem. *92*, 1864, S. 480.
Cl. Winkler, J. prakt. Chem. *102*, 1867, S. 273.
[8] O. Brunck, Ann. *336*, 1904, 281.
[9] Thiel u. Luckmaun, a. a. O.
[10] Isaburo Wata u. Sumao Ato, Chem. Centr., II, 1926, S. 1774.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

0·03 bis höchstens 0·05 n. HCl-Lösung vollständig abscheiden könne. Nach unseren Erfahrungen wird die Bestimmung des Indiums als In_2S_3 am besten auf die untenstehende Art durchgeführt.

Durch Fällung von In_2S_3 mit H_2S aus 0·03 bis 0·05 *n*-salzsaurer Lösung.

Nach Thiel wird die 0·1 *g* Indium enthaltende, neutrale Lösung mit 30 cm^3 2 *n*/1-Essigsäure, 10 cm^3 2 *n*/1-Ammoniak versetzt und auf 100 cm^3 verdünnt. Nach dem Erhitzen zum Sieden wird H_2S 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[11] schreibt zur Weiterbehandlung das Zumischen von etwas Schwefel und das Erhitzen im CO_2-Strom auf etwa 400° in einem gläsernen Luftbade bis zur Verflüchtigung des Schwefels vor.

Einfacher und sicherer erhitzt man In_2S_3 in einem Strom von trockenem H_2S auf 350—400° im Luftbad und läßt in diesem Gase erkalten. Dabei wird die thermische Dissoziation des H_2S hier, wie schon früher in anderen Fällen[12] zur Erzeugung von reinstem und sehr reaktionsfähigem Schwefel ausgenützt.

Angew.: In_2S_3	0·0199	Gef.: In_2S_3	0·0200
	0·0199		0·0199
	0·0199		0·0197

Man kann auch das durch Glühen erhaltene In_2O_3 durch Erhitzen im H_2S-Gase auf 350—400° in In_2S_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[13]. Daß diese Methode nicht zuverlässig ist, wurde bereits von Thiel[14] festgestellt, auf dessen Ausführungen hier nur verwiesen zu werden braucht.

---

[11] Thiel u. Luckmann, a. a. O.

[12] Moser u. Schattner, Chem. Ztg. *45*, 1921, S. 758; Moser u. Neusser, Chem. Ztg. *47*, 1923, S. 541.

[13] Bayer, Ann. *158*, 1872, S. 372.

[14] 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 $In(OH)_3$ ab und wäscht heiß aus. Wenn mehr als die zehnfache Menge Zink vorhanden ist, wird der Niederschlag in verdünnter HCl gelöst, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert und die Fällung wiederholt. Durch Glühen von $In(OH)_3$ wie oben erhält man In_2O_3, das vollständig frei von Zink ist.

In den vereinigten, eingeengten Filtraten wird das Zink als ZnS bestimmt.

Angew.: In_2O_3	0·0240	Zn 0·0224	Gef.: In_2O_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 $ZnSO_4$ nur angenähert eingewogen; das Verhältnis von In : 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.: In_2O_3	0·0240	Ni 0·0464	Gef.: In_2O_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 500fache Menge Nickel neben Indium richtig finden kann.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

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[15] 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 $In(OH)_3$ 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 $In(OH)_3$, das zuerst grobflockig und dann dichter, aber gut filtrierbar, ausfällt.

Arbeitsvorschrift.

Zu der mit Na_2CO_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 $In(OH)_3$ weiter wie oben behandelt. Ist mehr als die zehnfache Menge Kobalt vorhanden, so wird die Fällung wiederholt.

Auf jeden Fall aber wird das geglühte In_2O_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.:	In_2O_3 0·0122	Co 0·0192	Gef.:	In_2O_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.

[15] Meyer, Z. anal. Chem. *8*, 1869, S. 203.

Alle Versuche, das Indium bei Gegenwart von Mangan zu hydrolysieren, mißlangen trotz vielfacher Abänderung der Fällungsbedingungen, denn es fiel immer eine beträchtliche Menge MnO_2 mit.

Hier halfen wir uns durch Fällung des Indiums mit H_2S, 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 cm^3 Lösung 30 cm^3 2 *n*-Essigsäure und 10 cm^3 2 *n*-Ammoniak zugefügt, zum Sieden erhitzt und bis zum Erkalten H_2S eingeleitet. Es ist zu betonen, daß das Volumen der Lösung für 10 *mg* In_2O_3 nicht mehr als 100 cm^3 betragen soll, weil sich sonst In_2S_3 in zu dispersem Zustande abscheidet.

Um sicher zu sehen, ob bei der Fällung des Indiums Mangan mitfiel, lösten wir In_2S_3 in HCl und schieden das Indium dann mit Ammoniak ab. Es zeigte sich in allen Fällen, daß das erhaltene $In(OH)_3$ reinweiß und das erhaltene In_2O_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. NH_4Cl und 1 Gew.-T. $(NH_4)_2SO_4$ als $MnSO_4$ bestimmt.

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

Angew.: In_2O_3	0·0122	$MnSO_4$ 0·0868	Gef.: In_2O_3	0·0121	MNS_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 $MnSO_4$ 5 HO_2		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 Fe(III) und Al schon früher ausgeführt wurde[16].

Arbeitsvorschrift.

Die Lösung beider Metalle wird mit Sulfosalizylsäure und mit so viel Ammoniumkarbonat, daß neutrale Reaktion (Methylorange!) eingetreten ist, versetzt. Nach dem schwachen Ansäuern mit Essigsäure wird in die heiße Lösung H_2S eingeleitet. Das Volumen der Lösung soll nicht zu groß sein, weil sonst

[16] Moser u. Irányi, Monatsh. Chem. *43*, 1922, S. 679, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) *131*, 1922, S. 679.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

In_2S_3 in schlecht filtrierbarer Form ausfällt, es soll für 10 *mg* In_2O_3 nicht mehr als 100 cm^3 betragen. Das filtrierte und mit Ammoniumazetat gewaschene In_2S_3 wird in verdünnter HCl gelöst und die Fällung als $In(OH)_3$ mit Ammoniak vorgenommen.

Das im Filtrate befindliche Aluminium wird nach dem Eindampfen der Lösung mit konzentrierter H_2SO_4 bis zum Aufsteigen von SO_3-Dämpfen erhitzt und als $Al(OH)_3$ mit Ammoniak gefällt.

Angew.: In_2O_3	0·0122	Al_2O_3 0·1016	Gef.: In_2O_3	0·0123	Al_2O_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[17], der Fe(II) mit 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 $K_4Fe(CN)_6$ übergehen. Dennis und Geer[18] behandeln $Fe(CNS)_3$ und $In(CNS)_3$ mit Äther, wobei, wie sie selbst feststellten, immer auch etwas Indium in den Äther übergeht. Thiel[19] versucht $FeCl_3$ bei 140° zu verflüchtigen, eine Trennung, die wohl präparative, aber wegen ihrer Umständlichkeit weniger analytische Bedeutung besitzt. Endlich sei noch der Methode von Mathers[20] gedacht, der geringe Mengen von Eisen durch Fällung mit Nitroso-β-Naphthol abscheidet und so die Trennung vom Indium bewirkt.

Wir wollten auch hier wieder eine Trennung durch Fällung des Indiums mit H_2S aus essigsaurer Lösung durchführen, es zeigte sich jedoch, daß dabei immer etwas FeS mitfiel. Erst als es uns gelang, das Indium aus einer ganz schwach mineralsauren Lösung durch H_2S vollständig niederzuschlagen, ließ sich diese Trennung nunmehr erfolgreich durchführen, und man kann so selbst große Eisenmengen bei nur einmaliger Fällung glatt vom Indium scheiden.

---

[17] Meyer, a. a. O.
[18] L. M. Dennis u. J. W. Geer, Ber. D. ch. G. *34*, 1901, S. 961.
[19] A. Thiel u. H. Kölsch, Z. anorg. Chem. *66*, 1910, S. 288.
[20] Mathers, Journ. Amer. Chem. Soc. *39*, 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_2S_3 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_2S ein, filtriert vom In_2S_3, wäscht mit ganz schwach angesäuertem H_2S-Wasser nach, und bestimmt das Indium entweder als In_2S_3 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_3 als Fe_2O_3 bestimmt.

Bei Vorhandensein größerer Eisenmengen wird in stark salzsaurer Lösung durch H_2S zu Fe(II)ion reduziert, der Überschuß an H_2S durch Einleiten von CO_2 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_2S_3 mit H_2S vorgenommen, wobei sich dieses eisenfrei abscheidet.

Angew	In_2O_3 0·0170	Fe_2O_3 0·0912	Gef.:	In_2O_3 0·0166	Fe_2O_3 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 $FeCl_3 . 6 H_2O$		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 $In(OH)_3$ 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.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Angew.:	In_2O_3	0·0122	Cr_2O_3 0·0178	Gef.:	In_2O_3	0·0124	Cr_2O_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.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2b

Autor(en)/Author(s): Moser Ludwig, Siegmann Friedrich

Artikel/Article: Die Bestimmung und Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. (XVIII. Mitteilung) Die Bestimmung des Indiums und seine Trennung von den Monoxyden und Sesquioxyden. 612-622