

Beiträge zur Kenntnifs des Indiums;

von K. J. Bayer.

Bei der Reindarstellung einer gröfseren Menge von Indiumoxyd suchte ich vergeblich unter den bekannten Methoden nach einer sichern und rasch zum Ziele führenden; reines Indiumoxyd zu erhalten. Erst im weiteren Verlaufe der Arbeit ist es mir gelungen, eine solche aufzufinden. Dieselbe beruht darauf, dafs die löslichen Indiumverbindungen durch saures schwefligsaures Natron beim Kochen vollständig gefällt werden, was die Lösungen der das Indium begleitenden Metalle nur zum Theil thun, und gar nicht, wenn viel Ammonsalze zugegen sind.

Um auf diesem Wege reines Indiumoxyd zu erhalten, verfährt man folgendermassen: Das Freiburger Zink, welches das geeignetste Material dazu ist, wird in roher Salzsäure gelöst, so, dafs ein kleiner Theil davon ungelöst zurückbleibt; mit diesem zurückbleibenden Zink digerirt man die Lösung in der Kälte 24 bis 36 Stunden, wobei sich alles vorhandene Indium auf dem Zink niederschlägt; man giefst sodann die klare Chlorzinklösung vorsichtig ab, trennt durch Abschlämmen die Metallmasse von dem noch unangegriffenen Zink, setzt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzu, um das gebildete basische Chlorzink eben zu lösen, und wäscht den nun zurückbleibenden Metallschlamm so lange mit heifsem Wasser durch Decantation aus, bis sich keine saure Reaction mehr zeigt. Dieses Metallgemisch wird nun mit Salpetersäure behandelt, dabei scheidet sich gewöhnlich etwas Zinnoxid aus; ohne dieses abzufiltriren setzt man Schwefelsäure im Ueberschuß hinzu und dampft ein, bis alle Salpetersäure fortgetrieben ist; das Blei wird hierdurch als schwefelsaures Bleioxyd unlöslich abgeschieden, und die

übrigen Metalle, wie In, Zn, Cu, Cd und Fe gehen beim Behandeln mit Wasser als schwefelsaure Salze mit etwas Blei in Lösung. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag gut aus, und versetzt das von Kupfer etwas grün gefärbte Filtrat mit Ammoniak in grossem Ueberschufs; Cu, Zn und Cd werden gelöst, während alles In und Fe mit nur wenig Zn, Cd, Pb und Cu zurückbleibt. Diesen Niederschlag löst man nach gutem Auswaschen in der möglichst kleinsten Menge Salzsäure, versetzt mit saurem schwefligsaurem Natron im Ueberschusse und kocht so lange, bis fast aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist.

Alles Indium scheidet sich nun völlig frei von Cu, Zn, Cd und Fe als ein weisses, sehr fein krystallinisches Pulver aus. Man filtrirt dieses sofort ab, am besten mit der Bunsen'schen Wasserluftpumpe, und wäscht es mit heissem ausgekochtem Wasser aus. War viel Eisen zugegen, so scheidet sich leicht noch ein Theil desselben durch die Einwirkung der Luft mit aus und mengt sich dem Niederschlage bei; durch Filtration in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder besser durch nochmalige Fällung mit saurem schwefligsaurem Natron, sind auch die letzten Antheile desselben vollständig vom Indium zu trennen.

In dem so erhaltenen Indiumpräparate können sich noch schwefligsaures Bleioxyd und Natron vorfinden; und zwar rührt ersteres daher, weil auch Bleilösungen durch schwefligsaures Natron gefällt werden, letzteres von der Eigenschaft der unlöslichen Indiumverbindungen, Kali und Natron mit niederzureissen. Auf eine sehr einfache Weise gelingt es leicht diese Verunreinigungen fortzuschaffen; am besten dadurch, dafs man den erhaltenen weissen Niederschlag in wässriger schwefliger Säure löst, was sehr leicht unter Zurücklassung der geringen Menge des vorhandenen schwefligsauren Bleioxyds vor sich geht, und nach dem Filtriren die

Flüssigkeit kocht. In dem Maße als die schweflige Säure entweicht, schlägt sich das Indium völlig rein wieder nieder. Will man den Niederschlag auf einen Gehalt an Blei prüfen, so löst man ihn in verdünnter Schwefelsäure auf, dampft zur Trockne und löst die Masse in Alkohol. Bleibt dabei ein Rückstand, der sich nach längerer Digestion nicht mehr in Alkohol löst, so kann dieser $\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$ sein, wovon man sich jedoch im Spectralapparat überzeugen muß.

Das auf die angegebene Weise erhaltene Präparat bildet ein weißes, fein krystallinisches, leichtes Pulver; aus der Auflösung in wässriger schwefliger Säure kann man es beim allmäligen Verdampfen derselben in größeren, unter der Lupe erkennbaren Krystallen erhalten.

Säuren, selbst verdünnte, lösen es leicht unter Abgabe von schwefliger Säure auf; es ist deshalb dieses Präparat besonders zur Darstellung anderer Indiumverbindungen geeignet.

Zur Analyse dieser Verbindung wurde folgender Weg eingeschlagen. In ein etwa 8 Centimeter langes Röhrchen von sehr dünnem Glase, welches bei einer Weite von circa 9 MM. nur 0,9 Grm. wog, schmolz ich die im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknete Substanz ein und erhitze sie in einer zugeschmolzenen Verbrennungsröhre mit Salpetersäure von ungefähr 1,2 spec. Gewicht, nachdem ich das Röhrchen durch Schütteln zerbrochen hatte, Anfangs in kochendem Wasser, später bei 120°C . zwei Stunden lang. Beim Aufmachen der Röhre war kein Gasdruck bemerkbar.

Die erhaltene Flüssigkeit enthielt eine kleine Menge eines ausgeschiedenen weißen Körpers; sie wurde mit Salzsäure zur Trockne verdampft, um alles zu lösen und die Salpetersäure zu verjagen, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen und mit Ammoniak das Indium gefällt. Um alle Schwefelsäure aus dem Niederschlage zu entfernen, wurde diese Fällung nach gutem Auswaschen des erst erhaltenen

Niederschlag wiederholt, dieser sodann in Salpetersäure vorsichtig gelöst, das Filter gut ausgewaschen, Lösung und Filtrat in einem Platintiegel unter den üblichen Vorsichtsmafsregeln zur Trockne gebracht und geglüht. Das erhaltene Indiumoxyd betrug 61,48 pC.

In den vom Indiumoxyd beider Fällungen erhaltenen Flüssigkeiten wurde nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum bestimmt. Auf schweflige Säure berechnet ergaben sich 21,56 pC.

Der Rest konnte nur noch Wasser sein, was auch der Versuch bestätigte. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dafs das schwefligsaure Indiumoxyd erst bei 280° anfängt sich zu zersetzen, aber schon bei 260° alles Wasser ausgiebt, führte ich die Bestimmung desselben im Bunsen'schen Thermostat bei 260° aus; sie ergab 16,47 pC.

Da nun, wie Bunsen durch die Bestimmung der specifischen Wärme nachwies, dem Indium das Atomgewicht 56,7 und nicht 37,4 zukommt, mithin das Indiumoxyd die Formel In_2O_3 erhält, führen die gefundenen Resultate zu der Formel $2\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2 + 8\text{HO}$.

	Berechnet	Gefunden
In_2O_3	62,06	61,48
SO_2	21,68	21,56
HO	16,26	16,47
	<hr/> 100,00	<hr/> 99,51.

Bei 100° C. verliert das schwefligsaure Indiumoxyd 3 Aeq. Wasser, bei weiterem Erhitzen aber keine weiteren bestimmten äquivalenten Mengen; ist die Temperatur bis zu 280° gestiegen, so fängt es an schweflige Säure auszugeben, und erhitzt man zum Rothglühen, so bleibt nur noch ein durch etwas reducirtes Indium graulichgelb gefärbtes Oxyd zurück.

Seiner vollkommenen Unlöslichkeit in Wasser wegen eignet sich das schwefligsaure Indiumoxyd auch sehr gut zur

quantitativen Bestimmung und Trennung des Indiums von den anderen Metallen. Man hat nur nöthig, wenn viel Eisen zugegen, die Fällung ein zweites Mal zu wiederholen, um es vollkommen frei davon zu erhalten. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällt mit Ammoniak; im Falle Blei dabei ist, wägt man dieses mit, löst sodann in Salzsäure, dampft mit Schwefelsäure zur Trockne, nimmt mit Alkohol auf und bestimmt auf gewöhnliche Art das Bleioxyd als PbOSO_3 . Zu erwähnen ist noch, daß das PbOSO_3 immer, wenn auch nur geringe Mengen von Indium zurückhält.

Was die Trennung des Indiums von dem aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle anbetrifft, so kann ich nur das von Meyer Gesagte bestätigen, daß es sich nur von den aus sehr saurer Lösung fällbaren mit einiger Genauigkeit trennen läßt.

In der Hoffnung, eine dem schwefligsauren Salze analoge Verbindung des Indiumoxyds mit salpetriger Säure zu erhalten, versetzte ich die Lösung des Chlorürs mit salpetrigsaurem Kali. In der Kälte blieb alles klar; beim Kochen aber fiel allmählig ein weißer Niederschlag, während salpetrige Säure entwich. Auch diese Fällung erfolgte vollständig, so daß im Filtrate kein Indium mehr nachzuweisen war.

In dem Niederschlage konnte weder salpetrige Säure noch Kali nachgewiesen werden; die Untersuchung ergab, daß er nach der Formel $\text{In}_2\text{O}_3, 3\text{HO}$ zusammengesetzt ist.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimerath Bunsen für die Theilnahme, mit der er meine Arbeit beehrte, hiermit noch meinen innigsten Dank auszusprechen.

Heidelberg, 1871.



Ausgegeben am 21. Juni 1871.

Druck von Wilhelm Keller in Gießen.