

habe, in der Absicht, über seine Structur Aufschluss zu erhalten. Ich habe bereits eine vorläufige Mittheilung über durch weitgehende Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Producte veröffentlicht<sup>1)</sup>. Auf diese Weise ist es mir gelungen, ein Salz jenes interessanten Spaltungsproductes des Epinephrins, auf das ich vor einigen Jahren als coniïn-piperidin-artigen Körper aufmerksam machte, in Krystallform zu erhalten. Fügt man zu einem krystallinischen Salz dieser Base, das bei der Oxydation mit Salpetersäure erhalten wurde, kaustisches Alkali, so bemerkt man denselben charakteristischen Geruch, den man erhält, wenn man Epinephrin selbst mit einem Ueberschuss von Alkali behandelt. Ich möchte noch hinzufügen — ohne jedoch, bevor meine Arbeit weiter fortgeschritten ist, irgend welche Schlüsse zu ziehen —, dass dieses Salz bei gelindem Erhitzen mit gepulvertem Kaliumhydrat einen Geruch von sich giebt, der von dem des Pyrrolidins nicht zu unterscheiden ist. Nach weiterem Schmelzen bei grösserer Hitze entsteht der Fischgeruch der Amine, während noch später reichliche Mengen Pyrrol entwickelt werden.

### 330. Carl Renz: Ueber Indiumoxyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Da das Indium in vieler Beziehung Aehnlichkeit mit dem Aluminium zeigt, so erschien es mir nicht uninteressant, das Indiumoxyd in Bezug auf seine Krystallisationsfähigkeit, Schmelzbarkeit und die Existenz polymerer Oxyde zu untersuchen.

Nach den bisherigen Literaturangaben stellt das Indiumoxyd ein gelbes, unschmelzbares, nicht flüchtiges, amorphes Pulver dar<sup>2)</sup>, das in verdünnten Säuren beim Erwärmen leicht löslich und dessen Hydroxyd in Ammoniak<sup>3)</sup> und Chlorammonium<sup>4)</sup> vollständig unlöslich ist.

Was die gelbe Farbe des Oxyds anlangt, so vermuthet Winkler, dass dieselbe durch eine Spur beigemengten Eisenoxyds verursacht sei<sup>5)</sup>. Er konnte aber, trotzdem er das Indium mehrfach als Schwefelindium fällte, kein weisses Oxyd erhalten, obwohl analytisch Eisen nicht mehr nachweisbar war.

<sup>1)</sup> American Journal of Physiology 8 [1903].

<sup>2)</sup> Winkler, Journ. für prakt. Chem. 102, 288.

<sup>3)</sup> Stolba, Dingler's polyt. Journ. 198, 223. Winkler, Journ. für prakt. Chem. 94, 7; 102, 288.

<sup>4)</sup> Meyer, Ann. d. Chem. 150, 153.

<sup>5)</sup> Winkler, Journ. für prakt. Chem. 102, 287.

Das zu meinen Versuchen verwendete Indiumoxyd<sup>1)</sup> enthielt noch Spuren von Eisen und wurde durch mehrfaches Fällen als Indiumsulfid gereinigt, bis analytisch kein Eisen mehr nachweisbar war.

Das so erhaltene Oxyd ist ein strohgelbes, amorphes Pulver. Die gelbe Farbe ist ihm demnach wohl eigenthümlich.

#### Polymere Indiumoxyde.

Bei Versuchen, das Indiumoxyd zu schmelzen, wurde beobachtet, dass dessen gelbe Farbe bei sehr hohen Temperaturen in weiss übergeht und beim Erkalten auch so bleibt.

Zur näheren Untersuchung dieser Farbenveränderung wurde auf folgende Weise verfahren:

Da Tiegel aus Platin oder Porzellan den angewandten hohen Temperaturen nicht Stand hielten und solche aus Porzellan ausserdem auch nicht zweckmässig erschienen — das Indiumoxyd geht bei Weissgluth leicht Verbindungen mit Silicaten ein — so habe ich ein grösseres, sehr starkes Blech aus reinem Iridium benutzt.

Eine abgewogene Menge Indiumoxyd wurde auf dem Iridiumblech von unten her vorsichtig mit einer Gebläseflamme (Leuchtgas und Sauerstoff) zur stärksten Weissgluth erhitzt, wobei nach einiger Zeit die gelbe Farbe des Oxyds in Grau überging. Die Menge Oxyd, welche an Gewicht etwas abgenommen hatte, wird dann mit verdünnter Salzsäure erhitzt, wobei ein Theil in Lösung geht, während ein weisser Rückstand bleibt, der auch in heisser, concentrirter Salzsäure, concentrirter Schwefelsäure und Königswasser vollständig unlöslich ist.

Die verdünnte, salzsaure Lösung des gelösten Theils wird mit überschüssigem Ammoniak versetzt, wobei Indiumhydroxyd ausfällt, von dem aber bei weiterem Ammoniakzusatz wieder ein kleinerer Theil in Lösung geht.

Es wird noch ein grosser Ueberschuss von concentrirtem Ammoniak zugefügt und filtrirt. Das nach dem Filtriren zurückgebliebene Hydroxyd liefert nach dem Trocknen beim Glühen gewöhnliches gelbes Indiumoxyd.

Der im ammoniakalischen Filtrat gelöste Theil kann durch Zusatz von Salzsäure bis annähernd zur Neutralisation ausgefällt werden und giebt nach dem Trocknen ein weisses Hydroxyd, das beim Glühen in ebenfalls grauweisses Oxyd übergeht.

Wird dieses Oxyd wieder in verdünnter Salzsäure gelöst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so löst sich nicht mehr alles auf. Es scheinen demnach hier ähnliche Verhältnisse vorzuliegen, wie sie

<sup>1)</sup> Von E. Merck in Darmstadt bezogen.

Herz<sup>1)</sup> beim Zink-, Aluminium- und Chrom-Hydroxyd beobachtet hat, bei denen auch zuerst leicht lösliche Formen entstehen, die allmählich immer schwerer löslich werden.

Das beim ersten Versuch zurückgebliebene, gewöhnliche, gelbe Indiumoxyd kann durch Erhitzen auf dem Iridiumblech in der schon beschriebenen Weise noch weiter verwandelt werden, und es spielt sich derselbe Vorgang wie eben beschrieben ab.

Der Versuch wurde oftmals ausgeführt. Das jedesmal zur Verwendung gelangte Indiumoxyd wurde stets vorher durch Lösen in verdünnter Salzsäure und darauf folgenden Zusatz eines grossen Ueberschusses von concentrirtem Ammoniak, in welchem es ganz unlöslich blieb, geprüft.

Es existiren demnach (da später auch noch die Krystallisation des Indiumoxyds beschrieben werden wird) folgende vier verschiedene Modificationen des Indiumoxyds:

1.	2.	3.	4.
Gelbes Indiumoxyd: ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Löslich in Säuren; Hydroxyd unlöslich in Ammoniak und in Chlorammonium. Amorph.	Weisses Indiumoxyd: ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Unlöslich in Säuren. Amorph.	Weisses Indiumoxyd: ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ). Löslich in Säuren; Hydroxyd löslich in Ammoniak; durch Chlorammonium gefällt. Amorph.	Krystallisirtes Indiumoxyd: ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ).

Zur weiteren Prüfung dieser verschiedenen Indiumoxyde wurde vor allem eine spectralanalytische Untersuchung ausgeführt, die für sämtliche Oxyde eine vollständige Uebereinstimmung ergab.

Das unter 2. beschriebene, dem stark geglühten Aluminiumoxyd entsprechende, in Königswasser und den übrigen concentrirten Säuren vollständig unlösliche, weisse Oxyd bleibt auch bei längerem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Salpetersäure im geschlossenen Rohr auf 200° fast ungelöst und unverändert, im Gegensatz zu anderen geglühten Oxyden, wie z. B. Aluminiumoxyd und Ceroyd (Wyrouboff, Compt. rend. 127, 863). Ebenso wenig wird es durch schmelzende kaustische oder kohlen saure Alkalien gelöst.

Das unter 3 beschriebene Indiumoxyd wurde zur quantitativen Bestimmung in verdünnter Salzsäure gelöst, beinahe eingedampft, in Wasser aufgenommen und durch Kochen dieser Lösung mit Natrium-

<sup>1)</sup> Vergl. Herz, Zeitschr. für anorg. Chem. 25, 155; 27, 390; 28, 344 und 474.

bisulfit weisses Indiumsulfid<sup>1)</sup> gefällt. Hierin wurde das Indium als Oxyd bestimmt.

0.6345 g Sbst.: 0.3964 g  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Ber. In 51.3. Gef. In 51.6.

Dieses Oxyd wurde jedoch nur in sehr geringer Menge erhalten, sodass es nicht näher untersucht werden konnte.

#### Schmelzbarkeit und Krystallisation des Indiumoxyds.

Um die Schmelzbarkeit des Indiumoxyds zu untersuchen, wurden Stäbchen dieses Oxyds (wie sie bei Nernst'schen Glühlichtlampen Verwendung finden) direct der Gebläseflamme (Wasserstoff und Sauerstoff) ausgesetzt. Dieselben wurden leicht brüchig, doch zeigte es sich, dass zur Controlle benutzte Stäbchen aus Aluminiumoxyd längst schmolzen, als das Indiumoxyd noch vollständig unverändert war.

Ferner wurde Indiumoxyd auf dem Boden einer Schale aus hessischem Thon einige Centimeter hoch aufgeschichtet und direct mit der Flamme erhitzt, ohne dass auch hierbei die Masse zum Schmelzen gebracht werden konnte.

Als jedoch einmal bei einem Versuch mit einer grossen Menge Oxyd die Flamme entfernt wurde, war die obere Schicht mit glänzenden Krystallfittern bedeckt, die jedoch zu klein waren, als dass weitere Untersuchungen damit hätten vorgenommen werden können.

Ebenso wenig lieferte ein in grösserem Maassstabe im elektrischen Ofen ausgeführter Versuch bessere Ergebnisse.

#### 331. G. Goldschmiedt und O. Hönigschmid: Zur quantitativen Bestimmung des Methyls am Stickstoff.

[Aus dem chem. Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.]

(Eingegangen am 25. Mai 1903.)

Vor nahezu 10 Jahren hat Schranzhofer<sup>2)</sup> auf Veranlassung des Einen von uns die Einwirkung von Jodmethyl auf Papaverinsäure studirt und hierbei drei Verbindungen erhalten, von welchen die eine in schönen, gelben Täfelchen krystallisirende als Methylbetain der Papaverinsäure oder  $\alpha$ -Veratroylapophyllensäure bezeichnet worden ist.

<sup>1)</sup> Bayer, Ann. d. Chem. 158, 372.

<sup>2)</sup> Monatsh. f. Chem. 14, 521 [1893].