

Die Drehung wurde sowohl in absolut-alkoholischer als auch in Aceton-Lösung bestimmt.

In absolutem Alkohol ergibt sich:

$$c = 4.2788, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +24', [\alpha]_D^{17} = +4^\circ 40'.$$

In Aceton:

$$c = 8.1312, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +40', [\alpha]_D^{17} = +4^\circ 5'.$$

Nach derselben Vorschrift wurde auch das α -Brom-pikrotoxinin entbromt. Der dabei resultierende Körper hatte dieselben Eigenschaften wie der aus dem β -Brom-pikrotoxinin hergestellte.

0.1926 g Sbst.: 0.4236 g CO₂, 0.0944 g H₂O.

C₁₄H₁₆O₆. Ber. C 60.0, H 5.8.

Gef. » 60.0, » 5.5.

Die Drehung wurde in Acetonlösung bestimmt.

$$c = 7.576, l = 2 \text{ dm}, \alpha_D = +34', [\alpha]_D^{17} = +3^\circ 49'.$$

Aus dem reinen Pikrotoxinin entsteht durch Bromieren in wäßriger Lösung dasselbe Brom-pikrotoxinin wie aus dem Pikrotoxin.

3 g ergaben 3.35 g Bromprodukt vom Zersetzungspunkt 258°. Es wurde, ohne es umzukristallisieren, lufttrocken analysiert.

0.1540 g Sbst.: 0.2665 g CO₂, 0.0601 g H₂O. — 0.2912 g Sbst.: 0.1462 g AgBr.

C₁₅H₁₅BrO₆. Ber. C 48.5, H 4.2, Br 21.6.

C₁₄H₁₅BrO₆. » » 46.8, » 4.2, » 22.3.

Gef. » 47.2, » 4.4, » 21.4.

Zum Schluß möchte ich noch die von E. Schmidt für das Benzoyl-pikrotoxinin gefundenen Werte anführen, welche gut mit der von mir für das Pikrotoxinin angenommenen Formel im Einklang stehen.

C₁₅H₁₅O₆C₇H₅O. Ber. C 66.6, H 5.1.

C₁₄H₁₅O₆C₇H₅O. Ber. » 65.6, » 5.2.

Schmidt fand im Mittel » 65.1, » 4.8.

262. A. Hedvall: Über Rinmanns Grün.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juni 1912).

Wenn man Zinkoxyd (oder in ZnO durch Erhitzung umwandelbare Zinksalze) zusammen mit Kobaltoxyd (oder in Kobaltoxyd durch Erhitzung umwandelbare Kobaltsalze) glüht, entsteht die grüne Substanz, die man Rinmanns Grün oder Kobaltgrün nennt. Denselben Körper erhält man, wenn man durch Lötrohranalyse mit Kobaltnitrat auf Zink prüft. Über die Zusammensetzung dieses Körpers wird nichts Bestimmtes in der Literatur gesagt.

Wagner beschreibt¹⁾ einige Darstellungsmethoden usw. und betrachtet die Substanz als eine Mischung von Kobaltzinkat (CoZnO_2) mit dem einen oder dem anderen von den beiden Oxyden, wobei der Überschuß die Farbe beeinflusst. Nach einer anderen Angabe²⁾ sollte Rinmanns Grün eine Mischung von 88 Tln. ZnO mit 12 Tln. CoO sein. Es liegen keine Analysen vor.

Um die Zusammensetzung dieses Körpers zu bestimmen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Strömholm eine Untersuchung vorgenommen, deren erste Ergebnisse hier mitgeteilt werden.

Ich habe Rinmanns Grün durch Glühen von Zinkoxyd mit Kobaltcarbonat oder Kobaltoxalat in verschiedenen Proportionen bei ca. 1100° und Abkühlung in CO_2 -Atm. dargestellt, wobei ich (vergl. oben) entweder ZnO oder CoO im Überschuß bekommen habe. Diese beiden Oxyde und auch die grüne Substanz wurden immer krystallinisch erhalten. Das CoO ist oft wohlausgebildet in roten Oktaedern oder in Kombination von +- und --Tetraedern. Erst als ich KCl als Fluß (ca. 150%) angewendet hatte, habe ich die außerordentlich kleinen Krystalle von Rinmanns Grün größer (etwa 2—3 qmm) bekommen. Öfters haben sie eine sehr regelmäßige Begrenzung. Sie sind positiv hexagonal, meistens in sehr dünnen Tafeln (\perp c-Achse) ausgebildet, von schöner grüner Farbe. Manchmal auch in langen Nadeln oder in skelettartig geordneten, kleinen Pyramiden.

Der Brechungsindex ist hoch, > 2.2 ; das spez. Gew. = 5.69 (17.5°).

Ich habe auch eine Analyse ausgeführt, wobei sich ergeben hat 1. daß kein Co von höherem Wert als II vorkommt, 2. daß die Zusammensetzung durch 1 CoO , 4.8 ZnO ausgedrückt wird. Möglicherweise kann, der Schwierigkeit wegen, die grünen Krystalle frei von Einschlüssen von CoO zu erhalten, die Zahl 4.8 ein wenig vermehrt werden, z. B. auf 5. Hiermit stimmt auch sehr wohl eine auf rein mikroskopischem Wege ausgeführte Bestimmung. Ob man es hier mit Mischkrystallen oder mit einem chemischen Individuum zu tun hat, ist bis jetzt schwierig zu entscheiden.

Untersuchungen hierüber und über mögliche, gleichartige Verhältnisse zwischen CoO und anderen Oxyden werden fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium.

¹⁾ C. 1856, 431.

²⁾ Vanino, Ch. Z. 25, 497.