

Zwischen der Wirkung des Bromürs und Jodürs ist mithin kein nennenswerther Unterschied, da man auf 53 bezw. 54 pCt. des Verkettungsproductes rechnen kann, aber gegenüber dem Propylacetessigester (Ausbeute [Kap. 7] 72.4 bezw. 78 pCt.) fällt es auf, dass Allyl ungünstiger ist. Man könnte hierdurch zu der Vermuthung gedrängt werden, dass die Doppelbindung ein Ausweichen gegenüber den Collisionen erschwert.

Aus den mitgetheilten Versuchen glaube ich folgenden Schluss ziehen zu dürfen: Bei Verkettungen von Kohlenstoffketten wird der Verlauf der Reaction mit bestimmt durch die Besetzung der kritischen Stellen 1—5 und 1—6 durch Kohlenstoffatome. Je mehr dieser Atome sich an diesen Stellen befinden, desto grösseren Schwierigkeiten begegnet die Verkettung.

Ich möchte diesen Factor, der neben anderen die Art der Umsetzung beeinflusst, als den räumlichen bezeichnen. Er ist in vielen Fällen, wie auch meine späteren Mittheilungen zeigen werden, der ausschlaggebende. Ob diese Erfahrung und der Grundgedanke meiner »dynamischen Hypothese« zu einer Theorie des chemischen Kampfes um den Raum führen wird, muss der Zukunft überlassen bleiben.

Bei der Ausführung der beschriebenen Versuche erfreute ich mich der werthvollsten Unterstützung seitens des Hrn. Dr. H. Tryller, dem ich auch an dieser Stelle bestens danken möchte.

Riga, $\frac{7}{19}$ October 1895.

523. S. M. Losanitsch: Ueber Milosin, Alexandrolit und Avalit.

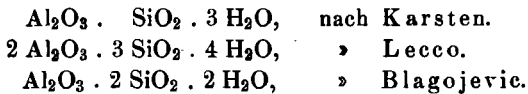
[Auszug aus der Mittheilung der serb. Akademie.]

(Eingegangen am 24. October.)

Milosin und Avalit sind zwei serbische Mineralien, deren Zusammensetzung aber noch nicht festgestellt ist. Um die Frage zu lösen, habe ich diese Arbeit übernommen, welche mich gleichzeitig zur Entdeckung eines neuen Minerals geführt hat. Diese Mineralien haben auch einen praktischen Werth, da sie die Begleiter unserer Quecksilbererze sind.

Milosin findet sich in den Höhlungen mehrerer unserer mit Avalit imprägnirten Quarze. Es ist eine grüne oder blaugrüne erdige Masse.

Die erste quantitative Analyse des Milosins haben wir [von Karsten ¹⁾] und später untersuchten es Lecco ²⁾] und Blagojevic ³⁾]. Nach diesen Analysen hat Milosin folgende Zusammensetzung:



Worin durch ca. 3 pCt. Chromoxyd die äquivalente Menge des Aluminiumoxyds vertreten ist.

Nach mikroskopischen Untersuchungen von Kengot ⁴⁾] besteht die Masse des Milosins aus einem krystallinischen und einem amorphen Theile. Der krystallinische Theil, sagt Kengot, ist wahrscheinlich Kaolin: $\text{H}_2\text{O} . \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} . 2 \text{SiO}_2$, und der amorphe Milosin: $\text{H}_2\text{O} . \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} . \text{SiO}_2$, worin ein Theil der Thonerde durch Chromoxyd vertreten ist. Diese Formel ist ein Rest der Lecco'schen Formel, nachdem von derselben die Formel des Kaolins abgezogen ist.

Als ich ein Mal ein grösseres Quantum von Milosin in Händen hatte, merkte ich, dass verschiedene Stücke desselben in verschiedenen Nüancen zwischen Grün und Blau gefärbt waren. Durch die nähere Untersuchung kam ich zu dem Schluss, dass dieses Material ein Gemenge aus einem blauen und einem grünen Mineral ist. Für das blaue Mineral werde ich den alten Namen Milosin beibehalten. Das grüne Mineral aber werde ich nach dem Namen unseres Königs Alexandrolit nennen.

Milosin. Milosin hat eine blaugraue Farbe; unter dem Mikroskop zeigt er sich durchsichtig und krystallinisch; sein Wasser verliert er erst in der Glühhitze unter Beibehaltung der Farbe; in kochenden Säuren ist er wenig löslich und von Fluorwasserstoffsäure wird er sehr leicht aufgelöst. Eine bei 130° getrocknete Probe ergab bei der Analyse:

Siliciumoxyd	46.37
Aluminiumoxyd	30.18
Chromoxyd	9.75
Eisenoxyd	0.91
Magnesiumoxyd	Spur
Kaliumoxyd	Spur
Wasser	13.76
	<hr/>
	100.88

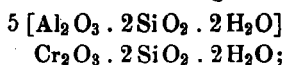
¹⁾ Poggendorf's Ann. 47, 485.

²⁾ Zürich. Naturf. Gesellsch. 17, 68.

³⁾ Geolog. Annalen der Balkanhalbinsel (serb.) II. 72.

⁴⁾ Zürich. Naturf. Gesellsch. 14, 211.

Nach diesen Zahlen hat Milosin folgende Formel:



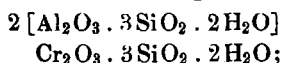
dieselbe verlangt:

SiO ₂	45.34
Al ₂ O ₃	31.89
Cr ₂ O ₃	9.56
H ₂ O	13.51
	<hr/>
	100.00

Alexandrolit. Alexandrolit hat eine schöne grüne Farbe; er ist undurchsichtig und amorph; er verliert sein Wasser erst in der Glühhitze und wird braun; in kochenden Säuren ist er wenig löslich und in Fluorwasserstoffsäure sehr leicht. Eine bei 130° getrocknete Probe gab bei der Analyse:

Siliciumoxyd	52.07
Aluminiumoxyd	20.76
Chromoxyd	13.61
Eisenoxyd	2.22
Magnesiumoxyd	Spur
Kaliumoxyd	Spur
Wasser	10.88
	<hr/>
	99.67

Diese Zahlen stimmen mit der folgenden Formel überein:



dieselbe verlangt:

SiO ₂	53.73
Al ₂ O ₃	20.30
Cr ₂ O ₃	15.22
H ₂ O	10.75
	<hr/>
	100.00

Avalit. Das erste Mal habe ich einen unreinen Avalit analysirt¹⁾. Jetzt bin ich im Stande, nicht nur die Zusammensetzung dieses Minerals festzustellen, sondern kann auch etwas Näheres über sein Vorkommen und seine genetische Beziehung zum Milosin und Alexandrolit mittheilen.

Avalit findet sich bei uns als Begleiter des Quarzes und des Dolomits, in diesem Gesteine stärker oder schwächer imprägnirt, so dass sie durch dieses Mineral grünlich gefärbt sind. Solche avalitische Quarze sind bei uns sehr stark in den Serpentin verbreitet, das ganze Land in drei parallelen Nord—Süd-Richtungen durch-

¹⁾ Diese Berichte 17, 1774.

ziehend. Neben einigen solchen avalitischen Quarzen kommen grössere Massen von avalitischen Dolomiten vor. Alle diese avalitischen Quarze und Dolomite sind Quecksilber führend.

Die mexicanischen Quecksilbererze in Guadelkasar kommen ebenfalls in einem avalitischen Quarze vor, welcher ebenfalls den Serpentin durchdringt.

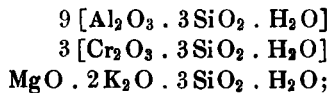
In den Spalten des avalitischen Quarzes der Quecksilbergrube »Avala« findet sich eine grüne Erde, welche neben Beimengungen (Sand, Chromit, Cinoborit) einen erdigen und einen krystallisirten Avalit enthält. Durch Schlämmen kann man den erdigen Avalit rein bekommen. Den krystallisirten Avalit aber kann man nicht vollständig vom Quarz trennen, da beide gleiches spec. Gew. besitzen.

Erdiger Avalit hat eine helle grüne Farbe und der krystallisirte ist smaragdgrün. Befeuchteter erdiger Avalit riecht wie der befeuchtete Thon. Erdiger sowie krystallisirter Avalit verliert sein Wasser erst in der Glühhitze unter Bräunung. Avalit ist in Säuren unlöslich, aber von Fluorwasserstoffsäure wird er stürmisch aufgelöst.

Eine bei 130° getrocknete Probe des erdigen Avalits ergab bei der Analyse folgende Zahlen. Die gleiche Zusammensetzung hat auch krystallisirter Avalit; er ist aber etwas sandhaltig, deswegen zeigt er einen höheren Kieselsäuregehalt.

Siliciumoxyd	54.66
Aluminiumoxyd	20.46
Chromoxyd	10.88
Eisenoxyd	1.18
Magnesiumoxyd	2.06
Kaliumoxyd	4.61
Wasser	5.66
	<hr/>
	99.51

Diese Zahlen stimmen mit folgender Formel überein:

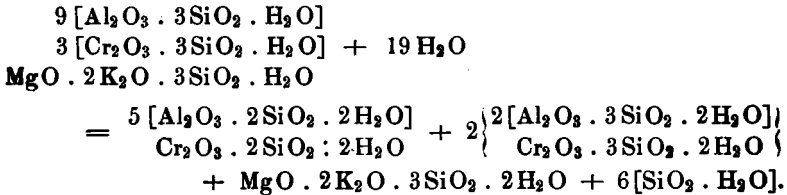


dieselbe verlangt:

SiO ₂	56.0
Al ₂ O ₃	22.0
Cr ₂ O ₃	11.0
MgO	1.0
K ₂ O	4.0
H ₂ O	5.6
	<hr/>
	100.0

Wenn man berücksichtigt, dass Milosin und Alexandrolit gemeinschaftlich im avalitischen Quarze vorkommen, so ist es wahrschein-

lich, dass diese zwei Mineralien durch die hydratische Zersetzung des Ayalits entstanden sind, welche uns die folgende Gleichung veranschaulichen kann:

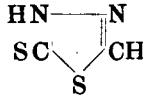


524. Max Busch: Synthese von Biazolinderivaten.

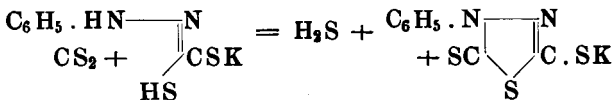
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 24. October.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich mitgetheilt, dass primäre Hydrazine sich bei Gegenwart von alkoholischem Kali mit 2 Molekülen Schwefelkohlenstoff zu Mercaptoderivaten des Dithiobiazolons



vereinigen, und zwar zeigte sich, dass bei dieser Reaction intermediär das Kaliumsalz der Fischer'schen Phenylsulfocarbazinsäure entsteht, welches dann weiter mit Schwefelkohlenstoff unter Austritt von Schwefelwasserstoff in der tautomeren Form reagirt im Sinne folgender Gleichung:



Nachdem im Verlaufe der angeführten Untersuchung sich weiterhin ergeben hatte, dass die Phenylsulfocarbazinsäure in Form des relativ beständigen Kaliumsalzes in analoger Weise mit Phosgen sowie mit Aethylenbromid unter Abspaltung von 2 Mol. Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure in Reaction tritt, habe ich nunmehr die Einwirkung von Aldehyden auf die Phenylsulfocarbazinsäure studirt. Nach den bisherigen Beobachtungen war zu erwarten, dass dabei eine Condensation stattfindet, indem der Sauerstoff des Aldehyds mit dem

¹⁾ Diese Berichte 27, 2507.