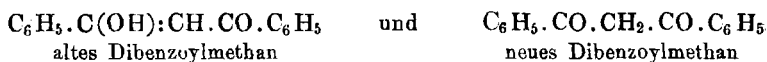


heit sagen lässt, ob es $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot C(OH) : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ ist. Von erheblichem Interesse für diese Frage sind die vor einigen Jahren erfolgten Mittheilungen von J. Wislicenus¹⁾ über ein neues »Dibenzoylmethan«, welches aus Benzylidenacetophenondibromid bei der Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht. Es hat denselben Schmelz- und Siede-Punkt, wie das schon länger bekannte Isomere und kann durch zahlreiche Reactionen in dieses oder in Derivate desselben umgewandelt werden, während der umgekehrte Uebergang anscheinend nicht möglich ist. Hauptunterschied ist das Verhalten gegen Eisenchlorid — die neue Substanz giebt damit keine Färbung — und gegen verdünnte, wässrige Alkalien, von denen nur das »alte« Dibenzoylmethan, nicht das »neue«, gelöst wird. Könnte man hiernach geneigt sein, zwischen den beiden Körpern die Formelbeziehung



anzunehmen, so zeigen sich wieder andere Züge, die nicht recht in das Bild, das man bis jetzt von dem Verhalten solcher Isomerenpaare gewonnen hat, hineinpassen. Auffallend z. B. ist, dass jeder der beiden Körper völlig unverändert destillirt, während in den sonstigen Fällen durch Erwärmen eine Umwandlung nach der einen oder der anderen Richtung hervorgerufen wird. Deshalb glaubt J. Wislicenus, für das neue Isomere neben der obigen Formel auch die eines Phenylbenzoyläthylenoxyds, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, in Betracht ziehen zu



sollen. Klarheit hierüber wird erst durch weitere Untersuchungen zu gewinnen sein.

615. O. Hauser und L. Vanino: Ueber das Wismuthchloridpyridin.

(Eingegangen am 28. October 1903.)

Vor längerer Zeit beschrieben wir einige Versuche über Verbindungen des Wismuthchlorids mit Basen der aromatischen Reihe. Diese Verbindungen sind im allgemeinen schwer löslich, zeigen starke, hydrolytische Empfindlichkeit, und ihre complexe Natur ist nur wenig

¹⁾ J. Wislicenus, Ann. d. Chem. 303, 219 und die Inauguraldissertationen von Löwenheimer und Wells, Leipzig 1890 und 1897.

ausgebildet. Da sie aus diesem Grunde kein weiteres Interesse boten, wurde das Studium derselben fallen gelassen.

Kurze Zeit vor oben citirter Mittheilung hatte Hr. Montemartini (Gaz. Chim. Ital. 30, II, 493) berichtet, dass er durch Fällen einer Lösung von Wismuthchlorid in Aether einen Niederschlag der Zusammensetzung $2 \text{BiCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ erhalten habe, welche Verbindung wir auf nur wenig verschiedenem Wege gleichfalls dargestellt hatten. Später (Gaz. Chim. Ital. 32, II, 178) widerrief Hr. Montemartini seine früheren Angaben, als auf einer unvollständigen Analyse beruhend, und erklärte zugleich, dass auch das nach unseren Angaben dargestellte Product die mitgetheilte Zusammensetzung nicht habe.

Diese letztere Bemerkung veranlasste uns, die früheren Versuche bezüglich der in Frage stehenden Substanz zu wiederholen, und wir constatiren, dass diese Versuche die älteren Resultate völlig bestätigen.

I. 20 g frisch sublimirtes Wismuthchlorid wurden in 100 ccm Aceton gelöst und nach dem Abfiltriren von einer sehr geringen Trübung mit 10 g Pyridin versetzt. Die entstandene voluminöse Fällung wurde nach kurzem Stehen filtrirt und mit Aceton gewaschen. Die unter dem Mikroskop völlig einheitlich erscheinende, feinkrystallinische, rein weisse Substanz entspricht nach dem Trocknen über Schwefelsäure der Formel $2 \text{BiCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Ausbeute: 25 g.

0.7337 g Sbst.: 0.7155 g AgCl. — 0.5052 g Sbst.: 22.2 ccm N (20°, 75 mm). — 0.5599 g Sbst.: 0.4107 g CO_2 , 0.100 g H_2O . — 0.6920 g Sbst.: 0.4178 g Bi_2S_3 .

Ber. Bi 48.11, Cl 24.5, C 20.77, H 1.8, N 4.85.

Gef. » 49.00, » 24.1, » 20.0, » 1.9, » 4.8.

II. 25 g BiCl_3 in 100 ccm Aceton wurden mit 40 g Pyridin gefällt und wie oben weiter behandelt.

0.6914 g Sbst.: 0.6917 g AgCl. — 0.3345 g Sbst.: 0.2001 g Bi_2S_3 .

Ber. Bi 48.11, Cl 24.5.

Gef. » 48.6, » 24.76.

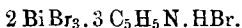
Die Differenzen gegenüber den berechneten Werthen erklären sich leicht aus der Unmöglichkeit, bei der Herstellung Spuren von Wasser vollständig fern zu halten, die eine Abscheidung von Wismuthoxychlorid und damit in dem Niederschlag eine Erhöhung des procentischen Gehalts an Wismuth, sowie natürlich eine Erniedrigung desjenigen an Pyridin bewirken. Umkrystallisiren lässt sich die Substanz nicht, weil sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Dagegen haben wir schon in der ersten Arbeit gezeigt, dass sie mit Salzsäure ein Chlorhydrat der Zusammensetzung $2 \text{BiCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$ bildet, das sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure leicht rein erhalten lässt. Zur Controlle wurde dieser Versuch wiederholt. Die so erhaltenen, farblosen, grossen Krystalle entsprachen nach dem Trocknen bei 110° genau der Formel $2 \text{BiCl}_3 \cdot 3 \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl}$.

0.6668 g Sbst.: 0.8770 g AgCl. — 0.5320 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 75.9 mm). — 0.3101 g Sbst.: 0.1640 g Bi₂S₃.

Ber. Bi 42.7, Cl 32.7, N 4.3.

Gef. » 43.0, » 32.5, » 4.3.

Zur weiteren Prüfung wurde das Wismuthchloridpyridin noch in heisser Bromwasserstoffsäure gelöst und die beim Erkalten erhaltenen, grossen, citronengelben Krystalle mehrmals aus solcher umkrystallisirt. Es tritt dabei das Brom völlig an Stelle des Chlors, während eine Aenderung des Pyridingehalts im Molekül nicht eintritt. Wie früher schon gezeigt wurde, verläuft die Einwirkung von Jodwasserstoff ganz analog. Die bei 110° getrocknete Substanz hat die Zusammensetzung



0.4775 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 75.5 mm). — 0.6058 g Sbst.: 0.2206 g Bi₂S₃. — 0.2110 g Sbst.: 0.2585 g AgBr.

Ber. Bi 30.05, Br 52.3, N 3.05.

Gef. » 29.9, » 52.0, » 3.1.

Hiermit ist die Unrichtigkeit der Behauptung Montemartini's, es habe die von uns beschriebene Verbindung nicht die durch die Formel $2 \text{ BiCl}_3 \cdot 3 \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ geforderte Zusammensetzung, hinreichend dargethan.

616. R. Abegg: Ueber Complexbildung; Antwort auf Hrn. Euler's Kritik.

(Eingegangen am 29. October 1903.)

Hr. Euler benutzt in Heft 13, S. 3405 seinen Befund, dass die Stabilität der Zink- und Cadmium-Complexe mit Ammoniak und CN' der von Bodländer und mir ausgesprochenen Gesetzmässigkeit nicht gehorchen, zu einem Warnruf gegen meine Speculationen, auf den ich nicht schweigen will, um nicht den Anschein zu erwecken, dass ich ihn für berechtigt halte.

Die Angabe Euler's, dass die »Elektroaffinität eine durch die quantitativ bestimmbare Zersetzungsspannung definirte Grösse« sei, ist unvollständig; es ist in der Arbeit von Bodländer und mir¹⁾ bereits auf den ersten Seiten (455/456) betont worden, dass die Unkenntniss der Löslichkeit der Metalle in Gestalt von neutralen Atomen (also nicht von Ionen) die quantitative Definition der Elektroaffinität bisher nicht zulässt.

Es kann also über die Reihenfolge der Elektroaffinitäten auch bei Zink und Cadmium noch nichts ausgesagt werden; Messungen, über

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 20, 453 [1899], vergl. auch ibid. 34, 180 [1903] und Amer. Chem. Journ. 28, 220 [1902].