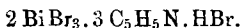


0.6668 g Sbst.: 0.8770 g AgCl. — 0.5320 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 75.9 mm). — 0.3101 g Sbst.: 0.1640 g Bi₂S₃.

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 Hr. 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].

die demnächst berichtet werden wird, ergeben sogar die Wahrscheinlichkeit, dass das Zink in Folge erheblicher Selbstcomplexbildung seiner Salze viel edler ist, als es seiner Lösungstension nach erscheint. Und wenn es auch wohl nicht jenseits des Cadmiums zu stellen ist, so ist das gegenseitige Verhältniss dieser beiden Metalle jedenfalls nicht in so kategorischer Weise und unter Vernachlässigung wesentlicher, von uns hervorgehobener Factoren abzuthun, wie es Hr. Euler thut (S. 3406).

Dass die Lösungstension direct mit der Complexität im Zusammenhang steht, ist von uns niemals behauptet worden. Dagegen ist die Tendenz zur Complexbildung jedenfalls nicht unabhängig von der gegenseitigen chemischen Verwandtschaft der Componenten, die zum Complex zusammentreten, oder ihrer Atomaffinität, wie wir dies seinerzeit bezeichnet haben, und diese erlaubt daher, Abweichungen von einer Regel zu verstehen, die lediglich auf die Verwandtschaft zur Ionenladung basirt ist.

Bodländer und ich haben in unserer citirten Arbeit zwar auf die Verwandtschaft zum Elektron das Hauptgewicht gelegt, schon deshalb, weil diese Auffassung neu war; die Atomaffinität und ihren Einfluss haben wir jedoch von Anfang an nicht vergessen zu erwähnen.

Wenn Hr. Euler ferner das Prüfungsmaterial unserer Regel aufzählt, so hat er zu unseren Ungunsten doch mancherlei übersehen, so insbesondere die vielen quantitativen Bestätigungen bei der Complexbildung der Halogene, einige schon unserer ersten Arbeit mitgegebene, damals vorliegende Messungen über Hydratstabilität (S. 493) und eine ganze Reihe von Thatsachen, die zwar Hrn. Euler »als ungenügender Inhalt einer Theorie« erscheinen, dennoch solcher Art, dass jeder physikalische Chemiker sie als sichere quantitative Bestätigungen unserer Regel anerkennen muss, auch wenn die Zahlenwerthe der betreffenden Complexconstanten durch Messung noch nicht festgestellt sind.

Denn unsere Regel sollte, abgesehen zunächst von den vorhin plausibel gemachten Ausnahmen, lediglich über Reihenfolgen zu urtheilen gestatten, nicht aber über Zahlenwerthe. Natürlich ist die Kenntniss der Zahlenwerthe das beste, keineswegs aber das einzige Mittel zur Feststellung solcher Reihenfolgen. Und die Feststellungen deutlicher Reihenfolgen sind unbedingt soweit quantitative Beziehungen, dass Hr. Euler nicht berechtigt ist, von einer »Vernachlässigung aller quantitativen Verhältnisse« zu sprechen.

Vervollständigt man also in gerechter Weise das Material, so sind dagegen die vier von Euler festgestellten Ausnahmen für einen objectiven Beurtheiler wohl noch kein ausreichender Grund, in einem

so souveränen Tone über Bodländer's und meine Ueberlegungen den Stab zu brechen.

Der Mannichfaltigkeit der chemischen Materie ist bisher noch keine Theorie, nicht einmal das periodische System, zahlenmässig gerecht geworden, sodass, wenn Hr. Euler seine physikalisch-chemischen Ansprüche jeder theoretischen Ueberlegung gegenüber geltend machen darf, vielleicht keine derselben Existenzberechtigung behielte.

Hätten wir mit der Veröffentlichung unserer Speculationen so lange warten wollen, bis die Constanten aller Complexe gemessen wären, so würden wir sicherlich auf viele werthvolle Mitarbeit anderer Fachgenossen, wohl auch die von Hrn. Euler, haben verzichten müssen; und wir haben bereits an anderer Stelle¹⁾ bei ähnlicher Gelegenheit ausgesprochen, dass es uns sogar genügen würde, auf eine Eigenschaft der Stoffe aufmerksam gemacht zu haben, die in naher Beziehung zu dem allgemeinen Verhalten der Stoffe steht; und ich möchte beifügen, dass unsere Theorie — oder Speculationen, wie man mit Hrn. Euler vielleicht vorzieht zu sagen — wenigstens das geleistet hat, eine Reihe von Untersuchungen²⁾ unmittelbar oder mittelbar anzuregen oder zu beeinflussen, bei denen Hr. Euler hoffentlich keinen Anlass findet, auch soweit sie aus meiner Umgebung stammen, über Mangel an physikalisch-chemischer Exactheit zu klagen, und deren Resultate auf dem in Frage stehenden Gebiete doch vielleicht als eine nützliche Bereicherung anorganisch-chemischer Wissenschaft gelten dürfen.

Was meine »neueste Theorie« oder nach meiner Originalformulierung meinen »Versuch einer Theorie« anlangt, die Hrn. Euler's

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 34, 186 [1903].

²⁾ siehe n. a. Hellwig, Zeitschr. für anorgan. Chem. 25, 157 [1900]; v. Kowalevsky, *ibid.* 25, 189 [1900]; Gaus, *ibid.* 25, 236 [1900]; Dawson und Mac Crae, *ibid.* 26, 94 [1901]; Bodländer und Storbeck, *ibid.* 31, 1 und 458 [1902]; Abegg, Fox und Herz, *ibid.* 35, 129 [1903]; Auerbach *ibid.* 37, Heft 2; Immerwahr, Zeitschr. für Elektrochem. 7, 477 [1900]; Rieger, *ibid.* 7, 863 [1901]; Abegg, Immerwahr und Jander, *ibid.* 8, 688 [1902]; Abegg und Immerwahr, Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 142 [1900]; Bodländer und Fittig, *ibid.* 39, 597 [1902]; W. Biltz, *ibid.* 40, 216 [1902]; Fox, *ibid.* 41, 458 [1902]; Morse, *ibid.* 41, 726 [1902]; Ley und Schäfer, *ibid.* 42, 690 [1903]; Sherrill, *ibid.* 43, 705 [1903]; Dawson, Journ. Chem. Soc. 79, 238 [1901]; Dawson und Mac Crae, *ibid.* 77, 1239 [1900]; 79, 493 und 1069 [1901]; Donnan, Bassett und Fox, *ibid.* 81, 939 [1902]; Kistiakowsky, Journ. russ. physik.-chem. Ges. 33, 480 und 592 [1901]; Ley, diese Berichte 33, 2658 [1900]; *ibid.* 35, 1309 [1902]; Bodländer und Sackur, *ibid.* 35, 1256 [1902]; Bonsdorff, *ibid.* 36, 2322 [1903]; Grossmann, *ibid.* 36, 2499 [1903] und Vortrag Berl. internat. Congress 1903; Bodländer, Festschrift für Dedekind, Braunschweig 1901.

besonderes Missfallen erregt zu haben scheint, so möchte ich nur hervorheben, dass darin die von Euler auf Grund seiner 4 Messungen angegriffene Regel von Bodländer und mir über den Zusammenhang von Elektroaffinität und Complexbildungstendenz nur eine secundäre Rolle spielt.

Ich sehe also keinerlei sachliche Gründe, weshalb Hr. Euler diese meine Abhandlung in so auffallender Weise zum Hauptgegenstand seiner Angriffe macht, während er die Arbeit von Bodländer und mir, welche die sachlichen Streitpunkte in aller Ausführlichkeit als wesentlichen Bestandtheil bringt, nur beiläufig erwähnt.

Meiner Ansicht nach ist die Aufstellung einer Theorie berechtigt und nützlich, wenn sie im Stande ist, neue Probleme zur Förderung der Wissenschaft zu liefern, und die Negirung einer solchen Theorie, wenn man etwas besseres an ihre Stelle zu setzen hat.

Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

617. H. Pauly: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. October 1903).

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung¹⁾ habe ich die Constitution einer Base $C_8H_{15}N$ erörtert, die O. Wallach durch Erhitzen des Dibromids einer durch Reduction des Methylheptenopoxims entstehenden Base $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CH(NH_2).CH_3$ in saurer wässriger Lösung auf dem Wasserbade (nicht mit Natronlauge, wie irrthümlicher Weise angegeben wurde) erhalten hat, und habe dabei für dieselbe die Pyrrolidinformel befürwortet. Hr. Geh. Rath Wallach macht mich nun darauf aufmerksam — was mir leider entgangen ist —, dass er bereits die nämliche Ansicht, zum Theil aus anderen Gründen, vertreten hat²⁾; ich sehe mich daher veranlasst, meine Bemerkungen in dieser Hinsicht zu erweitern.

¹⁾ Diese Berichte 36, 3357, [1903] Anm.

²⁾ Ann. d. Chem. 319, 119 und Nachr. k. Ges. Wiss. Göttingen 1903, Heft 4, S. 10. (Letztere waren mir nicht zugänglich.)