

Bei längerem Kochen in Eisessig bildet sich unter Abspaltung von Methylalkohol der oben beschriebene ungesättigte Kohlenwasserstoff vom Schmp. 117—119°.

p,p'-Bis-[phenyl-methyl-kalium-methyl]- α,β -diphenyl-äthan.

1 g Dimethyläther in 30 ccm über Natrium getrocknetem Dioxan wird unter Stickstoff mit 1 g flüssiger Na-K-Legierung 30 Stdn. geschüttelt. Durch Amalgamieren beseitigt man das überschüssige Metall, von dem unter Stickstoff die braune Suspension der Dikalium-Verbindung abgegossen werden kann.

Um sich von dem vollständigen Verlauf der Äther-Spaltung zu überzeugen, setzte man die Suspension mit Alkohol um und filtrierte die trübe Lösung. Bei Zugabe von Wasser schied sich das fast reine

p,p'-Bis-[α -phenyl-äthyl]- α,β -diphenyl-äthan

ab, das aus Äthylalkohol in prachtvoll silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 97—98° auskrystallisiert.

0.0995 g Sbst.: 0.3358 g CO₂, 0.0708 g H₂O.

C₃₀H₃₀. Ber. C 92.2, H 7.8. Gef. C 92.1, H 8.0.

Eine Chloroform-Lösung entfärbt Brom im gleichen Solvens nicht.

Bei der Umsetzung der Dikaliumverbindung (1 g) mit einer Lösung von 0.5 g Tetramethyl-äthylenbromid in Dioxan wird unter Entfärbung das Alkalimetall herausgenommen. Nach dem Filtrieren und Zusetzen von Methylalkohol zum Filtrat fällt ein farbloses Pulver, das nach dem Absaugen und Trocknen unscharf bei 110—115° schmilzt.

4.155 mg Sbst.: 13.975 mg CO₂, 2.720 mg H₂O.

(C₃₀H₂₈)_n. Ber. C 92.7, H 7.3. Gef. C 91.8, H 7.3.

Molekulargewichts-Bestimmung (kryoskopisch): 0.0908 g Sbst. in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.030^\circ$. — 0.2076 g Sbst. in 13.2 g Benzol: $\Delta = 0.076^\circ$.

Ber. M.-G. 1164. Gef. M.-G. 1170, 1050.

Marburg, Chemisches Institut.

133. H. Remy und L. Pellens: Über Chlorokomplexsalze des Wismuts.

[Aus d. Chem. Staatsinstitut, Hamburg, Universität.]

(Eingegangen am 14. März 1928.)

Die Reihe der Veröffentlichungen, zu der diese Arbeit gehört¹⁾, hat das Ziel, in das Wesen der koordinativen Bindung tiefer einzudringen. Hierunter fällt das Studium der Frage, weshalb die verschiedenen Stoffe als Zentralatome ganz bestimmte Koordinationszahlen bevorzugen.

Im Anschluß an Kossel, der erstmalig die koordinativen Valenzen auf Coulombsche Anziehungskräfte zurückzuführen versuchte, hat schon Magnus²⁾ gezeigt, daß sich eine Bevorzugung bestimmter Koordinationszahlen daraus theoretisch ableiten läßt. Jedoch traten im einzelnen viele

¹⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **116**, 255 [1921]; **B. 58**, 1565 [1925]; Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 137, 337 [1926].

²⁾ Ztschr. anorgan. Chem. **124**, 289 [1922].

Widersprüche zwischen Theorie und Erfahrung auf, solange bei den Berechnungen die verschiedene Größe der Atom- bzw. Ionen-Radien der Elemente nicht genügend berücksichtigt wurden. Dagegen scheinen die neuerdings von V. M. Goldschmidt³⁾ aus krystallographischen Messungen abgeleiteten Ionen-Radien eine zuverlässige Grundlage für die Berechnung der Bildungs-Energien von einfach gebauten Komplexen, wie z. B. Halogenokomplexen, zu bilden.

Halogeno- und ähnliche Komplexe sind in wäßriger Lösung meist teilweise dissoziiert. Für ihre Beständigkeit im Krystallgitter kommt außer der Bildungs-Energie des Komplexes noch der Einfluß des Partners in Betracht: desjenigen Ions, das bei der Krystallbildung mit dem Komplex-Ion zusammentritt. Dieser Einfluß tritt aber um so mehr in den Hintergrund, je größervolumige Partner — also bei Halogenokomplexen, je größere Kationen — man wählt. Um unter Verwendung einer größeren Zahl von Kationen als großvolumige Partner die Bildungsbedingungen von Komplexen beobachten zu können, empfiehlt es sich, auf organisch substituierte Ammonium-Ionen zurückzugreifen, wie es auch schon in der Arbeit von Remy und Rothe⁴⁾ geschehen ist; denn unter den einwertigen anorganischen Ionen ist die Auswahl zu beschränkt, da wohl einzig Rb⁺ und Cs⁺ hier in Frage kämen.

Berechnet man unter Zugrundelegung des Coulombschen Gesetzes und der Goldschmidtschen Ionen-Radien die Bildungs-Energien für Chloro-ferriat-Ionen (vergl. Tabelle 1), so ergeben sich die Tetrachloro-ferriat-Ionen als die stabilsten. In der Tat waren alle von Remy und Rothe untersuchten, organisch substituierten Ammoniumbasen zur Bildung von Tetrachloroferriaten $M^I[FeX_4]$ befähigt.

Für die vorliegenden Untersuchungen sind Wismutsalze herangezogen worden, weil auf Grund der Energie-Berechnung Wismut-Verbindungen mit der Koordinationszahl fünf, also Pentachlorobismutate, besonders stabil sein und daher deutlich hervortreten sollten, und weil die Untersuchung von Verbindungen mit dieser Koordinationszahl aus den von Remy⁵⁾ früher angegebenen Gründen besonderes Interesse beansprucht.

Die Bildungs-Energien für Chloro-ferriat- und -bismutat-Komplexe mit verschiedenen Koordinationszahlen ergeben sich durch Multiplikation der in Tabelle 1 enthaltenen Zahlen mit $e^2 \times 10^8$ (e = Ladung des Elementar-Quantums) in Erg pro (Komplex-) Ion. Die Zahlen sind unter Zugrundelegung des Coulombschen Gesetzes und der von Goldschmidt angegebenen Ionen-Radien errechnet worden. Als Konfiguration der Chlor-Ionen wurde

für den Tetra-chlorokomplex	das reguläre Tetraeder,
„ „ Penta- „	die trigonale Bipyramide mit einem gleichseitigen Dreieck als Basis,
„ „ Hexa- „	das Oktaeder und
„ „ Okta- „	der Würfel angenommen.
Für „ Hepta- „	wurde die Annahme zugrunde gelegt, daß das Zentralatom von 5 in einer Ebene liegenden Chlor-Ionen ringförmig umgeben ist, während die anderen 2 Chlor-Ionen auf der zu dieser Ebene senkrechten Achse liegen sollen. In jedem Falle wurde die Annahme gemacht, daß die Ionen sich so nahe kommen, wie es ihre Radien gestatten.

Die auf die Zahlen der obigen Tabelle sich gründende Erwartung, daß das Wismut in den Chlorokomplexsalzen mit organisch substituierten Kationen die Koordinationszahl fünf bevorzugen würde, ist durch die experimentelle Untersuchung bestätigt worden (vergl. Tabelle 2).

³⁾ B. 60, 1270 [1927].

⁴⁾ B. 58, 1565 [1925].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 114, 137 [1926].

Tabelle 1.
 Bildungs-Energien von Chlorokomplexen.

Zentralatom Z	Ionen-Radius des Zentralatoms	[ZCl ₃]	[ZCl ₄ ']	[ZCl ₅ ']'	[ZCl ₆ ']'''	[ZCl ₇ ']''''	[ZCl ₈ ']'''''
Fe III	0.67 Å	2.93	3.36	3.33	3.11	2.30	1.36
Bi III	1.12 Å	2.48	2.84	2.92	2.73	2.23	1.36

 Tabelle 2.
 Existenzgebiete der Chlorobismutiats organisch substituierter Ammoniumbasen.

BiCl ₃ : AmCl =	Molekularës Verhältnis			der Komponenten in den Lösungen		
	2 : 1	1 : 1		1 : 2	1 : 3	1 : 6
Am = Monomethylammonium	Am ₃ Bi ₂ Cl ₉ = AmBiCl ₄ + Am ₂ BiCl ₅			Am ₅ Bi ₂ Cl ₁₁ = Am ₂ BiCl ₅ + Am ₃ BiCl ₆		Am ₄ [BiCl ₇]
Am = Dimethylammonium	Am ₂ [BiCl ₅]					Am ₄ [BiCl ₇]
Am = Trimethylammonium	Am ₃ Bi ₂ Cl ₉ = AmBiCl ₄ + Am ₂ BiCl ₅					Am ₃ [BiCl ₆]
Am = Tetramethylammonium	Am ₅ Bi ₃ Cl ₁₄ = AmBiCl ₄ + 2 Am ₂ BiCl ₅					
Am = Äthylammonium	Am[BiCl ₄]		Am ₂ [BiCl ₅]		Am ₃ [BiCl ₆]	Am ₄ [BiCl ₇]
Am = Propylammonium	Am[BiCl ₄]		Am ₂ [BiCl ₅]			Am ₄ [BiCl ₇]
Am = Butylammonium			Am ₂ [BiCl ₅]			Am ₆ [BiCl ₉]

Außer den Pentachloro-bismutiats wurden auch einzelne Tetra- und Hexachloroverbindungen erhalten. Bemerkenswert ist das häufige Vorkommen von Chlorobismutiats komplizierterer Zusammensetzung. Diese lassen sich als mehrkernige Komplexsalze deuten oder aber, zum wenigsten formal, als Doppelsalze von einkernigen Komplexsalzen. Man sieht, daß bei solcher Formulierung auch diesen komplizierteren Verbindungen immer wieder die Pentachlorogruppe zugrunde liegt oder wenigstens zugrunde gelegt werden kann. Endlich sind noch Hepta- und Enneachloro-bismutiats isoliert worden, und zwar Heptaverbindungen in bemerkenswert großer Zahl. Dies würde unter Zugrundelegung des „Gesetzes der homöopolaren Atombindung“⁶⁾ leicht erklärt werden können. Es muß aber mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß diese Verbindungen anders gebaut sind⁷⁾.

⁶⁾ vergl. Remy, Journ. prakt. Chem. [2] **114**, 337 [1926].

⁷⁾ vergl. Hassel und Mark, Ztschr. Physik **27**, 89 [1924].

Die bei den Chlorokomplexen des Eisens (III) und des Wismuts erhaltene gute Bestätigung der Theorie durch das Experiment scheint uns dafür zu sprechen, daß wir auf dem Wege sind, die Existenzfähigkeit und Zusammensetzung von Komplexverbindungen auf Grund der Kenntnis der Atom- bzw. Ionen-Radien im voraus angeben zu können.

Übersicht über die derzeit bekannten Chlorobismutiäte
(einschließlich der in dieser Arbeit beschriebenen)⁸⁾.

- $M[BiCl_4]$ $M = H (?)$, $K(+H_2O)$, $Rb(+H_2O)$, $[C_2H_5.NH_3]$, $[C_3H_7.NH_3]$, Chinolinium, Diäthyl-phenyl-benzyl-ammonium.
 $M_2[BiCl_5]$ $M = Na(+1 \text{ und } 2 H_2O)$, $K(+0 \text{ und } 2 H_2O)$, $[NH_4](+0 \text{ und } 2\frac{1}{2} H_2O)$, $Rb(+2\frac{1}{2} H_2O)$, $[(CH_3)_2NH_2]$, $[C_2H_5.NH_3]$, $[C_3H_7.NH_3]$, $[C_4H_9.NH_3]$, Chinolinium, Pyridinium, Dimethyl-anilinium, Diäthyl-anilinium.
 $M_3[BiCl_6]$ $M = H$, Na , NH_4 , Rb , Cs , Tl , $[(CH_3)_3NH]$, $[C_2H_5.NH_2]$, Chinolinium, Anilinium (+0 und 3 H_2O), Diäthyl-anilinium, *o*- und *p*-Toluidinium.
 $M_4[BiCl_7]$ $M = [CH_3.NH_3]$, $[(CH_3)_2NH_2]$, $[C_2H_5.NH_3]$, $[C_3H_7.NH_3]$.
 $M_6[BiCl_9]$ $M = Tl$, $[C_4H_9.NH_3]$.

 $M_3[Bi_2Cl_7]$ $M = Cs$, $[CH_3.NH_3]$, $[(CH_3)_3NH]$, $[(C_2H_5)_4N]$, $[(C_2H_5)_4P]$, $[(C_2H_5)_4As]$.
 $M_5[Bi_2Cl_{11}]$ $M = NH_4$, $[CH_3.NH_3]$.
 $M_5[Bi_3Cl_{14}]$ $M = [(CH_3)_4N]$.

Beschreibung der Versuche.

Eine Übersicht über die von uns hergestellten, organisch substituierten Ammonium-chlorobismutiäte gibt Tabelle 2. Gleichzeitig ist darin die Zusammensetzung der Lösungen angegeben, aus denen die verschiedenen Verbindungen kristallisieren. Bisher war von diesen nur die eine Monomethylammonium-verbindung $[CH_3.NH_3]_3 Bi_2Cl_9$ bekannt.

Die Herstellung der Komplexsalze erfolgte in der Weise, daß die Ausgangsstoffe, die salzsaure Ammoniumbase und Wismutchlorid, in wenig Wasser bzw. Salzsäure gelöst und in den in Tabelle 2 angegebenen Molekularverhältnissen zusammengebracht wurden. Meist schieden sich die Krystalle nach einigem Stehen, an der Luft oder im Vakuum-Exsiccator, aus. Entstand schon beim Mischen der Lösungen ein Niederschlag, so wurde er durch vorsichtiges Erhitzen zunächst wieder in Lösung gebracht, oder es wurde die Herstellung mit verdünnteren Lösungen wiederholt. Die Chlorobismutiäte ließen sich aus salzsäure-haltigem Wasser umkristallisieren.

Die Analyse wurde nach dem Abnutschen, Waschen mit HCl-haltigem Alkohol und Trocknen im Exsiccator bei Zimmer-Temperatur oder im

⁸⁾ Literatur: Jacquelain, Journ. prakt. Chem. [1] **14**, 1 [1838]; A. E. Arppe, Pogg. Ann. **64**, 237 [1845]; C. Rammelsberg, Pogg. Ann. **106**, 145 [1859]; Dehérain, Compt. rend. Acad. Sciences **54**, 724 [1862]; S. M. Jörgensen, Journ. prakt. Chem. [2] **3**, 328 [1871]; A. Ditte, Compt. rend. Acad. Sciences **91**, 986 [1880]; Engel, Compt. rend. Acad. Sciences **106**, 1797 [1888]; P. Brigham, Amer. chem. Journ. **14**, 164 [1892]; I. Remsen, Amer. chem. Journ. **14**, 81 [1892]; L. Vanino und O. Hauser, B. **33**, 2271 [1900], **34**, 416 [1901], **35**, 663 [1902]; Aloy und Frebault, Bull. Soc. chim. Paris [3] **35**, 396 [1906]; H. Schiff, B. **34**, 804 [1908]; R. L. Datta und J. N. Sen, Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 750 [1917]; W. M. Dehn, Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 275 [1926].

Trockenschrank bei 100—105⁰ vorgenommen. Die Bestimmung des Wismuts erfolgte nach der von R. Berg und O. Wurm⁹⁾ angegebenen Methode. Die J'-Titrationen zum Zweck der Wismut-Bestimmung wurden bei Gegenwart von HCN vorgenommen. 1 ccm der $\frac{1}{60}$ -molaren KJO₃-Lösung entspricht 1,7417 mg Wismut. Die flüchtigen Amine wurden aus mit Alkali übersättigter Lösung abdestilliert und der Überschuß der vorgelegten Säure mittels n_{10} -Natronlauge unter Verwendung von Methylrot als Indicator zurücktitriert. Die Bestimmung der Tetramethyl-ammonium-Verbindungen erfolgte nach Will-Varrentrap¹⁰⁾.

Wo die Analysen sich auf aus Lösungen verschiedener Zusammensetzung gewonnene gleichartige Produkte beziehen, sind diese durch römische Ziffern unterschieden.

Chlorobismutiäte des Methylammoniums.

a) Methylammonium-enneachloro-dibismutiat: Die Verbindung wurde bereits von Vanino und Hartl¹¹⁾ hergestellt. Man erhält sie aus Lösungen, die BiCl₃ und [CH₃.NH₃]Cl in den Molekularverhältnissen 2 : 1 und 1 : 1 enthalten, als ziemlich schwerlösliche Krystallnadeln. Schmp. 302⁰.

0,0941 g Sbst.: 26,97 ccm m_{60} -JO₃'. — 0,3241 g Sbst.: 11,60 ccm n_{10} -HCl.
[CH₃.NH₃]₃[Bi₂Cl₉]. Ber. Bi 50,16, Amin 11,17. Gef. Bi 49,92, Amin 11,11.

b) Methylammonium-hendekachloro-dibismutiat: Krystallisiert rautenförmig aus Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1 : 2 und 1 : 3. Von etwa 240⁰ an beobachtet man langsame Zersetzung.

0,1115 g Sbst.: 27,73 ccm m_{60} -JO₃'. — 0,3930 g Sbst.: 20,32 ccm n_{10} -HCl. — 0,4014 g Sbst.: 20,77 ccm n_{10} -HCl.
[CH₃.NH₃]₅[Bi₂Cl₁₁]. Ber. Bi 43,17, Amin 16,03. Gef. Bi 43,32, Amin 16,05, 16,07.

c) Methylammonium-heptachloro-bismutiat: Scheidet sich rautenförmig beim Stehen im Vakuum-Exsiccator aus Lösungen aus, die BiCl₃ und [CH₃.NH₃]Cl im Verhältnis 1 : 6 enthalten. Von etwa 210⁰ an erweicht und schmilzt es unter gleichzeitiger Zersetzung.

0,1023 g Sbst.: 21,03 ccm m_{60} -JO₃'. — 0,2983 g Sbst.: 20,26 ccm n_{10} -HCl.
[CH₃.NH₃]₄[BiCl₇]. Ber. Bi 35,70, Amin 21,21. Gef. Bi 35,80, Amin 21,09.

Chlorobismutiäte des Dimethylammoniums.

a) Dimethylammonium-pentachloro-bismutiat: Krystallisiert aus wäßrigen Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 rautenförmig aus. Läßt sich auch mit Alkohol fällen. Schmp. 228⁰.

Prod. I: 0,0997 g Sbst.: 24,94 ccm m_{60} -JO₃'. — 0,3960 g Sbst.: 16,54 ccm n_{10} -HCl. — Prod. II: 0,3972 g Sbst.: 16,61 ccm n_{10} -HCl. — Prod. III: 0,3995 g Sbst.: 16,52 ccm n_{10} -HCl. — Prod. IV: 0,4232 g Sbst.: 17,70 ccm n_{10} -HCl.

[(CH₃)₂NH₂]₂[BiCl₅]. Ber. Bi 43,68, Amin 18,84.

Gef. „ 43,57, „ 18,82, 18,84, 18,63, 18,85.

b) Dimethylammonium-heptachloro-bismutiat: Erhalten aus Lösungen mit dem Komponenten-Verhältnis 1 : 6; dünne, säulenförmige Krystalle, die bei 208⁰ schmelzen.

⁹⁾ B. 60, 1664 [1927]; vergl. auch R. Lang, Ztschr. anorgan. Chem. 122, 332 [1922], 142, 229 [1925].

¹⁰⁾ Houben-Weyl: Methoden d. organ. Chem., 2. Aufl. [1921], I, S. 53.

¹¹⁾ Arch. Pharmaz. 244, 218 [1906].

0.1030 g Sbst.: 19.28 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — 0.3959 g Sbst.: 24.72 ccm $n/_{10}$ -HCl.
[(CH_3)₂ NH_2]₄[BiCl_7]. Ber. Bi 32.58, Amin 28.10. Gef. Bi 32.60, Amin 28.13.

Chlorobismutiäte des Trimethylammoniums.

a) Trimethylammonium-eneachloro-dibismutiät: Fällt aus Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 als ziemlich schwer löslicher Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop rautenförmige Struktur zeigt. Die Kryställchen beginnen bei 260° zu erweichen und schmelzen unscharf bei 284°.

0.1494 g Sbst.: 38.94 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — 0.5866 g Sbst.: 19.18 ccm $n/_{10}$ -HCl.
[(CH_3)₃ NH]₃[Bi_2Cl_9]. Ber. Bi 45.56, Amin 19.32. Gef. Bi 45.40, Amin 19.32.

b) Trimethylammonium-hexachloro-bismutiät: Krystallisiert aus Lösungen, in denen BiCl_3 und [(CH_3)₃ NH] Cl im Verhältnis 1 : 6 stehen, in Nadeln aus. Der sehr unscharfe Schmelzpunkt liegt etwa bei 272°.

0.1508 g Sbst.: 29.97 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — 0.4023 g Sbst.: 20.14 ccm $n/_{10}$ -HCl.
[(CH_3)₃ NH]₃[BiCl_6]. Ber. Bi 34.72, Amin 29.44. Gef. Bi 34.61, Amin 29.57.

Chlorobismutiät des Tetramethylammoniums.

Tetramethylammonium-tetradekachloro-tribismutiät: Existiert als schwerlösliche Verbindung in dem ganzen Intervall der untersuchten Mischungsverhältnisse von 2 : 1 bis 1 : 6. Mikroskopisch kleine, sechseckige Blättchen, die bei 286° unter Zersetzung schmelzen.

Prod. I: 0.1010 g Sbst.: 24.75 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — Prod. II: 0.1041 g Sbst.: 25.21 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — Prod. III: 0.1471 g Sbst.: 35.86 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — Prod. I: 0.3659 g Sbst.: 12.14 ccm $n/_{10}$ -HCl. — Prod. II: 0.3493 g Sbst.: 11.66 ccm $n/_{10}$ -HCl. — Prod. III: 0.3519 g Sbst.: 11.77 ccm $n/_{10}$ -HCl.

[(CH_3)₄ N]₆[$\text{Bi}_3\text{Cl}_{14}$]. Ber. Bi 41.97, [(CH_3)₄ N] 24.80.
Gef. „ 42.67, 42.17, 42.46, „ 24.59, 24.74, 24.79.

Chlorobismutiäte des Äthylammoniums.

a) Äthylammonium-tetrachloro-bismutiät: Krystallisiert nur aus ganz konzentrierten Lösungen, in denen die Komponenten im Verhältnis 2 : 1 gemischt sind, beim Abkühlen auf 0° in feinen Nadeln aus. Schmp. 158°.

0.1259 g Sbst.: 37.90 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — 0.4991 g Sbst.: 12.52 ccm $n/_{10}$ -HCl.
[C_2H_5 . NH_3][BiCl_4]. Ber. Bi 52.66, Amin 11.35. Gef. Bi 52.43, Amin 11.30.

b) Äthylammonium-pentachloro-bismutiät: Man erhält es aus Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1 : 1 oder 1 : 2. Lange, dünne Säulen. Schmilzt bei 268°.

0.0981 g Sbst.: 24.53 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — 0.4010 g Sbst.: 16.70 ccm $n/_{10}$ -HCl. — 0.2678 g Sbst.: 11.15 ccm $n/_{10}$ -HCl.

[C_2H_5 . NH_3]₂[BiCl_5]. Ber. Bi 43.68, Amin 18.84. Gef. Bi 43.55, Amin 18.77, 18.76.

c) Äthylammonium-hexachloro-bismutiät.

Krystallisiert säulenförmig aus Lösungen, die die Komponenten im Verhältnis 1 : 3 enthalten, und schmilzt bei 239°.

0.1013 g Sbst.: 21.76 ccm $m/_{60}$ - JO_3' . — 0.4045 g Sbst.: 21.61 ccm $n/_{10}$ -HCl.
[C_2H_5 . NH_3]₃[BiCl_6]. Ber. Bi 37.32, Amin 24.14. Gef. Bi 37.41, Amin 24.07.

d) Äthylammonium-heptachloro-bismutiat: Scheidet sich in dünnen Säulen aus Lösungen aus, die BiCl_3 und $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]\text{Cl}$ im Verhältnis 1 : 6 enthalten. Schmp. 199°.

0.1461 g Sbst.: 27.14 ccm $m/_{60}\text{-JO}_3'$. — 0.3943 g Sbst.: 24.54 ccm $n/_{10}\text{-HCl}$.
 $[\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_3]_4[\text{BiCl}_7]$. Ber. Bi 32.58, Amin 28.10. Gef. Bi 32.35, Amin 28.05.

Chlorobismutiate des Propylammoniums.

a) Propylammonium-tetrachloro-bismutiat: Nur aus konz. Lösungen erhältlich durch Abkühlen auf 0°, wenn die Komponenten im Verhältnis 2 : 1 gemischt sind. Krystallnadeln mit dem Schmp. 157° (unsharp). Die Tatsache, daß diese Tetrachloro-Verbindung infolge ihrer unvollständigen koordinativen Absättigung relativ instabil ist, tritt deutlich dadurch in Erscheinung, daß sie beim Eintragen in 2-n. Schwefelsäure oder Salpetersäure sofort teilweise hydrolytisch gespalten wird unter Abscheidung von BiOCl . Durch 2-n. Salzsäure dagegen erfolgt vollständige Lösung.

0.1209 g Sbst.: 35.49 ccm $m/_{60}\text{-JO}_3'$. — 0.4733 g Sbst.: 11.61 ccm $n/_{10}\text{-HCl}$.
 $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3]_4[\text{BiCl}_4]$. Ber. Bi 50.86, Amin 14.38. Gef. Bi 51.13, Amin 14.49.

b) Propylammonium-pentachloro-bismutiat: Krystallisiert aus Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 aus; quadratische Blättchen mit dem Schmp. 243°.

0.1202 g Sbst.: 28.39 ccm $m/_{60}\text{-JO}_3'$. — 0.4010 g Sbst.: 15.79 ccm $n/_{10}\text{-HCl}$.
 $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3]_2[\text{BiCl}_5]$. Ber. Bi 41.27, Amin 23.33. Gef. Bi 41.14, Amin 23.26.

c) Propylammonium-heptachloro-bismutiat: Scheidet sich aus Lösungen, die die Komponenten im Verhältnis 1 : 6 enthalten, säulenförmig aus und schmilzt unsharp bei 170°.

0.1500 g Sbst.: 25.72 ccm $m/_{60}\text{-JO}_3'$. — 0.4025 g Sbst.: 22.73 ccm $n/_{10}\text{-HCl}$.
 $[\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{NH}_3]_4[\text{BiCl}_7]$. Ber. Bi 29.96, Amin 33.88. Gef. Bi 29.86, Amin 33.36.

Chlorobismutiate des Butylammoniums.

a) Butylammonium-pentachloro-bismutiat: Man erhält die Verbindung aus konz. Lösungen mit den Komponenten-Verhältnissen 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 als glimmer-artige, zuweilen quadratische Blättchen; Schmp. 225°.

0.0949 g Sbst.: 21.35 ccm $m/_{60}\text{-JO}_3'$. — 0.4003 g Sbst.: 15.02 ccm $n/_{10}\text{-HCl}$.
 $[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_3]_2[\text{BiCl}_5]$. Ber. Bi 39.10, Amin 27.35. Gef. Bi 39.18, Amin 27.43.

b) Butylammonium-enneachloro-bismutiat: Krystallisiert säulenförmig aus Lösungen aus, die BiCl_3 und $[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_3]\text{Cl}$ im Verhältnis 1 : 6 enthalten, und schmilzt bei 180°.

0.1193 g Sbst.: 14.60 ccm $m/_{60}\text{-JO}_3'$. — 0.4032 g Sbst.: 24.98 ccm $n/_{10}\text{-HCl}$.
 $[\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{NH}_3]_6[\text{BiCl}_9]$. Ber. Bi 21.49, Amin 45.09. Gef. Bi 21.31, Amin 45.29.