

0.5210 g Sbst.: 0.0920 g Sb_2O_4 , 1.0427 g AgBr. — 0.6521 g Sbst.: 0.8268 g AgBr. — 0.2649 g Sbst.: 6.08 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-H}_2\text{SO}_4$. — 0.3491 g Sbst.: 7.85 ccm H_2SO_4 .

SbBr_3 , 2 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$. Ber. Sb 14.98, Br 67.63, N 3.39.
Gef. » 13.99, » 67.54, 68.05, » 3.21, 3.15.

SbBr_3 , $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$.

Löst man Antimontribromid und Diäthylamin in äquimolekularem Verhältnis in Bromwasserstoffsäure, so fällt kein Niederschlag aus. Fügt man dann aber zu der Lösung ein wenig Brom, so entsteht sofort eine schwarze Fällung. Das ausfallende Salz besteht aus prachtvollen, rechtwinkligen Kristallen, die in dünnen Schichten granatrot, in dicken schwarz sind. Es ist sehr unbeständig und verändert sich unter den Händen, indem es Brom abgibt und seine Farbe verliert. Hieraus erklären sich zweifellos die mangelhaften Analysenresultate.

0.2212 g Sbst.: 0.0471 g Sb_2O_4 , 0.3631 g AgBr. — 0.2237 g Sbst.: 3.83 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

SbBr_3 , $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{HBr}$. Ber. Sb 17.79, Br 71.17, N 2.23.
Gef. » 16.81, » 69.87, » 2.39.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

649. Fritz Ephraim und Leonid Heymann: Über Doppel-fluoride des einwertigen Thalliums.

(Eingegangen am 8. November 1909.)

Aus theoretischen Gründen war es uns wünschenswert, Doppel-fluoride kennen zu lernen, deren positiveres Metallatom eine möglichst geringe Wertigkeit und ein möglichst hohes Atomgewicht besaß. Hierzu waren die Thallofluoride sehr geeignet, welche bisher nur von Ephraim und Barteczko¹⁾ einigermassen untersucht worden sind. Die Reihe der von diesen erhaltenen Thallodoppel-fluoride wurde um einige weitere Körper vermehrt; auf die theoretische Bedeutung des gesammelten Materials soll heute noch nicht eingegangen werden, da es noch vergrößert werden soll.

Mangano-mangani-doppelfluorid.

5 TlFl , 2 MnFl_2 , MnFl_2 oder 2[2 TlFl , MnFl_2]; TlFl , MnFl_2 .

Deussen²⁾ hat gezeigt, daß der früher für Ferrifluorid, $\text{FeFl}_3 + 4.5\text{H}_2\text{O}$, gehaltene Körper in Wirklichkeit ein Ferroferri-

¹⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. **61**, 238 [1909].

²⁾ Monatsh. f. Chem. **28**, 163 [1907].

fluorid von der Formel $2\text{FeFl}_3, \text{FeFl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ist. Es ist interessant, daß es uns nicht gelang, ein Manganithalodoppelfluorid zu erhalten, dem das reine Manganifluorid, MnFl_3 , zugrunde liegt, sondern daß der entstehende Körper das Mangan-o-mangani-fluorid, $\text{MnFl}_2, 2\text{MnFl}_3$, enthält, welches dem Ferroferrifluorid, $\text{FeFl}_2, 2\text{FeFl}_3$, ganz analog ist. Die früher von Christensen¹⁾ erhaltenen Alkalimanganidoppelfluoride enthielten übrigens das Mangan ausschließlich in der dreiwertigen Stufe.

Christensen benutzte ein Manganihydroxyd, das er durch Oxydation von Manganoacetat mit Permanganat erhielt. So dargestelltes Hydroxyd löst sich aber, besonders nach einigem Stehen, recht schwer in Fluorwasserstoffsäure, und außerdem waren die mit Thallofluorid erhaltenen Produkte nicht einheitlich. Verhältnismäßig leicht in Flußsäure lösliches Manganihydroxyd, das auch einheitliche Salze liefert, erhält man dagegen durch Oxydation von ammoniakalischem Manganoacetat mittels Wasserstoffperoxyd und Dekantieren, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagiert. Löst man nun dieses Manganihydroxyd noch feucht in Flußsäure und gießt die kalte, möglichst konzentrierte Lösung in eine ebensolche von Thallofluorid oder umgekehrt, so scheidet sich sehr bald ein gut kristallisierter Niederschlag aus. Dieselbe Verbindung kristallisiert auch beim Eindunsten der verdünnteren Lösung in der Wärme oder in der Kälte, wenn ein Überschuß von Thallofluorid vorhanden ist; bei Überschuß von Manganifluorid erhält man zwar dasselbe Salz, doch ist es dann oft mit braunen Partikeln verunreinigt. Am besten erhält man die Verbindung rein, wenn man nicht so konzentrierte Lösungen verwendet, daß sofort ein Niederschlag entsteht, sondern solche mittlerer Konzentration, welche nach dem Zusammengießen in der Kälte erst nach einigen Minuten zu kristallisieren beginnen. Man filtriert dann nach 2—3-stündigem Stehen ab, da sich später zuweilen andere braungefärbte Substanzen ausscheiden, und wäscht mit etwas Fluorwasserstoffsäure nach.

Die Verbindung kristallisiert in vollständig durchsichtigen, bordeauxvioletten Stäbchen, scheinbar Prismen des tetragonalen Systems, die an den Enden durch die Basis rechtwinklig abgeschnitten sind. Mit bloßem Auge bemerkt man glimmerglänzende Krystallflächen; der Glanz der Verbindung ist ähnlich dem des wasserfreien Ferrichlorids. Bei sehr langsamem Auskristallisieren können die Krystalle mehr als $\frac{1}{2}$ cm lang werden.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **38**, 57 [1887].

Das Salz ist in verdünnter Fluorwasserstoffsäure schwer, in konzentrierter aber leicht löslich. Reines Wasser zersetzt die Verbindung unter Abscheidung eines in der Kälte braunen, beim Kochen schwarz werdenden Niederschlages höherer Manganoxyde. Konzentrierte Salzsäure löst unter Abscheidung von Thallochlorid zu einer farblosen Flüssigkeit. Verdünnte Salpetersäure löst mit rosa Farbe, die beim Kochen verschwindet. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit violetter Farbe; beim Kochen wird die Lösung farblos. In (schwefelsäurehaltigem) Wasserstoffperoxyd löst sich das Salz beim Erwärmen leicht; nach längerem Stehen trübt sich die farblose Flüssigkeit. Ebenso ist die Verbindung in verdünnter Wein- und Oxalsäure leicht mit violetter Farbe löslich, die beim Erwärmen verbleicht. Nach vorheriger Reduktion mit Schwefeldioxyd kann man die Substanz auch in Wasser leicht lösen.

0.5200 g Sbst.: 0.5946 g TIJ. — 0.4546 g Sbst.: 0.5196 g TIJ, 0.0674 g Mn_3O_4 . — 0.3376 g Sbst.: 0.0540 g Mn_3O_4 . — 0.4674 g Sbst.: 0.0729 g Mn_3O_4 . — 0.4416 g Sbst.: 0.0686 g Mn_3O_4 . — 0.4648 g Sbst.: 0.0764 g Mn_3O_4 . — 0.3070 g Sbst.: 18.0 ccm SiF_4 ¹⁾ (15°, 713 mm). — 0.4708 g Sbst.: 28.4 ccm SiF_4 (18°, 716.5 ccm). — 0.4132 g Sbst.: 24.4 ccm SiF_4 (17°, 708 mm). — 1.0200 g Sbst.: 25.94 ccm $\frac{1}{20}Na_2S_2O_3$. — 0.4590 g Sbst.: 10.47 ccm $\frac{1}{20}Na_2S_2O_3$.

5 TlFl, Mn Fl₃, 2 Mn Fl₃. Ber. TI 71.23, Mn 11.52,

Gef. » 70.49, 70.46, » 11.52, 10.93, 11.24, 11.19, 11.85.

Ber. Fl (gesamt) 17.25, Fl (akt.) 2.65.

Gef. » » 17.71, 17.79, 17.44, » » 2.09, 2.33.

Die Formel 5 TlFl, 3 Mn Fl₃ würde 3.93% aktives Fluor erfordern.

Antimondoppelfluoride.

a) TlFl, SbFl₃.

Krystallisiert beim Eindampfen einer Lösung berechneter Mengen der Komponenten in zentimetergroßen, vierseitigen, ausgezackten, rhombischen Blättchen, die sich schichtenförmig auf einander lagern. Infolge von Abstumpfungen an den spitzen Winkeln erscheinen manche Krystalle sechseitig. Die Verbindung löst sich leicht und ohne Zersetzung in Wasser.

0.3506 g Sbst.: 0.2894 g TIJ, 0.1354 g Sb_2O_3 . — 0.3100 g Sbst.: 0.2566 g TIJ. — 0.4036 g Sbst.: 0.1529 g Sb_2O_3 . — 0.3203 g Sbst.: 19.8 ccm SiF_4 (15.0°, 708.5 mm). — 0.3157 g Sbst.: 19.6 ccm SiF_4 (13°, 709 mm).

¹⁾ Hier wie bei allen folgenden Fluorbestimmungen, die im Oettelschen Fluorometer ausgeführt wurden, sind die Korrekturen für die Löslichkeit des Siliciumfluorids in Schwefelsäure, sowie für den Druck der Schwefelsäuresäule bereits angebracht. Eine genauere Beschreibung der in dieser Arbeit angewandten Analysenmethoden vergl. die Dissertation von L. Heymann, Bern.

TlFl, SbFl₃. Ber. Tl 51.00, Sb 30.00, Fl 19.00.
 Gef. » 50.90, 51.04, » 30.49, 29.91, » 18.47, 18.70.

b) TlFl, 2SbFl₃.

Dampft man eine Lösung von Thallofluorid und der berechneten Menge Antimontrioxyd in Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade ein, so erhält man immer ein Gemisch verschiedener Krystallformen, gleichgültig, ob man nur bis zur beginnenden Krystallisation einengt und dann erkalten läßt, oder ob man eine reichliche Krystallauscheidung bereits bei hoher Temperatur bewirkt. Eine einheitliche Verbindung erhält man jedoch, wenn man die flußsaure Lösung berechneter Mengen der Komponenten bei etwa 10° verdunstet. Es entstehen dann sechseckige, verschwommen ausgebildete Krystalle, die in Wasser leicht und ohne Zersetzung löslich sind.

0.4101 g Sbst.: 0.2322 g TlJ, 0.2172 g Sb₂O₄. — 0.4083 g Sbst.: 0.2294 g TlJ, 0.2158 g Sb₂O₄. — 0.3026 g Sbst.: 22.8 ccm SiFl₄ (11°, 713.8 mm).

TlFl, 2SbFl₃. Ber. Tl 35.37, Sb 41.59, Fl 23.04.
 Gef. » 34.92, 34.63, » 41.81, 41.73, » 23.05.

c) TlFl, 3SbFl₃.

Entsteht beim Eintropfen einer konzentrierten Lösung von Thallofluorid in eine ebensolche fluorwasserstoffsäure Lösung von Antimontrifluorid, wenn letztere im Überschuß ist. Der sofort ausfallende, gut krystallisierte Niederschlag bildet würfelförmliche Krystalle von rhombischem Habitus. Sie sind in Wasser ohne Zersetzung löslich, konzentrierte Schwefelsäure entwickelt bereits in der Kälte Fluorwasserstoff.

0.8000 g Sbst.: 0.3412 g TlJ, 0.4848 g Sb₂O₄. — 0.4002 g Sbst.: 0.1748 g TlJ. — 0.3992 g Sbst.: 0.2416 g Sb₂O₄. — 0.3110 g Sbst.: 25.8 ccm SiFl₄ (15°, 714.9 mm). — 0.3088 g Sbst.: 25.0 ccm SiFl₄ (15°, 714.9 mm).

TlFl, 3SbFl₃. Ber. Tl 27.05, Sb 47.70, Fl 25.25.
 Gef. » 26.29, 26.92, » 47.84, 47.88, » 24.97, 24.38.

Vanadindoppelfluoride.

a) 3TlFl, 2VO₂Fl.

Man tropft zu einer fluorwasserstoffsäuren Lösung von überschüssigem Vanadinpentoxyd eine konzentrierte, wäßrige Lösung von Thallofluorid. Es entsteht sofort ein flockig-amorpher, eigelber Niederschlag, der beim Umrühren nach kurzer Zeit eine krystallinische Beschaffenheit annimmt. Die mikroskopisch kleinen Krystalle sind nadelförmig, unlöslich in Wasser, aber leicht löslich auf Zusatz von etwas Schwefelsäure. Die Verbindung ändert sich übrigens nicht,

wenn sich schließlich ein Überschuß von Thallofluorid in Lösung befindet.

0.3998 g Sbst.: 0.4504 g TlJ, 9.1 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3006 g Sbst.: 0.3370 g TlJ, 10.0 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3262 g Sbst.: 12.2 ccm SiFl₄ (17°, 716 mm). — 0.3485 g Sbst.: 13.0 ccm SiFl₄ (15°, 715.5 mm).

3 TlFl, 2 VO₂Fl. Ber. Fl 70.06, V 11.71, Fl 10.90.
Gef. » 69.45, 69.11, » 11.66, 11.59, » 11.17, 11.24.

b) 2 TlFl, VOFl₂.

Zur Darstellung dieser Verbindung kann man Vanadinpentoxyd in Fluorwasserstoffsäure lösen, die Lösung in der Wärme mit Schwefeldioxyd reduzieren und darauf einen Überschuß von Thallofluorid eintropfen. Die Verbindung scheidet sich sofort aus, ist aber, so dargestellt, meist mit Thallofluorid verunreinigt. Reiner erhält man sie, wenn man zu einer warmen, flußsauren Thallofluoridlösung die reduzierte Vanadinlösung warm zugibt, einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert und dann stehen läßt. Beginnt während des Erkaltsens die Krystallisation nicht von selbst, so wird sie durch kurzes Reiben der Gefäßwände eingeleitet. Der entstehende Niederschlag ist mikrokristallinisch, bläulichgrün; zuweilen ist er durch gelbe Kryställchen verunreinigt, worauf er unter Zusatz von etwas Fluorwasserstoffsäure auf dem Wasserbade gelöst, mittels Schwefeldioxyd nochmals reduziert und auf diese Weise rein erhalten wird.

Die Verbindung ist vor der Analyse nicht zu lange an der Luft liegen zu lassen, da sie etwas Fluor abgibt. Ihre Färbung ist je nach der Feinheit der Krystallkörner etwas wechselnd; feineres Krystallpulver besitzt die Farbe grüner Türkisen, größere Krystalle sind olivgrün. In kaltem Wasser bleibt die Verbindung längere Zeit unverändert, ohne sich völlig zu lösen; beim Kochen löst sich fast alles mit blauer Farbe, doch bleibt ein schwarzer Rückstand, der sich auch beim Kochen mit neuen Wassermengen nicht löst, aber auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine Lösung gibt, die Permanganat reduziert. Auch die unzersetzte Verbindung ist in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht mit blauer Farbe löslich.

0.4135 g Sbst.: 0.4932 g TlJ, 7.4 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3286 g Sbst.: 0.3929 g TlJ, 6.1 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3142 g Sbst.: 13.6 ccm SiFl₄ (18°, 712.5 mm). — 0.3561 g Sbst.: 15.6 ccm SiFl₄ (19°, 705.5 mm).

2 TlFl, VOFl₂. Ber. Tl 74.03, V 9.29, Fl 13.78.
Gef. » 73.56, 73.74, » 9.10, 9.42, » 12.80, 12.97.

c) TlFl, VFl₃ + 2H₂O.

Vanadintrioxyd, dargestellt durch Reduktion von Pentoxyd im Wasserstoffstrom, wird in Fluorwasserstoffsäure gelöst und mit

der äquimolekularen Menge von Thallofluorid versetzt. Beim Umrühren oder beim Eindampfen der Lösung entstehen kleine, grüne, mikroskopische Krystallkörner, etwa von der Farbe des Schweinfurter Grüns. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und zeigt im übrigen dieselben Eigenschaften wie die folgende.

0.3724 g Sbst.: 0.3332 g TlJ, 10.55 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.3598 g Sbst.: 0.3196 g TlJ, 10.35 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.4546 g Sbst.: 30.8 ccm SiFl₄ (19°, 707.5 mm). — 0.3555 g Sbst.: 24.4 ccm SiFl₄ (19°, 714.5 mm). — 0.3600 g Sbst.: 0.3196 g TlJ, 10.3 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄.

TlFl, VFl₃, 2H₂O.

Ber. Tl 55.56, V 13.94, Fl 20.69.

Gef. » 55.15, 54.76, 54.73, » 14.50, 14.69, 14.65. » 19.80, 20.26.

d) 2TlFl, VFl₃ + H₂O.

Dampft man eine flußsaure Lösung von Vanadintrioxyd mit einer solchen von überschüssigem Thallofluorid ein wenig ein und läßt dann erkalten, oder vermischt man auch die ziemlich konzentrierten Lösungen in der Kälte, so entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag, dessen Bildung durch Kratzen der Gefäßwände beschleunigt wird. Er besteht aus grünen, mikroskopischen Krystallkörnern, die einen schwachen Stich ins Gelbliche zeigen. Sie lösen sich sehr leicht mit grüner Farbe in Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt bereits in der Kälte langsam Fluorwasserstoff, färbt sich aber dabei kaum, und das Salz geht nur langsam in Lösung; erwärmt man aber, so färben sich das Salz und die Lösung gelblich, es bleibt aber auch bei fortgesetztem Kochen ein erheblicher, gelb gefärbter Rückstand, während sich in der Schwefelsäure eine weißlich-gelbe Trübung ausscheidet. In verdünnter Salpetersäure löst sich das Salz unter Oxydation schon in der Kälte; kalte, verdünnte Salzsäure scheidet sofort weißes Thallofluorid aus und bildet eine gelbgrüne Lösung. Mit kalter Natronlauge färbt sich die Verbindung schwarz, ohne sich zu lösen, auch beim Erwärmen tritt keine Lösung ein.

0.4036 g Sbst.: 0.4609 g TlJ, 7.3 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.4782 g Sbst.: 0.5482 g TlJ, 8.5 ccm $\frac{1}{10}$ -KMnO₄. — 0.4288 g Sbst.: 23.0 ccm SiFl₄ (17°, 706.5 mm). — 0.3486 g Sbst.: 19.2 ccm SiFl₄ (18°, 709 mm).

2TlFl, VFl₃ + H₂O. Ber. Tl 71.31, V 8.95, Fl 16.60.

Gef. » 70.40, 70.67, » 9.26, 9.10, » 15.80, 16.21.

Tantal Doppelfluorid.

2TlFl, TaFl₅.

Tropft man eine konzentrierte, flußsaure Lösung von Tantalfluorid in eine solche von Thallofluorid, so entsteht stets die gleiche Verbindung 2TlFl, TaFl₅, gleichgültig, ob schließlich das eine oder

das andere Fluorid im Überschuß ist. Der aus mikroskopischen Krystallen bestehende Niederschlag ist meist mit Thallofluorid verunreinigt, zu dessen Entfernung man ihn aus warmer Fluorwasserstoffsäure umkrystallisieren muß. Hierbei erhält man ihn in diamantglänzenden Blättchen von fast rechtem Winkel. Zur Analyse wird mit Fluorwasserstoffsäure ausgewaschen.

0.4042 g Sbst.: 0.3701 g TlJ, 0.1212 g Ta₂O₅. -- 0.4102 g Sbst.: 0.3781 g TlJ, 0.1241 g Ta₂O₅. — 0.3118 g Sbst.: 18.8 ccm SiF₄ (17°, 714.5 mm). -- 0.3027 g Sbst.: 18.0 ccm SiF₄ (17°, 714.5 mm).

2TlFl, TaFl₅. Ber. Tl 56.39, Ta 25.27, Fl 18.36.
Gef. » 56.47, 55.84, » 24.61, 24.83, » 17.97, 17.72.

Die Verbindung ist in kalter Fluorwasserstoffsäure ziemlich schwer, in der Wärme leichter löslich. In Wasser löst sie sich nicht klar, die Lösung trübt sich beim Kochen unter Abscheidung von Tantalsäure. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt sofort unter Entwicklung von Fluorwasserstoff.

Wolframdoppelfluoride.

a) 2TlFl, WO₂Fl₂.

Diese Verbindung läßt sich nur in der Kälte erhalten. Dampft man die fluorwasserstoffsäure Lösung von 1 Mol. frisch gefällter Wolframsäure und 2 Mol. Thallofluorid in der Wärme ein, so erhält man nur das Salz 3TlFl, 2WOFl₂; tropft man aber bei Zimmertemperatur eine konzentrierte, flußsaure Lösung von Wolframsäure in eine ebensolche von Thallofluorid, so entsteht die Verbindung 2TlFl, WO₂Fl₂ als schön krystallisierter Niederschlag durchsichtiger, rhombischer Blättchen; einzelne, auf einander gelagerte Krystalle bilden kleine Sternchen. In Wasser ist das Salz unlöslich und zersetzt sich damit unter teilweiser Abscheidung von Wolframsäure.

0.5030 g Sbst.: 0.1686 g WO₃, 0.4668 g TlJ. -- 0.4908 g Sbst.: 0.1654 g WO₃, 0.2821 g TlJ. — 0.3551 g Sbst.: 13.0 ccm SiF₄ (15°, 702.5 mm). -- 0.3704 g Sbst.: 12.4 ccm SiF₄ (16°, 715 mm).

2TlFl, WO₂Fl₂. Ber. Tl 58.28, W 26.27, Fl 10.88.
Gef. » 57.21, 57.47, » 26.58, 26.73, » 11.03, 10.82.

b) 3TlFl, 2WO₂Fl₂.

Dampft man eine flußsaure Lösung von frisch gefällter Wolframsäure mit einem großen oder kleinen Überschuß von Thallofluorid in der Wärme ein, so entsteht stets diese Verbindung. Sie bildet glänzende, längliche Prismen mit fast rechten Winkeln, scheinbar rhombisch. Bei raschem Krystallisieren durch Abkühlen vereinigen sich die hierbei kleiner ausgebildeten Krystalle farnkrautähnlich. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, mit Säuren scheidet sie Wolframsäure ab.

0.4033 g Sbst.: 0.1586 g WO_3 , 0.3384 g TlJ . — 0.7022 g Sbst.: 0.2782 g WO_3 , 0.5842 g TlJ . — 0.3572 g Sbst.: 0.1412 g WO_3 . — 0.4582 g Sbst.: 16.2 ccm SiFl_4 (10° , 716 mm). — 0.3582 g Sbst.: 13.6 ccm SiFl_4 (11° , 717.5 mm). — 0.5768 g Sbst.: 20.4 ccm SiFl_4 (10° , 713 mm).

$3 \text{TlFl}, 2 \text{WO}_2 \text{Fl}_2$.

Ber. Tl 51.99, W 31.25, Fl 11.32,
Gef. » 51.72, 51.28, » 31.19, 31.42, 31.35, » 10.88, 11.49, 10.84.

c) $\text{TlFl}, \text{WO}_2 \text{Fl}_2$.

Entsteht nur bei Anwendung eines wesentlichen Überschusses an Wolfram; man verwende nicht weniger als 6 Mol. Wolframsäure auf 1 Mol. Thallofluorid. Beim Eindampfen der gemischten fluorwasserstoffsäuren Lösungen krystallisiert die Verbindung dann in schönen, großen, klaren, lanzettförmigen, scheinbar rhombischen Platten, die sich krustenförmig an den Gefäßwandungen abscheiden. In Wasser ist das Salz unlöslich und in noch größerem Maße unter Abscheidung von Wolframsäure zersetzlich, als die beiden anderen Thallowolfram-doppelfluoride.

0.4986 g Sbst.: 0.2461 g WO_3 , 0.3429 g TlJ . — 0.4216 g Sbst.: 0.2072 g WO_3 , 0.2886 g TlJ . — 0.4837 g Sbst.: 18.6 ccm SiFl_4 (15° , 710 mm). — 0.4212 g Sbst.: 16.6 ccm SiFl_4 (16° , 712 mm).

$\text{TlFl}, \text{WO}_2 \text{Fl}_2$. Ber. Tl 42.76, W 38.57, Fl 11.95.
Gef. » 42.39, 42.20, » 39.15, 38.98, » 11.49, 11.76.

Bern, Anorgan. Laborat. der Universität.

650. A. Bach: Spaltung des Wassers durch Hypophosphite in Gegenwart von Palladium als Katalysator.

(Eingeg. am 11. Okt. 1909; mitget. in d. Sitz. am 8. Novbr. von Hrn. F. Weigert.)

Im Laufe einer Untersuchung über Reduktionsfermente sah ich mich veranlaßt, einige Reaktionen, bei denen Wasserspaltung unter Wasserstoffentbindung stattfindet, in Erörterung zu ziehen. Unter diesen Reaktionen schien mir eine von besonderem Interesse zu sein, da sie mit der Bildung einer leicht unter Wasserstoffabgabe zerfallenden, reduzierenden Verbindung verknüpft ist. Es ist dies die von Wurtz¹⁾ vor 64 Jahren aufgefundene Reaktion zwischen Kupfersulfat und hypophosphoriger Säure. Beim Erwärmen einer konzentrierten Lösung von Kupfersulfat mit einer konzentrierten Lösung von hypophosphoriger Säure auf ca. 60° erhielt Wurtz Kupferhydrid und Phosphorsäure. Ein ähnliches Resultat erhält man bei Anwendung von Hypophosphiten anstatt der freien Säure. Ich fand ferner, daß

¹⁾ Compt. rend. 18, 702 [1845]; Ann. chim. phys. [3] 11, 281 [1845].