

Derselbe liegt nach Kekulé und Franchimont¹⁾ bei ungefähr 355°, was mit unseren Beobachtungen in Einklang steht. Genauer sind noch die Angaben von Crafts²⁾, welcher mit seinem neuen Luftthermometer den Siedepunkt des sogenannten Tetraphenylmethans 1—2° unter dem Siedepunkt des Quecksilbers fand.

Da das Tetraphenylmethan inzwischen als identisch mit dem Triphenylmethan erkannt worden ist, so gilt die Bestimmung von Crafts für das letztere selbst.

Was endlich die Darstellung des Triphenylcarbinols betrifft, für welche Hr. Schwarz die Zersetzung des Bromids mit Eisessig besonders empfiehlt, so wird dieselbe nach unseren Erfahrungen am bequemsten durch direkte Oxydation mit Chromsäure ausgeführt.

Man löst den Kohlenwasserstoff in der fünffachen Menge Eisessig und fügt unter Erwärmung auf dem Wasserbade allmählich einen Ueberschuss von Chromsäure zu, bis eine mit Wasser gefällte Probe sofort Krystalle abscheidet, welche beim Kochen nicht mehr schmelzen.

Die Oxydation ist bei Mengen von 10 — 15 g im Laufe von 1 — 1½ Stunden beendet. Durch Fällen mit Wasser erhält man 85 — 90 pCt. fast reines Carbinol.

374. B. Brauner: Zur Frage über das Vorkommen und die Bildungsweise des freien Fluors.

(Eingegangen am 17. August.)

In neuester Zeit ist die Frage über die Existenz des Fluors in freiem Zustande von verschiedenen Chemikern berührt worden. Hr. Varenne³⁾ erhielt bei der Behandlung des von ihm beschriebenen Ammoniumfluochromats mit Schwefelsäure ein eigenthümlich riechendes Gas, welches er für freies Fluor hält. Vor kurzer Zeit hat Hr. Löw⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen, dass das riechende Gas im Flussspath von Wölsendorf Fluor sei. Ohne auf die Frage einzugehen, ob das Gas wirklich Fluor ist oder nicht, will ich nur die Hypothese erwähnen, durch welche Hr. Löw die Entstehungsweise des Fluors zu erklären gesucht hat. Er nimmt an, dass es durch Zersetzen des im Fluorcalcium eingeschlossenen Ceriumfluorids entstanden ist, das sich durch Einwirkung der Hitze in Ceriumfluorür und Fluor gespalten

¹⁾ A. a. O.

²⁾ Annal. de Chim. et Phys. 14, 409 ff. und Jahresbericht 1878, 67.

³⁾ Varenne, Compt. rend. 91, 989; diese Berichte XIV, 106.

⁴⁾ Löw, diese Berichte XIV, 1145.

hätte, ebenso wie Mangantetrachlorid in Mangandichlorid und frisches Chlor zerfällt.

Untersuchen wir aber die Frage nach den Eigenschaften des Certetrafluorids, so sehen wir, dass eine solche Substanz niemals analysirt wurde, und über dieselbe bisher garnichts bekannt ist, ja nicht einmal das, ob sie überhaupt existirt. Es ist demnach kaum erlaubt, über die Zersetzung einer solchen Substanz zu sprechen, und sie ohne Weiteres zur Erledigung einer so wichtigen Frage heranzuziehen. Noch weniger kann das Certetrafluorid mit dem in wässriger Lösung oder in Verbindung mit Aether bekannten Mangantetrachlorid verglichen werden. Uebrigens ist auch bekannt, dass die meisten Flussspatharten nach Kenngott beim Glühen ihre Farbe verlieren, der Flussspath von Wölsendorf aber violettschwarz ist und deshalb wahrscheinlich niemals auf eine höhere Temperatur erhitzt war.

Ich bin schon längere Zeit mit der Untersuchung einiger von den Peroxyden derivirenden höheren Fluoride beschäftigt gewesen, und habe einige davon in einer längeren, in den „Monatsheften für Chemie“ demnächst zu erscheinenden Abhandlung beschrieben. Doch für die vorliegende Frage sind nur zwei Verbindungen von Wichtigkeit, nämlich das Certetrafluorid, $\text{CeF}_4 + \text{H}_2\text{O}$, und sein Doppelsalz, $3\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Näheres über die Darstellungsweise dieser Substanzen, genaue Analysen derselben, sowie ihre Bedeutung für das periodische System der Elemente, wird man an der besagten Stelle finden.

Wird das erstere Salz zur dunklen Rothgluth erhitzt, so hinterbleibt das niedere Fluorid:



Diese letztere Gleichung repräsentirt nur die thatsächliche (empirische) Zersetzung, und es wäre möglich, dass der Process nach:



verläuft, was zum Theil wenigstens auch der Fall ist, da zunächst flüssigkeitshaltiges Wasser entweicht. Aus diesem Grunde und ferner, weil ich von dem Gegenstande meiner Abhandlung nicht abschweifen wollte, habe ich in derselben die letztere Gleichung als Ausdruck der Zersetzung angenommen.

Doch erhitzt man das Certetrafluorid zuerst gelinde, um das Wasser auszutreiben, und nachher beim bedeckten Tiegel etwas stärker, so besitzt das jetzt im Tiegel befindliche Gas einen von der wasserfreien Flüssigkeitsäure ganz verschiedenen, sehr charakteristischen Geruch. Derselbe ist dem Geruch des Chlors und der unterchlorigen Säure in so hohem Grade ähnlich, dass einige anwesende Chemiker, die über die wahre Natur der Substanz keine Ahnung hatten, in dem Gas entschieden Chlor zu erkennen meinten. Auch beim Erhitzen des Doppelfluorids, $3\text{KF} \cdot 2\text{CeF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, tritt das-

selbe Gas auf. Aber diese beiden Substanzen sind nicht die einziger die beim Erhitzen dieses eigentümlich riechende Gas in Freiheit setzen, denn auch das von mir erhaltene wasserfreie Bleitetrafluorid und sein Doppelsalz mit Kaliumfluorid, deren Darstellungsweise ich erst später beschreiben will, geben beim Erhitzen ein Gas von ungeheinem starkem, chlorähnlichem Geruch, das, in grösserer Menge eingeathmet, auf die Respirationsorgane höchst nachtheilig wirkt. Das Bleitetrafluorid ist bräunlichgelb und verwandelt sich beim Erhitzen unter Verlust von Fluor in das gräulichweisse Bleidifluorid. Wird das entweichende Gas eingeathmet und wieder ausgeathmet, so beobachtet man die Bildung von weissen Rauchwolken von Flusssäure.

Ich will, da ich augenblicklich meine Versuche unterbrechen muss, später die Frage untersuchen, ob das chlorähnliche Gas Fluor sei oder nicht, und welchem Umstände dieser, von dem der Fluorwasserstoffsäure verschiedene, beim Erhitzen der vier besagten neuen Verbindungen auftretende Geruch zuzuschreiben ist. Wenn das Fluor überhaupt einige Zeit im freien Zustande existiren kann, so wird es nur durch ähnliche Processe, wie die oben erwähnten, zu erhalten sein.

Owens College, Manchester, Anfang August 1881.

375. B. Tollens und A. Loe: Ueber den Glycerinäther.

(Eingegangen am 17. August.)

Vor einer Reihe von Jahren haben von Gegerfeld¹⁾, Linne-mann und v. Zotta²⁾ und der Eine von uns³⁾ unter dem Namen „Glycerinäther“ eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_3$ beschrieben, doch war die Constitution dieses Körpers trotz einiger Vermuthungen dunkel geblieben und wünschenswerth nähere Erforschung derselben.

Vor Kurzem ist nun von Emmerling und Wagner⁴⁾ über eine Reihe von Versuchen berichtet, in denen sie den Alkohol des Ace-tons, das Acetol, freilich nur mit Wasser verdünnt, mit Wahrscheinlichkeit erhalten, jedoch mit grossen Schwierigkeiten gekämpft haben, und als hervorragende Eigenschaft des Acetols geben sie die Fähigkeit an, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul nach Art der Glycosen zu reduciren, welche Eigenschaft auch Breuer und Zincke⁵⁾

¹⁾ Diese Berichte IV, 919.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., Suppl. VIII, 257.

³⁾ Diese Berichte V, 68.

⁴⁾ Ann. der Chemie 204, 27.

⁵⁾ Diese Berichte XIII, 635.