

Blasen, die sich beim Zerplatzen mit lebhafter purpurrother Flamme entzündeten. Es setzt sich hierbei viel Kohle ab, und sowohl der gebildete Chloräther, als auch ölbildendes Gas werden zersetzt, es bildet sich ein gelbliches, dem Terpenthincampher ähnlich riechendes Oel in geringer Menge und salzsaures Gas. Das Chlorid findet man nachher zu Chlorür und metallischem Kupfer reducirt.

Zinnchlorid (*Spir. Libavii*), Chlorschwefel und rothes Quecksilberjodid werden vom ölbildenden Gas nicht zersetzt oder zu den niedrigeren Stufen zurückgeführt.

Es wäre sehr interessant, zu erfahren, ob sich die Superfluoride auf eine analoge Weise mit dem ölbildenden Gase zersetzen, wie die erwähnten Superchloride; es müßte dann ein Fluoräther entstehen. Aber die Schwierigkeit wegen der Gefäße macht diese Versuche nicht so leicht ausführbar. — Wenn man das gasförmige Chromsuperfluorid in absoluten Alkohol leitet, so wird es davon unter starker Erhitzung verschluckt, und gewöhnlich entzündeten sich die eintretenden Blasen mit weißer Flamme. Dabei setzt sich eine Menge eines braungrünen Pulvers ab, und die Flüssigkeit nimmt sehr deutlich einen, dem schweren Salzäther ähnlichen Geruch an. Aber durch Vermischen mit Wasser läßt sich daraus, selbst wenn sie rauchend geworden ist, kein Aether abscheiden.

Wöhler.

X. Ueber den Pyrophor; von Herrn Gay-Lussac.

(*Ann. de chim. et de phys. XXXVII. p. 415.*)

Da mir die Ursachen der Entzündung des Pyrophors nicht hinlänglich erwiesen schienen, so habe ich die nachstehenden Versuche angestellt.

Statt, wie gewöhnlich, Honig oder Mehl zur Berei-

tung des Pyrophors zu nehmen, habe ich geglühten Kienrufs angewandt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß man mit diesem ein gutes Resultat bekomme.

Ein Gemenge von geglühtem Kali-Alaun und Kienrufs, gab mir, beim Erhitzen in einer irdenen Retorte, die mit einem in Quecksilber getauchten Rohre versehen war, anfangs Kohlensäure und schweflige Säure, nahe zu gleichen Raumtheilen, alsdann reine Kohlensäure, und hierauf dieselbe gemischt mit Kohlenoxydgas, welches zuletzt vorwaltete. Ich bemerkte Spuren von Schwefelwasserstoffgas und Schwefel, nebst einer geringen Menge eines Sublimats von schwefligsaurem Ammoniak, welches nur von einem geringen Ammoniakgehalte des Alauns herrühren konnte. Der vollkommen erkaltete Rückstand entzündete sich, unter Ausstofsung eines erstickenden Geruchs von schwefliger Säure, wie der beste Pyrophor, und brannte selbst mit einer schwachen blauen Flamme.

Die Entwicklung von schwefliger Säure zeigt offenbar, daß sich bei der Bereitung dieses Pyrophors ein höheres Schwefelkalium, d. h. ein Schwefelkalium mit mehreren Atomen Schwefel, bildet; denn das Einfach-Schwefelkalium würde sich beim Verbrennen, ohne Entwicklung von schwefliger Säure, in schwefelsaures Kali verwandeln.

Der überschüssige Schwefel rührt unstreitig von der Schwefelsäure der schwefelsauren Thonerde her, und nur von den letzten Antheilen. Die ersten Portionen zersetzen sich nämlich früher, als das schwefelsaure Kali, und die Volumengleichheit zwischen der Kohlensäure und der schwefligen Säure beweist, daß deren Schwefel sämmtlich in dem sich entwickelnden Gase enthalten ist.

Eben so ist es gewiß, daß kein freies Kalium in dem Pyrophor vorhanden ist. Um sich davon zu überzeugen, braucht man den Pyrophor nur mit Wasser in Berührung zu bringen; man bemerkt dabei keine Wasserstoffentwicklung. Da aber der Pyrophor, nach seiner

gewöhnlichen Bereitung, mehrere verschiedenartige Substanzen enthält, so ist es nöthig, dafs man untersuche, welche von diesen am meisten zu seiner Entzündung beitrage.

Die Kohle ist nicht unumgänglich zur Entzündung des Pyrophors. Ich habe nämlich ein Gemenge von 75 Grm. Alaun und 3,33 Grm. Kienrufs, oder von 1 At. des ersteren nur 3,5 At. des letzteren, in einer bis zur Weifsgluth steigenden Rothglühhitze geglüht und dadurch eine rothbraune Masse erhalten, in welcher man keine Spur von Kohle erkennen konnte, die sich aber dennoch sehr wohl an der Luft entzündete, unter Zurücklassung eines weifsgrauen Rückstandes.

Eben so wenig ist die Thonerde wesentlich zur Entzündung des Pyrophors. Denn als ich ein Atom schwefelsaures Kali zur Ersetzung der schwefelsauren Thonerde des Alauns mit drei Atomen schwefelsaurer Magnesia mengte, und das Gemenge wie das frühere glühte, erhielt ich einen sehr guten Pyrophor.

Ein Schwefelkalium mit einem oder mehreren Atomen Schwefel, oder selbst ein Oxysulfuret, entzündet sich in Masse, nicht an der Luft. Die Magnesia oder Thonerde scheinen mir durch ihre Gegenwart keine andere Wirkung zu haben, als dafs sie das Schwefelkalium zertheilen, und deshalb hielt ich es für wahrscheinlich, dafs man diese beiden Erden durch Kohle ersetzen könnte. Ich machte deshalb ein Gemenge von 27,3 Grm. oder 1 At. schwefelsaurem Kali mit 7,5 Grm. oder 4 At. Kohle, erhielt aber nur ein zusammengebacknes Schwefelkalium, welches sich nicht an der Luft entzündete.

Ich verdoppelte nun diefs Verhältnifs der Kohle, und erhielt jetzt nach dem Glühen einen Rückstand, der ganz pulverförmig war und eine überraschende Entzündlichkeit besafs. Als ich ihn aus der Retorte, in der er geglüht worden, in eine Glasflasche schüttete, entzündete er sich augenblicklich, und nicht ohne Gefahr für mich;

denn das kleinste Brückchen, welches durch die Luft fiel, entzündete sich sogleich und brannte mit dem lebhaftesten Glanz. Welcher Natur ist dieses sonderbare Product?

Es gab beim Verbrennen keine schweflige Säure, wie der gewöhnliche Pyrophor, und dieß mußte auch so seyn, weil das Kali nur gerade so viel Schwefel enthielt, um sich in neutrales schwefelsaures Kali zu verwandeln. Indefs ist das Kalium nicht darin im Zustand des Einfach-Schwefelkaliums vorhanden, denn die Lösung der pyrophorischen Substanz in Wasser giebt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas und einen Niederschlag von Schwefel. Es hat sich also ein höheres Schwefelkalium gebildet, und folglich ist ein Theil des Kaliums nicht mit Schwefel verbunden. Aber dennoch ist dieses Kalium nicht frei zugegen, denn die pyrophorische Substanz entwickelt kein Wasserstoffgas mit Wasser; es muß also mit Sauerstoff verbunden seyn.

Jene Substanz erfordert übrigens nicht, wie der gewöhnliche Pyrophor, eine feuchte Luft zu seiner Entzündung; in ganz trockne Luft geschüttet, fängt sie augenblicklich Feuer. Endlich scheint mir auch die Kohle keine Verbindung mit dem Schwefel oder dem Kalium eingegangen zu seyn. Die wäßrige Lösung der pyrophorischen Substanz unterscheidet sich nicht von der eines ohne Kohle bereiteten Schwefelkaliums, und der Kienrufs fällt im Gefäße sehr schnell zu Boden, ohne die Zartheit zu haben, welche das Kennzeichen einer vorherigen Verbindung ist.

Schwefelsaures Natron, in gleichen Verhältnissen wie zuvor das schwefelsaure Kali mit Kienrufs erhitzt, gab mir eine pyrophorische Substanz von nahe gleicher Entzündlichkeit mit der früheren. Aber schwefelsaurer Baryt, auf gleiche Weise behandelt, lieferte nichts Aehnliches.

Der neue Pyrophor, mit dem gewöhnlichen verglichen,

chen, scheint mir seine große Endzündlichkeit von mehreren Ursachen erhalten zu haben, nämlich: von seiner großen Zertheilung, von der Abwesenheit einer unwirksamen erdigen Substanz, und ohne Zweifel auch von einer geringeren Menge von Schwefel.

Die Entzündung des gewöhnlichen Pyrophors, so wie des mit schwefelsaurem Kali und Kienrufs erhaltenen, hängt wesentlich von der großen Brennbarkeit des Schwefelkaliums, und von dessen Wirkung auf Luft und Wasser ab. Die Thonerde, Magnesia oder Kohle scheinen keine andere Wirkung zu haben, als daß sie die brennbare Substanz zertheilen *); da aber die Kohle selbst

*) Die Bedingungen sind also hier dieselben, wie es Hr. Dr. Magnus bei den von ihm dargestellten Pyrophoren (dies. Annalen, Bd. 79. S. 81.) aus einander gesetzt hat, nur daß in diesen das Brennbare aus fein zertheiltem Eisen, Kobalt oder Nickel besteht. Aehnliche Umstände scheinen auch die Selbstentzündlichkeit der Uran-Metalle (dies. Ann. Bd. 77. S. 258. 267.) zu bedingen, ferner die des aus Realgar durch Kali abzuschheidenden Schwefelarseniks (dies. Ann. Bd. 83. S. 155.), so wie die des feingepulverten Fliegenkobalts, die, wenn gleich allgemein nicht so unbekannt (sie findet sich schon im Trommsdorff'schen Journal v. 1794, Th. II. S. 179., beschrieben), wie sie Hrn. Boullay (*Journ. de pharm.* 1827, p. 433.) gewesen zu seyn scheint, doch schon der Vorsicht wegen, die sie erheischt, von Interesse seyn muß. — Es verdient auch wohl in Erinnerung gebracht zu werden, daß in gewissen Pyrophoren die eigentlich brennbare Substanz ihre erhöhte Entzündlichkeit der Berührung mit einem andern sehr elektronegativen Körper zu verdanken scheint, auf ähnliche Art, wie das Wasserstoffgas, nach den Versuchen von Erman und Döbereiner, durch Berührung mit Platin so sehr an Entzündlichkeit gewinnt. Von der Art sind mehrere von Wöhler (Berzelius Jahresbericht, No. 4. S. 70.) dargestellten Pyrophore, z. B. der aus *Platin* und *Kohle*, welchen man erhält, wenn Platin-Salmiak mit Korkspänen geglüht, oder Platinlösung mit Weinstensäure gekocht wird, ferner der aus *Antimon* und *Kohle*, welchen man durch Zersetzung des weinsteinsäuren Antimon-Ammoniak bekommt, und der aus *Kupfer* und *Kohle*, der beim Glühen eines Gemenges von Korkkohle und Grünspan in Wasserstoffgas zurückbleibt; auch könnte man

Annal. d. Physik. B. 89. St. 2. J. 1828. St. 6. U

brennbar ist, so bleibt sie bei dieser Erscheinung keinesweges unthätig, wie die beiden andern Substanzen, vielmehr unterhält sie das Brennen, nachdem es angefangen hat.

Zum Schlusse bemerke ich noch, dafs ich mich nicht überzeugt habe, dafs die Brennbarkeit meiner Pyrophore durch eine sehr hohe Temperatur verändert sey. Ich gab die Hitze, die man mit einem gewöhnlichen Ofen von 17 Centimetern im Durchmesser, und einem daraufgesetzten Blechrohre von zuweilen 35 Centimetern erhalten kann; ich traf aber die Vorsicht, bei dem Erkalten des Pyrophors in der irdenen Retorte, worin geglüht worden war, allen Zutritt der Luft abzuhalten.

XI. *Neue Methode, Salzkristalle aufzubewahren.*

In einer der Werner'schen Gesellschaft zu Edinburg gemachten Mittheilung sagt Hr. Deuchar, dafs man Krystalle von verwitternden oder zerfliessenden Salzen vor ihrer Zerstörung schützen könne, wenn man die Luft des Gefäßes, in welchem dieselben enthalten sind, mit Terpenthinöldampf schwängere. Zu diesem Entzweck soll man nur ein wenig Oel auf den Boden des Gefäßes zugiessen brauchen (*Edinb. new phil. Journ. T. IV. p. 401.*)

denjenigen hieher rechnen, welchen man durch Reduction eines zusammengefällten Gemenges von *Kupfer-* und *Bleioxyd* mittelst Wasserstoffgas bekommt. P.