XXII.

Krystallform des künstlichen Schwefelwismuths.

G. Rose fand (Pogg. Ann. XCI, 401), dass die künstlichen Krystalle von Schwefelwismuth, die Werther (s. dies. Journ. XXVII, 65) beschrieben hat, keine quadratischen sondern rhombische Prismen seien und ganz mit der Form des Wismuthglanzes übereinstimmen. Der Widerspruch, der früher zwischen der Form und Zusammensetzung jener Schwefelverbindung stattzufinden schien, hat sich durch neuere Versuche des Herrn Schneider, die wir nachstehend mittheilen, gelöst.

Ueber das auf trockenem Wege dargestellte Wismuthsulfuret.

Schneider hat (Pogg. Ann. XCI, 404) auf Veranlassung der vorstehenden Beobachtung G. Rose's die Versuche von Werther wiederholt und nicht allein die in den Drusen befindlichen Krystalle des Schwefelwismuths untersucht, sondern auch mehrere Partien aus der derben Masse sowohl in der Nähe der Druse, als auch des Randes und fand folgende procentige Zusammensetzung:

1) für die Krystalle:

	Werther. Heintz.			
Bi	86,35	86,32	86,203	86,20
S	13,13	—	13,813	13,72
Ag	0,28	0,25		

2) für die derbe Masse:

	in der Nähe der Druse	in der Nähe des Randes
Bi	86,01	84,12
S	13,53	15,74
Ag	0,15	—

Als der Verf. die Krystalle mit Chlorwasserstoffsäure behandelte, blieben 20 p. C. eines krystallinischen Pulvers übrig, welches aus reinem Wismuth bestand, während in der Lösung nur Wismuthchlorid war. Daraus folgt, dass jene Krystalle aus BiS_3 mit beigemengtem Wismuth bestanden, und dasselbe Verhalten zeigte auch die derbe Masse.

Wenn man daher nicht annehmen will, dass die Krystalle, welche der Verf. und Werther von übereinstimmender Zusammensetzung erhielten, wirklich eine niedrigere Schwefelungsstufe $\text{BiS}^*)$ waren, die sich mit Chlorwasserstoffsäure so zersetzt, wie es die Suboxyde mit Säuren thun, unter Abscheidung von Metall, so hat es der Zufall so gewollt, dass in den Versuchen Beider gerade dieselbe Menge metallisches Wismuth dem krystallisirenden BiS_3 sich beimengte. Und eben so scheint es in Heintz's Versuchen der Fall gewesen zu sein.

Bei einer zweiten Versuchsreihe schmolz der Verf. das in der ersten erhaltene Schwefelwismuth unter Zusatz von Schwefel bei möglichst niedriger Temperatur um und goss schnell aus. Er erhielt Drusen mit schönen grossen Krystallen von der Form des Wismuthglanzes, die in 100 Th. aus

Bi	83,61	83,12
S	16,39	16,88
Ag	0,07	—

bestanden, während die derbe Masse am äussern Rande aus 82,88 p. C. Wismuth, 16,86 Schwefel und 0,03 Silber bestand. Diese Zahlen nähern sich also der Zusammensetzung des Wismuthglanzes bei weitem mehr. Auch diese Schmelzprodukte hinterliessen bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure reines Wismuth und zeigten von den Rändern nach der Mitte zu ein Steigen des Wismuthgehalts, der natürlich am Boden des Tiegels sein Maximum erreichte (90,23 p. C.).

Die Krystalle, welche der Verf. durch Zusammenschmelzen gleicher Theile BiS_3 und Wismuth erhielt, bestanden in 100 Th. aus 84,95 Wismuth und 14,96 Schwefel. Ihre Form war ebenfalls die des Wismuthglanzes.

Schliesslich hat der Verf. die vorerwähnten Schwefelverbindungen mit 83,43 und 90,23 p. C. Wismuth in einer Porzellanröhre einer 4-stündigen hohen Temperatur (fast zur Weissgluth) ausgesetzt und einen über glühendes Kupfer gehenden Kohlensäurestrom darüber geleitet. Dabei

*) $\text{Bi} = 1330,38$, $\text{S} = 200$.

verflüchtigte sich fast aller Schwefel und die Rückstände enthielten 98,24 resp. 98,45 p. C. Wismuth.

Nachschrift. In Bezug auf die beiden vorstehenden Mittheilungen der Herren G. Rose und Schneider habe ich die kleine Menge mir noch zu Gebote stehender Krystalle des Schwefelwismuths krystallographisch und chemisch noch einmal geprüft und theile das Ergebniss davon mit.

Rücksichtlich der Krystallbestimmung konnte ich mit den ausserordentlich kleinen und auf den Flächen oft gestreiften Krystallen mittelst meines kleinen Goniometers zu keinen Resultaten kommen, welche denen unseres ausgezeichneten Krystallographen gegenüber zu stellen wären. Es ist daher wohl keinem Zweifel unterworfen, dass ich den Winkel zwischen den Prismenflächen unrichtig zu 90° statt $90^\circ,40'$ und 135° statt $135^\circ,20'$ fand, dass also die Krystalle nicht quadratisch, sondern ein- und einaxig sind.

In chemischer Beziehung habe ich das Verhalten der Krystalle gegen Chlorwasserstoffsäure, wie es Hr. Schneider angiebt, ebenfalls bestätigt gefunden und ich füge nur noch hinzu, dass wenn man, wie es wohl das Wahrscheinlichste ist, eine mechanische Beimengung von Wismuth in BiS_3 annimmt, dieses Wismuth hier und da selbst die ausgebildeten Krystalle des BiS_3 vollkommen zu überziehen scheint. Denn als ich die Probe so lange wiederholt mit Salzsäure gekocht hatte, bis sich kein Schwefelwasserstoff durch Bleizuckerpapier mehr nachweisen liess, gaben die rückständigen heller gewordenen Krystalle dennoch mit rauchender Salpetersäure behandelt, nicht nur Schwefel in Substanz, sondern auch schwefelsauren Baryt aus der Lösung.

0,7025 Grm. Krystalle lieferten im Rückstand 0,195 Grm. (= 27 p. C.) und diese gaben, mit Salpetersäure oxydirt 0,002 Schwefel und $0,051 \text{ BaS} = 0,007 \text{ S}$.

Aus dem gelösten Chlorwismuth wurden erhalten 0,46 Grm. Bi , welche 0,5066 Bi entsprechen. Demnach bestanden die Krystalle aus 78,6 p. C. Bi und 20,9 Bi .

Es scheint also auf trockenem Wege in der That nur *Bi* darstellbar zu sein. Aber Schneider deutet an, dass vielleicht auf nassem Wege ein niedrigeres Wismuthsulfuret zu erhalten sei.

Werther.

XXIII.

Untersuchung einiger Fahlerze und eines manganhaltigen Bleiglanzes.

Die Analysen, welche Th. Landmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, 364) von den genannten Mineralien anstellte, wurden mit Chlor ausgeführt, der Schwefel völlig in Schwefelsäure umgeändert, das Arsen als arsensaure Ammoniak-Magnesia, das Antimon als Schwefelantimon bestimmt und des letztern Schwefelgehalt besonders ermittelt. Das Nickel wurde nicht vom Zink getrennt, das Chlorsilber von der Gangart mit Ammoniak ausgezogen, nachdem vorher die nicht flüchtigen Chloride mittelst Salzsäure entfernt waren. Der Arsengehalt wurde ausserdem durch eine besondere Schmelzung des Minerals mit Salpeter und kohlensaurem Alkali als arsensaures Doppelsalz mit Ammoniak und Magnesia ermittelt und der Silbergehalt durch Abtreiben.

Die Resultate der Analysen sind im Mittel aus je zwei Versuchen:

	I.	II.
S	24,61	25,52
Sb	25,65	19,71
As	1,65	4,98
Cu	38,17	38,41
Fe	1,59	2,29
Zn	6,28	6,50
Ag	0,62	0,69
Ni	Spur	Spur
	<u>98,57</u>	Quarz <u>0,36</u>
		98,46

I. war das Fahlerz von Mornshausen bei Biedenkopf (im hessischen Hinterland), in Quarz und Schwerspathgängen im Grünstein des rheinischen Uebergangsgebirges