VI.

Analyse zweier Magnetkiese, und Untersuchungen über den künstlichen Magnetkies.

v o n

STROMEYER, Prof. der Chemie zu Göttingen *).

Die erste, und bis jetzt die einzige vollständige chemische Untersuchung, welche wir über den Magnetkies besitzen, verdanken wir Hrn. Hatchett **). Er wählte dazu einen von seinem Bruder am Moel Elion, einem Berge in Nord - Wales entdeckten Magnetkies. Seine Versuche haben die ersten richtigen Ansichten über die wahre chemische Natur dieses Minerals und die specifische Verschiedenheit desselben vom Schwefelkiese verbreitet. Aus ihnen ging nemlich hervor, daß der Magnetkies in seinen Eigenschaften und in seiner Mischung auf das genaueste mit dem künstlichen Schwefel-Eisen übereinkömmt, dessen sich die Chemiker zur Darstel-

*) Hr. Prof. Stromeyer hat diese Untersuchung, welche er in dem vorigen Bande der *Annalen* S. 90. vorläufig angekündigte, am 9. Juli der königl. Gesellschaft der Wissenschaften vorgelegt. Hier dem Wertsentlichen nach der Bericht, den er davon in den *götting. gelehrte Anz.* vom Sept. abgefaßt, und mir zur Benutzung mitgetheilt hat. G.

**) *Philosoph. Transact.* J. 1804. P. II. p. 515. [und daraus in diesen *Annalen* B. 25. S. 55. G.]

lung des Schwefel-Wasserstoffgas bedienen, und von welchem bereits Proust gezeigt hatte**), daß es den Schwefel in einem geringern Verhältnisse mit dem Eisen verbunden enthalte, als der Schwefelkies, und daß es sich hierdurch wesentlich von diesem unterscheide. Die Resultate der Untersuchung des Hrn. Hatchett über den Magnetkies gewähren zugleich dadurch ein ganz vorzügliches Interesse, daß sie einen sehr in die Augen fallenden Beleg für die von Hrn. Proust geäußerte Meinung abgeben, daß die natürlichen Erzeugnisse nach eben den festen und unveränderlichen Verhältnissen als diejenigen gebildet sind, welche wir durch Kunst in unsern Laboratorien darstellen. Ansichten, die bekanntlich in unsern Tagen zu Untersuchungen geführt haben, die erwarten lassen, daß die Chemie bald einen Grad von Bestimmtheit und Genauigkeit erlangen werde, welche bisher nur in den mathematischen Zweigen der Naturwissenschaft zu erreichen war, wofern man nur nicht zu rasch und mit zu wenig Umsicht sich durch Ideen leiten läßt, denen die hinreichende Bestätigung auf dem experimentellen Wege noch abgeht.

Hrn. Hatchett's Verfahren, die Menge der Bestandtheile des Magnetkies zu bestimmen, und die Berechnungen, welche er dabei zum Grunde legt, erwecken indess gegen die Genauigkeit des von ihm aufgefundenen Mischungs - Verhältnisses

*) In diesen *Annales* B. 25. S. 44. f.

dieses Minerals (63,5 Th. Eisen und 36,5 Th. Schwefel in 100 Theilen) gerechte Zweifel. Zwar weicht es nur wenig von dem ab, welches Hr. Proust für den künstlichen Magnetkies angiebt, (62,5 Th. Eisen und 37,5 Th. Schwefel in 100 Theilen,) und stimmt auch fast völlig mit dem Mischungs-Verhältnisse überein, welches Hr. Berzelius für das Schwefel-Eisen im Minimo der Schwefelung festgesetzt hat, (von 58,88 Th. Schwefel auf 100 Th. Eisen,) *) so daß es scheint, als haben sich die Fehler bei seiner Analyse ausgeglichen. Indes weichen die Bestimmungen von Proust und Berzelius von der, welche später Hr. Vauquelin gegeben hat (22 Th. Schwefel und 74 Th. Eisen in 100 Theilen) **) zu sehr ab, um nicht einer neuen Bestätigung zu bedürfen, obgleich die Angabe des Hrn. Berzelius den theoretischen Ansichten dieses trefflichen Chemikers über die fixen Mischungs-Verhältnisse und ihre gegenseitigen Beziehungen, auf das genaueste entspricht.

Der Prof. Stromeyer hat daher geglaubt, keine uninteressante Arbeit zu unternehmen, wenn er durch eine Reihe genauer und hinreichend wiederholter Versuche das wahre Verhältniß zu bestimmen suchte, in welchem das Eisen sowohl im natürlichen als auch in dem künstlichen Magnetkiese

*) In diesen *Annalen* B. 37. S. 298; oder vielmehr von 37 Th. Schwefel und 63 Th. Eisen in 100 Theilen. G.

**) In den *Annal. de Mus.* t. 17. p. 16. [und in diesen *Annalen* B. 39. S. 429. G.]

mit Schwefel verbunden ist, zumal da dieser Gegenstand mit der wichtigen Untersuchung über die Gesetze der fixen Mischungs - Verhältnisse zusammen hängt.

Von den Magnetkiesen, welche ihm hierbei zu Gebot standen, wählte er nur zweie aus, weil er nur von ihnen sich reine, von sichtbar eingemengtem Schwefelkiese freie Stücke zu verschaffen vermochte, nämlich einen Magnetkies, welcher in den Graniten der *Trefeburg* am *Harze* vorkommt, und einen, der sich in der Gegend von *Barèges*, in dem Departement der *Hautes Pyrenées* findet. Der *Fichtelberger* und *Breitenbrunner* Magnetkies waren so innig mit Schwefelkies durchwachsen, daß es unmöglich wurde, ihn davon zu trennen. Der *Harzer* Magnetkies war vollkommen magnetisch; der *Pyrenäer* hatte dagegen gar keine Einwirkung auf die Magnetnadel, wurde nur in sehr kleinen Stücken von einem sehr starken Magnet gezogen, und erlangte selbst durch längeres Liegen zwischen Magnetstäben eine nur sehr schwache Wirkung auf die Magnetnadel. — Der *künstliche Magnetkies*, der zu diesen Versuchen benutzt wurde, ist auf zwei verschiedenen Wegen bereitet worden: erstens durch die Destillation der schönen und durchaus reinen Strahlkiese, welche zu *Groß-Allmerode* in *Hessen* vorkommen, und zweitens durch eine mehrmalige Destillation von chemisch reinem rothem Eisenoxyd mit sublimirtem Schwefel.

Die Versuche, welche Hr. Prof. Stromeyer mit diesen Magnetkiesen angestellt hat, haben ihn belehrt, daß in allen zuvor erwähnten Angaben des Mischungs - Verhältnisses dieser Substanz die Menge des Eisens gegen die des Schwefels viel zu hoch angesetzt ist, und daß der Irrthum allein in der Methode seinen Grund hat, deren man sich zur Darstellung des *künstlichen Magnetkieses* bedient hat. Denn die Analyse des natürlichen Magnetkieses des Hrn. Hatchett kömmt hierbei nicht in Rücksicht, weil die von ihm befolgte Methode der Analyse durchaus keine genauen Resultate geben kann. Durchgehends hat man nemlich künstlichen Magnetkies durch Zusammen-schmelzen von metallischem Eisen mit Schwefelblumen hervorgebracht; ein so gebildeter Magnetkies enthält aber beständig metallisches Eisen eingemengt, welches mit dem Schwefel unverbunden geblieben ist, und giebt bei Behandlung mit Salzsäure oder Schwefelsäure außer Schwefel - Wasserstoffgas auch reines Wasserstoffgas. Völlig eisenfreyer Magnetkies muß dagegen mit diesen Säuren bloß Schwefel - Wasserstoffgas entbinden, und ein solcher ist nur auf den oben angegebenen Wegen zu erhalten. Den HH. Gay - Lussac und Thénard ist der zuerst genannte Umstand nicht entgangen, sie scheinen ihn aber als eine Eigenschaft anzusehn, welche dem Schwefel - Eisen im Minimo wesentlich zukomme, daher sie rathen, Schwefel - Spießglanz oder Schwefel - Wasserstoff - Alkalien

zu nehmen, wenn man reines Schwefel-Wasserstoffgas bereiten will.

Folgendes ist das Verhältniß der Bestandtheile, welches der Prof. Stromeyer für den *künstlichen Magnetkies* oder das *Schwefel-Eisen im Minimo* gefunden hat:

Eisen	59.85	oder	100	Theile
Schwefel	40.15		67.084	—
	100.00		167.084	

so daß also metallisches Eisen, im Minimo seiner Verbindung mit dem Schwefel, etwas mehr als $\frac{3}{4}$ seines Gewichts Schwefel aufnimmt. Diese Bestimmung ist ein Mittel mehrerer nur sehr unbedeutend von einander abweichender, und dennoch nach verschiedenen Methoden ausgeführter Analysen.

Diese Angabe stimmt zugleich auf das Genauste mit der Menge Schwefel-Wasserstoffgas überein, welche der Magnetkies beim Auflösen in Salzsäure oder Schwefelsäure hergiebt, und mit der Menge Schwefel, welche hierbei in Substanz ausgeschieden wird. Sie bestätigt dadurch überdem die Richtigkeit der neueren Analysen des *Schwefel-Wasserstoffgas* von Berzelius, Davy, Thenard und Gay-Lussac. Endlich entspricht sie auch genau der Menge von künstlichem Magnetkiese, welche eine bestimmte Menge rothes Eisenoxyd bei der Behandlung mit Schwefel liefert, oder die aus dem Wasserkiese durch Destillation gewonnen wird, Umstände, welche volle Ueberzeugung von der Genauigkeit dieser Angabe geben müssen, so sehr diese

auch von den zuvor erwähnten Bestimmungen abweicht, und in einem so offenbaren Widerspruche sie sich insbesondrer auch mit den Ansichten zu befinden scheint, welche Hr. Berzelius über die Verbindung der Metalle mit dem Schwefel aufgestellt hat.

Dafs übrigens das Mischungs-Verhältnifs des künstlichen Magnetkieses weder so wie Berzelius, noch wie Proust, noch wie Vauquelin es angeben, das richtige ist, erhellt auch schon daraus, dafs der Magnetkies, beim Behandeln mit Salzsäure oder Schwefelsäure, Schwefel in Substanz hinterläfst, welches der Fall nicht seyn könnte, wenn diese Mischungs-Verhältnisse Statt fänden; denn es müßte sich dann mit dem Wasserstoffe aller in dem künstlichen Magnetkiese vorhandene Schwefel zu Schwefel-Wasserstoff vereinigen. Indefs möchte, meint Hr. Prof. Stromeyer, der Widerspruch doch wohl nur scheinbar seyn, worin das von ihm gefundene Mischungs-Verhältnifs des künstlichen Schwefelkieses mit den Berzelius'schen Gesetzen der fixen Proportionen stehe, für die schon so viele Thatfachen sprechen, und möchten wohl ihren Grund in der Unzuverlässigkeit der bisherigen Analysen der schwefel-säuren Eisensalze haben. Vielleicht dürfte es sich auch künftig noch ausweisen, dafs der Schwefelkies nicht das wahre Schwefel-Eisen im Maximo, sondern eine Verbindung desselben mit Schwefel-Hydrate sey *

*) Hr. Berzelius folgerle aus seinen Versuchen über krysallisirten schwefelsäuren Eisen, welches er aus Eisen und

Die natürlichen Magnetkiese enthalten, nach den Versuchen des Hrn. Prof. Stromeyer, Eisen und Schwefel ganz genau in demselben Verhältnisse, in welchem er sie in dem künstlichen

verdünnter Schwefelsäure erhalten hatte, das schwefelsaure Eisenoxydul enthalte auf 100 Th. Eisen 58,9 Th. Schwefel (*Annalen* B. 37. S. 305), beide Bestandtheile also in eben dem Verhältnisse, worin sie das Schwefel-Eisen im Minimo bilden, indem er in diesem auf 100 Th. Eisen 58,75 Th. Schwefel gefunden hatte (*das.* S. 298). In dem Schwefelkiese fand er auf 100 Th. Eisen 51,7 Th. Schwefel, und schließt daraus, die Proportion, worin der Schwefel sich mit Eisen verbinde, sey 1 : 2. Hrn. Prof. Stromeyer's Bestimmung der Bestandtheile des künstlichen Schwefel-Eisens im Minimo (100 Th. Eisen auf 67 Th. Schwefel) scheint auf den ersten Anblick beide Sätze umzustossen. Zu Folge des zweiten müßte dann Schwefel-Eisen im Maximo auf 100 Th. Eisen 154 Th. Schwefel, also 17 Theile Schwefel mehr enthalten, als Hr. Berzelius in dem Schwefelkiese gefunden hat: und wäre in diesem wirklich Schwefel-Hydrat vorhanden, (bekanntlich ist Schwefelmilch ein Schwefel-Hydrat,) so würde darin an dem Eisen verhältnismäßig noch weniger Schwefel gebunden, und er also vielleicht gar nicht das Schwefel Eisen im Maximo seyn, der zweite Satz der Proportionslehre also dessen ungeachtet bestehen können. Und damit scheint sich vereinigen zu lassen, daß in dem Salze, welches Hr. Berzelius für das neutrale schwefelsaure Eisenoxyd hielt, nur 100 Th. Eisen mit 87,96 Th. Schwefel verbunden sind. Wäre überdem Hrn. Berzelius schwefelsaures Eisenoxydul mit etwas basischem schwefelsaurem Eisenoxyde (*Annal.* B. 40. S. 293) verbunden gewesen, so hätte er eine kleinere Menge Schwefel finden müssen, als das reine schwefelsaure Eisenoxydul enthält. Der Leser wird weiterhin in dem Auszuge aus einem Briefe des schwedischen Chemikers finden, wie er selbst über diese Schwierigkeiten denkt, welche aus Hrn. Prof. Stromeyer's Analyse gegen seine Proportionslehre hervor zu gehn scheinen.

Gilbert.

Magnetkiese mit einander vereinigt gefunden hatte, und sind mit etwas Schwefelkies vermischt. Beim Auflösen des Magnetkieses in Salzsäure bleibt dieser Schwefelkies zugleich mit dem Antheile Schwefel, welcher nicht in das Schwefel-Wasserstoffgas mit eingeht, und mit dem Quarze zurück, der oft dem Magnetkiese zufällig beigemengt ist; und daher ist es nicht schwierig, die Menge desselben mit Genauigkeit zu bestimmen. Anfangs glaubte Hr. Prof. Stromeyer, dieser Schwefelkies bilde sich erst beim Auflösen des Magnetkieses in Säuren, doch überzeugte er sich bald vom Gegentheil, da der reine künstliche Magnetkies bei gleicher Behandlung auch nicht eine Spur von Schwefelkies zurückläßt. Auch übertraf die Menge desselben in dem Pyrenäer die im Harzer Magnetkiese um ein Bedeutendes. Beide Magnetkiese gaben daher auch beim Destilliren etwas Schwefel, und verhielten sich dann in allem ganz so wie der reinste künstliche Magnetkies. Da die Mengen des Schwefelkieses in diesen Magnetkiesen sehr constant ausfielen, und die zur Analyse angewendeten Stücke zuvor, mit Hülfe eines Vergrößerungsglases, von allem sichtbar eingemengten Schwefelkies auf das sorgfältigste waren gereinigt worden, so hält es Hr. Stromeyer für sehr wahrscheinlich, daß dieser Schwefelkies den Magnetkiesen nicht mechanisch beigemengt ist, sondern sich in denselben chemisch aufgelöst befindet, und daß die bedeutende Menge

desselben in dem Pyrenäer Magnetkiese an dem geringen Magnetismus desselben Ursache sey.

In 100 Theilen dieser Magnetkiese sind nach einem Mittel mehrerer Analysen, welche ebenfalls auf das Genauste unter einander übereinstimmen, enthalten:

Schwefel-Eisen im	im Harzer	im Pyrenäer
Minimo	96,077	75,581 Theile
bestehend aus { Eisen	57,502	45,235 }
{ Schwefel	38,575	30,346 }
Schwefel-Eisen im		
Maximo	3,925	24,419
bestehend aus { Eisen	1,792	11,140 }
{ Schwefel	2,131	13,279 }
	100,000	100,000

Schliesslich bemerkt Hr. Prof. Stromeyer noch, dass aus diesen Versuchen über den Magnetkies auf das Bestimmteste erhelle, dass in dieser Verbindung mit dem Eisen der Schwefel sich in eben dem einfachen Zustande befinde, in welchem wir ihn als Schwefel in Substanz kennen, und dadurch werde es sehr zweifelhaft, dass der gewöhnliche Schwefel Sauerstoff enthalte, und das Oxyd eines noch einfacheren brennbaren Radicals sey, wie mehrere neuere Chemiker dieses gemuthmaßt haben.

*) Das erste dieser Verhältnisse giebt auf 100 Theile Eisen 118,9, das zweite 119,2 Theile Eisen, Hr. Prof. Stromeyer rechnet also in dem Schwefel-Eisen im Maximo oder dem Schwefelkiese auf 100 Theile Eisen 119 Theile Schwefel: G.