
I. *Ueber die Schwefelungsstufen des Eisens, die Zusammensetzung des Magnetkieses und das Vorkommen des Eisensulfurets im Meteoreisen; von C. Rammelsberg.*

Eine Untersuchung meteorischen Schwefeleisens gab mir Anlaß zu einer Revision älterer Angaben über die Schwefelungsstufen des Eisens. Ich suchte dabei die Fragen zu beantworten: Wie sind die aus Eisen und Schwefel, oder aus Eisenoxyd und Schwefel in starker oder schwächerer Hitze entstehenden Producte zusammengesetzt? Welche Verbindung bleibt beim Erhitzen von Schwefelkies zurück? Bilden sich Eisensulfuret (FeS) und Magnetkies auf demselben Wege unter Einfluß verschiedener Temperatur?

Zwar dürfte es überflüssig scheinen, diese Fragen jetzt noch zum Gegenstande neuer Untersuchungen zu machen, denn man nimmt im Allgemeinen an, daß sie durch die Versuche von Stromeyer¹⁾ und Berzelius gelöst sind. Das Nachfolgende wird indessen zeigen, daß sich dem scheinbar einfachen Gegenstande doch mehr als eine neue Seite abgewinnen läßt.

I. Verhalten des Schwefels zum Eisen in der Hitze.

Durch Erhitzen von Eisenfeile mit $\frac{3}{4}$ Schwefel erhielt Proust ein Schwefeleisen, worin 37,5 Proc. Schwefel. Das ist 1,2 Proc. Schwefel mehr als im Sulfuret, und 2 Proc. weniger als im Magnetkies.

1) Gilb. Ann. Bd. 48, S. 183.

Poggendorff's Annal. Bd. CXXI

Später fand Berzelius, daß zur Bildung des reinen Sulfurets die Masse nicht ins Schmelzen kommen dürfe, weil sie sonst Eisen auflöst. Er vermuthet, daß sich dann eine niederere Schwefelungsstufe bilde. Andererseits aber, fügt er hinzu, darf auch kein Schwefel im Ueberschuß vorhanden seyn, weil sich sonst Magnetkies bildet. Da er indessen in seiner Vorschrift zur Darstellung des Sulfurets verlangt, daß aller überschüssige Schwefel abdestillirt werde, so bleibt eine Unklarheit der Angaben; denn die Bildung von Magnetkies kann auch nicht dem Schmelzen der Masse zugeschrieben werden, weil sich nicht annehmen läßt, daß in dieser weit höheren Temperatur noch Schwefel im Ueberschuß vorhanden seyn könnte.

Stromeyer führt nur an, daß das künstliche Schwefeleisen stets unverbundenenes Eisen enthalte, und daher mit Säuren immer Wasserstoffgas gebe.

Man sieht hieraus, daß, den Angaben der Chemiker zufolge, Eisen und Schwefel in der Hitze je nach Umständen Sulfuret oder Magnetkies liefern. Daß ersteres ganz rein durch Glühen von Schwefelkies in Wasserstoffgas erhalten werde, hat bekanntlich H. Rose längst gezeigt, und daß es unter gleichen Umständen aus Magnetkies erhalten werde, lehren die Versuche von Plattner und Graf Schaffgotsch, die zugleich die beste Widerlegung der Ansicht sind, der Magnetkies habe die Zusammensetzung des Sulfurets.

Ich habe gewogene Mengen reinen Eisenoxyds, aus oxalsaurem Eisenoxydul durch Glühen an der Luft erhalten, in Wasserstoffgas reducirt, das reine Eisen mit überschüssigem Schwefel gemengt und erhitzt, und dabei verschiedene Temperaturen angewandt.

A. 2,853 Eisenoxyd wurden reducirt; das Eisen wurde in einem kleinen Glaskolben mit Schwefel über der Lampe erhitzt, aber nicht geglüht. Die Masse wog 4,248. Hiernach geben 100 Th. Eisenoxyd fast 149 Th. Schwefeleisen, welches enthält:

Schwefel	2,251	=	52,99
Eisen	1,997	=	47,01
	<u>4,248</u>	=	<u>100.</u>

Dies ist sehr nahe Bisulfuret, FeS¹,

2 At. Schwefel = 32 = 53,33

1 " Eisen = 28 = 46,67
 60 = 100.

100 Thl. Eisenoxyd = 70 Eisen müßten 150 Th. Bisulfuret liefern.

B. a) Als dieses Product stärker erhitzt, d. h. mäfsig geglüht wurde, gab es Schwefel ab, und sein Gewicht war = 4,198.

b) 2,845 Eisenoxyd wurden reducirt und in gleicher Weise mit Schwefel geglüht. Das Product war = 4,2.

Hiernach geben 100 Th. Eisenoxyd

a.	b.
147,2	147,6

und das Schwefeleisen muß in 100 Thln. enthalten:

Schwefel	52,43	52,58
Eisen	47,57	47,42
	100.	100.

Auf 10 At. Eisen kommen 19 At. Schwefel, aber offenbar ist das Ganze ein Gemenge und die Uebereinstimmung bei der Versuche wohl nur zufällig.

C. Beide Producte wurden über der Gaslampe so stark geglüht, als das Glas es erlaubte. Dadurch reducirte sich unter Entwicklung von Schwefel das Gewicht von a auf 3,793, das von b auf 3,736.

100 Th. Eisenoxyd gaben mithin an Schwefeleisen

a.	b.
133	131,3

und diese enthalten

Schwefel	47,35	46,71
Eisen	52,65	53,29
	100.	100.

Dies ist nahezu *Sesquisulfuret, Fe²S³,*

3 At. Schwefel = 48 = 46,15

2 " Eisen = 56 = 53,85
 104 100.

100 Th. Eisenoxyd müssen 130 Th. desselben bilden.

Dafs das Eisensesquisulfuret wirklich auf diesem Wege entsteht, lehrt noch ein anderer Versuch, wobei weder das Eisen, noch das Product ihrem Gewichte nach bestimmt wurden.

2,819 des letztern verloren beim Glühen in Wasserstoffgas $0,372 = 13,2$ Proc., indem Schwefel und Schwefelwasserstoff fortgingen. 0,879 des Rückstandes gaben durch Glühen bei Luftzutritt 0,798 Eisenoxyd $= 0,5586$ Eisen $= 63,55$ Proc.; es war also reines Sulfuret zurückgeblieben, so dafs 100 Th. des Schwefeleisens aus

Schwefel	44,84
Eisen	55,16
	<hr/> 100.

bestehen, mithin etwas Sulfuret enthalten, während die beiden ersten Proben etwas Bisulfuret enthielten. Das reine Sesquisulfuret hätte in Wasserstoff 14,95 Proc. Schwefel verlieren müssen.

Nach den Angaben von Berzelius über die Darstellung des Sesquisulfurets und dessen Verhalten in der Hitze erscheint die angeführte Bildung und Erhaltung dieser Schwefelungsstufe befremdend, es ist jedoch daran zu erinnern, dafs Proust sowohl wie Buchholz und Gehlen durch Behandeln von gewöhnlichem Schwefeleisen mit Schwefel in schwacher Glühhitze das Sesquisulfuret erhalten haben.

Das Präparat C wurde in einem Porzellantiegel im Windofen zu einer porösen Masse von der Farbe des Magnetkieses geschmolzen. Sie war offenbar *Eisensulfuret*, FeS , allein es hatte sich leider ein Theil oxydirt, denn sie gab nur 33,8 Proc. Schwefel und verlor beim Glühen in Wasserstoff 2,67 Proc., indem sich Wasser bildete. Da 2,67 Sauerstoff 6,23 Eisen aufnehmen, um Eisenoxyd zu bilden, so bleibt ein Schwefeleisen mit 37,1 Proc. Schwefel übrig d. h. *Eisensulfuret*.

Zusammensetzung des gewöhnlichen Schwefeleisens. Verhalten desselben gegen Schwefel in der Hitze.

Wird Schwefel auf stark glühendes Eisen geworfen, so

kommt die Masse in Folge der augenblicklich entstehenden hohen Temperatur in Fluß, und man erhält ein homogenes mit vielen runden Blasenräumen erfülltes Product von einer Farbe, welche an Magnetkies erinnert. Zusage seiner Darstellung kann es keine höhere Schwefelungsstufe enthalten, wohl aber unverbundenes Eisen. Die Proben welche ich untersucht habe, ließen sich sehr fein pulvern; die Menge des metallischen Eisens konnte also nur sehr gering seyn. Der Magnet zieht einzelne Partikel aus, und es bedurfte längerer Zeit, um auf solche Art 0,37 Grm. zu erlangen, in denen (durch Behandlung mit chloresurem Kali und Chlorwasserstoffsäure und Fällung mittelst Chlorbaryum usw.) 9,63 Proc. Schwefel enthalten waren. Es ist also wirklich eine kleine Quantität Eisen als solches dem Präparat beigemischt.

Das specifische Gewicht dieses Schwefeleisens fand ich = 5,067.

Verlust beim Glühen in Wasserstoff

a, 0,80 Proc.

b, 0,76 "

Durch fortgesetztes Glühen bei Luftzutritt wurden erhalten

Eisenoxyd	Eisen	(Schwefel)
a, 96,67 Proc. =	67,67 Proc.	32,33 Proc.
b, 97,80 "	68,46 "	31,54 "
c, 97,73 "	68,41 "	31,58 "

Das gewöhnliche Schwefeleisen ist also kein Magnetkies, sondern *Eisensulfuret* mit kleinen Mengen Eisen oder einer niederen Schwefelungsstufe. Die gefundenen Zahlen entsprechen etwa 6 At. Eisen gegen 5 At. Schwefel,

$$5 \text{ At. Schwefel} = 80 = 32,26$$

$$6 \text{ " Eisen} = 168 = 67,74$$

$$248 \quad 100.$$

Ich bin geneigt, das Ganze für ein Gemenge von Eisensulfuret und Eisen zu halten, dessen Menge 11,1 bis 13,2 Proc. ausmachen würde. Allein sicherlich ist sie nicht so groß, denn die Genauigkeit der Versuche mit einem solchen

Präparat wird dadurch vermindert, daß das angewandte Eisen, obwohl Stabeisen, doch nie rein ist.

Es wurde eine größere Menge dieses Schwefeleisens fein gepulvert, mit überschüssigem Schwefel gemengt und im verschlossenen Tiegel im Ofen einige Stunden heftig geglüht. Die Masse war *nicht geschmolzen*, sondern nur so weit gesintert, daß sie sich ziemlich leicht zerbrechen liefs. Sie hatte die Farbe des Magnetkieses. Ihr spec. Gew. fand sich = 4,790.

In Wasserstoffgas verlor die Substanz nichts. 1,572 wurden durch Rösten in 1,442 Eisenoxyd verwandelt. 1,204 gaben nach der Oxydation durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure 3,273 schwefelsauren Baryt = 0,44938 Schwefel. Hiernach enthält die Substanz

Schwefel	37,32
Eisen	64,19
	<hr/> 101,51

Dies ist genau das Verhältniß je eines At. Schwefel und Eisen, es ist also *Eisensulfuret*.

Das gewöhnliche Schwefeleisen kann sich aber auch in eine noch höhere Schwefelungsstufe verwandeln, wenn es mit Schwefel weniger stark erhitzt wird. Bei einem Versuche in einem Porzellantiegel über der Gaslampe blieb die Masse pulverig, zeigte ein spec. Gew. = 4,41 und verlor in Wasserstoff 12,6 Proc. Schwefel, reines Sulfuret hinterlassend. Es bestand also aus 55,6 Eisen und 44,4 Schwefel, gleich dem im Vorhergehenden (C) aus Eisen und Schwefel erhaltenen Product, und ist im Wesentlichen *Eisensesquisulfuret*.

In einem anderen Versuche nahmen 100 Th. gewöhnliches Schwefeleisen 20,4 Schwefel auf, und 100 Th. des Productes verloren in Wasserstoff 10,54 Schwefel. Der Rest war Sulfuret, denn er gab beim Rösten 90,75 Proc. Eisenoxyd. Mithin enthielt das Product

Eisensulfuret	89,46 =	{ Eisen	56,93	
		{ Schwefel	32,53	
Schwefel	10,54 =		10,54	} 43,07
			<hr/> 100.	

war also ebenfalls im Wesentlichen *Eisensesquisulfuret*. Außerdem folgt aus diesem Versuche, daß das angewandte Schwefeleisen aus 68,55 Eisen und 31,45 Schwefel bestand, was mit den oben angeführten Resultaten übereinstimmt.

Verhalten des Schwefels zum Eisenoxyd.

Stromeyer hat durch mehrmalige Sublimation (!) von Eisenoxyd und Schwefel künstlichen Magnetkies, aus 40,15 Schwefel und 59,85 Eisen bestehend, erhalten.

Ich habe die Einwirkung beider Körper bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

A. Reines Eisenoxyd wurde, mit einem bedeutenden Schwefelüberschuß gemengt, in einem verschlossenen hessischen Tiegel im Windofen möglichst stark geglüht. Dennoch war die Masse nicht geschmolzen, sondern nur stark gesintert, hatte ein magnetkiesähnliches Ansehen und war in geringem Grade magnetisch.

Das frisch bereitete Präparat gab beim Rösten 90,93 Proc. Eisenoxyd, entsprechend 63,65 Proc. Eisen. Andere Proben lieferten 90,0 und 90,04 Eisenoxyd. Nimmt man das Fehlende für Schwefel, so stimmt die Zusammensetzung ganz genau mit der des *Eisensulfurets* FeS , worin 63,64 Eisen und 36,36 Schwefel enthalten sind. Dasselbe Präparat jedoch, welches 63,65 Proc. Eisen enthielt, verlor beim Glühen in Wasserstoffgas 2,06 Proc., während doch Eisensulfuret keinen Gewichtsverlust erleidet. Aber dieser Verlust bestand nur aus einer Spur Schwefel, im Uebrigen aus Sauerstoff, da bei der Reduction eine beträchtliche Menge Wasser sich gebildet hatte. Nimmt man die 2,06 Proc. ganz und gar als Sauerstoff, so enthält das Präparat

$$\begin{array}{rcl}
 \text{Eisenoxyd} & 6,87 = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Sauerstoff} & 2,06 \\ \text{Eisen} & 4,81 \end{array} \right\} & 63,65 \\
 \text{Schwefeleisen } 93,13 = \left\{ \begin{array}{ll} \text{Eisen} & 58,84 \\ \text{Schwefel} & 34,29 \end{array} \right\} & & \\
 & & \underline{100.}
 \end{array}$$

Das Schwefeleisen selbst aber ist *Eisensulfuret*, insofern es 63,18 Proc. Eisen und 36,82 Proc. Schwefel enthält,

und die Einmischung des Eisenoxyds ist um so bemerkenswerther, als gerade dieses Präparat durch abermaliges Glühen des ursprünglichen und fein gepulverten mit Schwefel dargestellt war und zu den Versuchen nur Parthien aus der Mitte der Masse gewählt wurden. Es scheint also, daß die Gegenwart von Eisenoxyd nicht auf einer Oxydation beim Erkalten, durch Luftzutritt, sondern darauf beruhe, daß der Schwefel sich früher verflüchtigt, als alles Eisenoxyd von ihm zersetzt ist.

Wenn das zu diesen Versuchen benutzte Eisenoxyd alkalihaltig ist, so verändert sich das Präparat beim Liegen an der Luft sehr bald; festere Massen bekommen Risse, und nehmen am Gewicht zu.

Solche Proben lieferten beim Rösten weniger Eisenoxyd (88,35 Proc. in einem Versuche), und verloren in Wasserstoff 3,13 — 3,2 — 4,26 Proc. am Gewicht, wobei aber immer nur eine Spur Schwefel war. Mit Wasser gaben sie eine dunkelgrüne Flüssigkeit.

Wenn nun diese Versuche darthun, daß *beim Glühen* von Eisenoxyd und Schwefel kein Magnetkies, sondern Eisensulfuret gebildet wird, so konnte das von Stromeyer erhaltene entgegengesetzte Resultat vielleicht durch eine minder hohe Temperatur erlangt werden. Deshalb erhitze ich gewogene Mengen von Eisenoxyd mit überschüssigem Schwefel theils im Porzellantiegel, theils im Kolben auf der Lampe und erhielt gelbgraue Pulver, und zwar um so mehr derselben, je niedriger die Temperatur gehalten wurde. Die aus 100 Th. Eisenoxyd entstandene Menge des Productes war

1) 149,7	
2) 137,0	
3) 131,2	während 100 Th. Eisen-
4) 123,7	oxyd entsprechen
5) 122,1	150 Fe S ²
6) 111,9	130 Fe ² S ³
7) 111,7	115,7 Fe ⁷ S ⁸
8) 111,0	110 Fe S

Wenn die Producte sauerstofffrei, d. h. eisenoxydfrei wären, so würden sich aus Eisenoxyd und Schwefel je nach der Temperatur das Bisulfuret, das Sesquisulfuret und das Sulfuret bilden. Allein dem ist nicht ganz so, nur durch wiederholte Behandlung mit Schwefel erhält man zuletzt ein oxydfreies Product.

Von dem Product No. 3, welches seiner Menge nach ungefähr *Sesquisulfuret* war, in Wasserstoffgas 18,35 Proc. verlor (Fe^2S^3 verliert 15,4 Proc.), beim Rösten 76,2 Proc. Eisenoxyd = 53,34 Eisen gab ($\text{Fe}^2\text{S}^3 = 53,85 \text{ Fe}$), wurde eine gewisse Menge mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gekocht, wobei ein Theil sich auflöste; der Rückstand betrug 69,8 Proc. und verlor bei der Reduction in Wasserstoff 28,8 Proc. am Gewicht.

Ich habe diesen Versuch angestellt, weil das Eisensesquisulfuret nach Berzelius durch verdünnte Säuren in sich auflösendes Sulfuret und zurückbleibendes Bisulfuret zerfällt. 100 Th. Fe^2S^3 sind = 42,3 FeS und 57,7 FeS^2 , und letzteres muß bei der Reduction einen Verlust von 26,67 Proc. erleiden. Der Versuch zeigt nur, daß das Präparat ein Gemenge von Sesqui- und Bisulfuret nebst Eisenoxyd war.

Ich will hier die Resultate noch eines anderen Versuches dieser Art mittheilen.

I. 100 Th. reines Eisenoxyd, mit einem großen Ueberschuß an Schwefelblumen innig gemischt, wurde in doppelten Porzellantiegeln über der Lampe mäfsig, jedoch ohne zu glühen, erhitzt. Die Masse betrug 135,6 Th. Durch abermalige Behandlung mit Schwefel stieg ihre Menge auf 141,7 Th.; durch Verstärkung der Hitze ging sie aber wieder auf 134,2 Th. und, nach abermaligem Erhitzen, auf 130,2 Th. herunter. Demnach enthielt das Präparat schliesslich 53,76 Proc. Eisen. Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure blieben 46,5 Proc. unauflöst, welche = 21,45 Eisen und 25,05 Schwefel waren, oder, auf 100 Th. berechnet, aus 46,13 Proc. Eisen und 53,87 Proc. Schwefel bestanden, also *Eisenbisulfuret* waren. Der beim Auflösen

entwickelte Schwefelwasserstoff war = 19 Proc. Schwefel, so dafs der auflösliche Theil des Präparats = 53,5 Proc. enthielt:

Schwefel	19,00
Eisen	32,31
Verlust = Sauerstoff	2,19

Da 2,19 Sauerstoff = 7,3 Eisenoxyd = 5,1 Eisen, so bleiben 27,2 Eisen gegen 19 Schwefel, d. h. 28 Eisen gegen 19 Schwefel oder etwa Fe^5S^6 . Neben dem Eisenoxyd war also hauptsächlich Eisensulfuret FeS vorhanden und das Präparat enthielt im Ganzen

Schwefel	44,05	= 47,5
Eisen	48,65	52,5
Eisenoxyd	7,30	100.

Es war also geglückt, durch wiederholte Behandlung von Eisenoxyd mit Schwefel in angemessener Temperatur das *Sesquisulfuret* Fe^2S^3 zu bilden.

Dagegen ist mir nicht gelungen, aus Eisenoxyd und Schwefel die Verbindung Fe^7S^8 oder eine nahe liegende, d. h. Magnetkies zu erhalten, wiewohl es leicht möglich ist, dafs sie sich zufällig in einer Temperatur bildet, die zwischen der zuletzt angewandten und der Glühhitze liegt, welche FeS liefert.

Verhalten des Eisenoxyds zum Schwefelwasserstoff.

Nach Berzelius verwandelt sich Eisenoxyd in Schwefelwasserstoffgas unter oder bei 100° in *Eisensesquisulfuret*, zwischen 100° und der Glühhitze aber in *Bisulfuret*. Da sich in diesem letztern Fall schweflige Säure und Wasser bilden, so wird durch den überschüssigen Schwefelwasserstoff Schwefel frei, und das anfangs entstandene Sesquisulfuret nimmt aus dem Schwefelwasserstoff später Schwefel auf, während sich Wasserstoffgas entwickelt.

Ich habe mich zunächst darauf beschränkt, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs bei Temperaturen *zwischen* 100° und der Glühhitze zu untersuchen. Das frisch ge- glühte Oxyd wurde in einer tarirten Glasröhre dem ge-

trockneten Schwefelwasserstoff ausgesetzt, und dabei so stark erhitzt, daß das Glas kaum, die Masse aber nicht glühte. Wasser und Schwefel wurden aus der Röhre fortgetrieben, und diese, nachdem der Versuch einige Stunden gedauert, gewogen. Das Eisenoxyd hatte sich dann in ein graues Pulver verwandelt. Diefes wurde abermals in dem Glase längere Zeit erhitzt, wobei sich immer eine Abscheidung von Schwefel zeigte, was auch bei einem dritten Erhitzen statt fand. So wurden drei Versuche angestellt, und aus 100 Th. Eisenoxyd folgende Mengen erhalten

1. a) 114,0	2. a) 116,9	3. a) 120
b) 114,7	b) 120,4	b) 124
c) 114,9	c) 124	

Da 100 Th. Eisenoxyd = 150 FeS^2 oder = $130 \text{ Fe}^2 \text{ S}^3$ sind, so ist klar, daß hier keine dieser Verbindungen entstanden seyn kann, und das Product sauerstoffhaltig ist.

2. c) 1,775 gaben nach der Oxydation durch Säure 0,11 Schwefel und 3,76 schwefelsauren Baryt = 0,516, zusammen 0,626 Schwefel. 1,544 hinterließen beim Rösten 1,244 Eisenoxyd ¹⁾ = 0,8708 Fe, oder

Schwefel	35,28
Eisen	56,40
	<hr/> 91,68.

Die fehlenden 8,32 sind Sauerstoff.

3. b) 1,598 gaben 0,107 Schwefel und 3,498 schwefels. Baryt = 0,4803, zusammen 0,5873 Schwefel. Aus der vom Baryt befreiten Flüssigkeit schlug Ammoniak 1,3 Eisenoxyd = 0,9135 Eisen nieder.

Schwefel	36,82
Eisen	57,17
	<hr/> 93,99

(Verlust 6,01).

Stimmen auch beide Versuche nicht genau überein, so lehren sie doch, daß sich ein *Oxysulfuret*, eine bestimmte Verbindung von Schwefeleisen und Eisenoxyd gebildet hat. In keinem Fall ist das Product ein Gemenge; auch läßt

1) 100 $\text{Fe} = 124,1$ Substanz, die Synthese bestätigend.

sich in ihm kein Partikel rothes Eisenoxyd wahrnehmen, und bei seiner Darstellung hatte man Sorge getragen, durch Drehen der Röhre und durch Umschütteln die Einwirkung des Gases auf das Oxyd möglichst vollständig zu machen. Die erhaltenen Zahlen nähern sich am meisten einer Verbindung von 1 At. Eisenoxyd und 3 At. Eisensesquisulfuret,

$$\begin{array}{rcl} \text{Fe}^2 \text{O}^3 + 3\text{Fe}^2 \text{S}^3 & = & \ddot{\text{Fe}} + 3\ddot{\text{Fe}} \\ 9 \text{ At. Schwefel} & = & 144 = 36,74 \\ 8 \text{ " Eisen} & = & 224 = 57,14 \\ 3 \text{ " Sauerstoff} & = & 24 = 6,12 \\ \hline & & 392 \quad 100. \end{array}$$

Die Verbindung giebt beim Erhitzen in verschlossenen Gefäßen schweflige Säure. Wird sie in Wasserstoff ge-
glüht, so verwandelt sie sich in ein Gemenge von Eisen und Eisensulfuret, indem der Sauerstoff und ein Drittel des Schwefels = 12,25, zusammen 18,37 Proc. fortgehen. Der directe Versuch gab 16,31 Proc.

Es ist möglich, daß sich Eisenoxyd und Sesquisulfuret noch in andern Verhältnissen verbinden können, und daß die bei niederer Temperatur entstandenen Körper solche Verbindungen sind. So möchte man glauben, daß zuerst $\ddot{\text{Fe}} + \ddot{\text{Fe}}$ gebildet werde, sodann $\ddot{\text{Fe}} + 2\ddot{\text{Fe}}$, und in der That müssen 100 Th. Eisenoxyd 115 Th. der ersten, und 120 Th. der zweiten Verbindung liefern, und diesen Zahlen begegnen wir auch in den oben mitgetheilten Versuchen.

Es ist kaum anzunehmen, daß bei den früheren Versuchen dieser Art solche Oxysulfurete sich nicht sollten gebildet haben. Berzelius sagt nur, daß bei gelindem Erhitzen von Eisenoxyd und überschüssigem Schwefel sich ein braunes, magnetisches Pulver bilde, welches, an der Luft erhitzt, verglimme, und sich in Säuren ohne Schwefelwasserstoffentwicklung zu einem Oxydulsalz auflöse.

Andererseits verdient bemerkt zu werden, daß das reine Sesquisulfuret und das oben beschriebene Oxysulfuret einen naheliegenden Eisengehalt haben, nämlich 53,85 und

57,14 Proc.; dafs sie in Wasserstoff nahe gleichviel verlieren (15,38 und 16,31 Proc.), und dafs nur der um 10 Proc. differirende Schwefelgehalt sie sicher unterscheidet.

Setzt man eins der früher erhaltenen Producte in Schwefelwasserstoff einer stärkeren Hitze aus oder glüht man Eisenoxyd in einem Strom dieses Gases schwach, so erhält man ähnliche Producte.

- 1) 100 $\ddot{\text{Fe}}$ = 116,2
- 2) = 118,1
- 3) = 117,6.

In diesen Producten wurde der Schwefel bestimmt, wonach sie enthalten

	1.	2.	3
Schwefel	36,37	36,16	36,02
Eisen	60,24	59,27	59,44
Sauerstoff	3,39	4,57	4,54

No. 1, das sauerstoffärmste dieser Producte, würde neben 11,3 Eisenoxyd etwa Fe^4S^5 enthalten, d. h. 1 At. Fe^2S^3 und 2 At. FeS .

Steigert man die Temperatur zum lebhaften Glühen, und setzt die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs mehrere Stunden fort, so entsteht zuletzt ein oxydfreies Product.

- 1) 100 $\ddot{\text{Fe}}$ = 117,2
- 2) = 117,8

Die Zusammensetzung dieser Körper war

	1.	2.
Schwefel	39,81	40,45
Eisen	59,73	59,42 (59,53 direct bestimmt)
	<hr/> 99,54	<hr/> 99,87.

Das Endproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Glühhitze ist hiernach eine dem Magnetkies analoge Verbindung von Eisensulfuret und Sesquisulfuret, die hier zwischen Fe^5S^6 und Fe^6S^7 liegt, d. h. ebenso wohl $\text{Fe}^3\overset{'''}{\text{Fe}}$ als $\text{Fe}^4\overset{'''}{\text{Fe}}$ seyn kann.

Denselben Körper erhielt Arfwedson ¹⁾ dadurch, dafs

1) Diese Ann. Bd 1, S. 70.

er wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul in Wasserstoffgas glühte, und das entstandene Halb-Schwefeleisen, Fe^7S , in Schwefelwasserstoffgas zum Glühen erhitze. 100 Th. nahmen dabei 29,16 Schwefel auf, oder das Product bestand aus 60,22 Eisen und 39,78 Schwefel, was zwischen die Verhältnisse



und



fällt.

Verhalten des Schwefelkieses in der Hitze.

Nach Berzelius verwandelt sich der Schwefelkies beim Glühen in verschlossenen Gefäßen in die Verbindung Fe^7S^8 , welche der *Magnetkies* darstellt. Bredberg führt an ¹⁾, daß wenn man Schwefelkies in einem Tiegel schmilzt, man einen spröden an der Luft bald zerfallenden Regulus erhält, der sich in Säuren ohne Abscheidung von Schwefel auflöse und mithin *Eisensulfuret* sey. Eine Probe derben Schwefelkieses von Fahlun hinterließ eine Verbindung von

Schwefel	36,60	oder 36,7
Eisen	62,30	63,3
Zink	1,01	100.
	<hr/> 99,91.	

Der Schwefelkies muß, der Rechnung zufolge, entweder 77,14 Proc. Fe^7S^8 oder 73,33 Proc. FeS liefern.

1) Ich ließ eine größere Menge in Würfeln krystallisirten Schwefelkieses von Freiberg pulvern und in einem verschlossenen Tiegel im Ofen einige Stunden starker Rothglühhitze aussetzen. Das Resultat war ein graues nicht magnetisches Pulver, dessen Menge sich natürlich nicht direct bestimmen ließ.

2,598 gaben bei vollständigem Abrösten 2,255 Eisenoxyd = 1,5785 Eisen, so daß sie also

1) Diese Ann. Bd. 17, S. 271.

Schwefel	39,24
Eisen	60,76
	<u>100.</u>

enthalten.

4,807 verloren in Wasserstoff 0,185 = 3,85 Proc., hinterliessen also 96,15 Eisensulfuret.

Das spec. Gew. des Präparats fand sich = 4,494.

Da der Schwefelkies selten vollkommen reines Eisensulfuret seyn möchte, so wird es auch gleichgültig seyn, ob man den Rückstand als $\text{Fe}^{\text{I}}\text{S}^{\text{II}}$, oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}^{\text{I}}$ oder $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}^{\text{II}}$ betrachtet, deren Eisengehalt = 60,5 — 60,87 — 61,17 Proc. ist, und die, um sich in Sulfuret zu verwandeln, 4,94 — 4,35 — 3,86 Proc. verlieren würden. Soviel ist aber klar, daß nach diesem Versuche eine dem Magnetkies gleiche oder doch sehr ähnliche Verbindung, nicht aber Eisensulfuret erhalten wurde, obgleich die Temperatur sehr hoch war.

2) Derselbe Schwefelkies wurde als feines Pulver in einem Porcellantiegel auf der Gaslampe in einem Strom trockner Kohlensäure geglüht. Er verlor dadurch 24,19 Proc. am Gewicht; der Rückstand sah wie der vorige aus.

3) Dieser Versuch wurde in einer Kugelhöhre wiederholt. Es dauerte sehr lange, bis sich kein freier Schwefel mehr zeigte, wobei die Temperatur zuletzt bis zum Erweichen des Glases erhöht wurde, die Masse aber pulverig blieb. Der Verlust war = 23,58 Proc.

Die Zusammensetzung der Rückstände ist hiernach

	2.	3.
Schwefel	38,44	38,93
Eisen	61,56	61,07
	<u>100.</u>	<u>100.</u>

Der Rückstand ist von derselben Art, wie der früher erhaltene, er ist in keinem Fall Eisensulfuret, und die Kohlensäure bewirkt dasselbe, was stärkere Hitze und längere Zeit.

Wenn es auch richtig seyn sollte, daß bei Bredberg's Versuchen eine noch stärkere Hitze wirklich die Hälfte des

Schwefels ausgetrieben und Sulfuret gebildet hätte, so stehen obige Versuche im Einklang mit denen von Stromeyer, welcher angiebt, daß er durch Destillation von Strahlkies ein Schwefeleisen von 40,15 Proc. Schwefel erhalten habe, was mithin die Zusammensetzung des Magnetkieses besaß.

H. Rose hat bekanntlich gefunden, daß der Schwefelkies beim Glühen in *Wasserstoffgas* 26,5 — 26,68 Proc. am Gewicht verliert und sich in Sulfuret verwandelt.

Ein Schwefelkiesoktaëder von Elba, gepulvert = 4,462, verlor in meinen Versuchen 1,186 = 26,58 Proc.

Da

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ At. Eisen} & = 28 & = 46,67 \\ 2 \text{ " Schwefel} & = 32 & = 53,33 \\ \hline & 60 & 100. \end{array}$$

so ist $\frac{53,33}{2} = 26,665$ der berechnete Verlust.

Das so erhaltene Eisensulfuret hinterläßt beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure keine Spur Schwefel. Ich habe sein spec. Gew. bestimmt, und dasselbe = 4,694 gefunden.

G. Rose hatte in gleichem Fall die Zahlen 4,668 und 4,726 erhalten ¹⁾).

Zusammensetzung des Magnetkieses.

Stromeyer verdanken wir die Beobachtung, daß sowohl der natürliche Magnetkies als auch der Rückstand vom Glühen des Bisulfurets beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure Schwefel hinterlassen. Er analysirte den (magnetischen) Magnetkies von Treseburg und den (nicht magnetischen) von Barèges: er fand in jenem 40,706, in diesem 43,625 Proc. Schwefel. Beide waren nach seiner Angabe frei von Schwefelkies. Der höhere Schwefelgehalt des letzteren hat ihn jedoch zu der Aeußerung veranlaßt: »die natürlichen Magnetkiese seyen mit etwas Schwefelkies vermischt,« der aber, da man ihn durch die Loupe nicht wahr-

1) Diese Ann. Bd. 74, S. 301.

nehmen könne, in der Masse des Magnetkieses „aufgelöst“ sey. So berechnet er die Menge des Schwefelkieses in beiden Abänderungen zu 3,923 und 24,419 Proc. Es ist bekannt, daß sowohl Berzelius ¹⁾ als auch G. Rose ²⁾ das Zusammenvorkommen beider Mineralien nachgewiesen haben, so wie daß die Zusammensetzung des reinen Magnetkieses und sein Verhalten zu Chlorwasserstoffsäure und zu Kalilauge Versuche von H. Rose, Plattner und Graf Schaffgotsch hervorgerufen hat.

Indem aber Stromeyer die Producte, welche er aus Eisenoxyd und Schwefel, und durch Destillation von Strahlkies erhalten hatte, mit Chlorwasserstoffsäure Schwefel abscheiden sah, und beim Magnetkies dasselbe Verhalten und die nämliche Zusammensetzung fand, erklärte er irrigerweise Magnetkies und künstliches Schwefeleisen für *Schwefeleisen im Minimo* (Sulfuret), und Gilbert bezweifelte sogar die Richtigkeit der Analysen des letzteren, die Berzelius gegeben hatte ³⁾.

Die gewöhnlich angenommene Zusammensetzung des Magnetkieses aus 7 At. Eisen und 8 At. Schwefel, welche gerade nicht einfach zu nennen ist, hat Berzelius schon aus Stromeyer's Analysen berechnet, sagt aber an einer anderen Stelle ⁴⁾, daß das Eisensesquisulfuret (Fe^2S^3) beim Erhitzen $\frac{2}{3}$ seines Schwefels verliere und sich in Magnetkies verwandle. Wie man leicht sieht, ist

$$\begin{array}{r} 3\text{Fe}^2\text{S}^3 \\ \text{minus} \quad \text{S}^2 \\ \hline = \text{Fe}^6\text{S}^7 \text{ und nicht } \text{Fe}^7\text{S}^8, \end{array}$$

bei dessen Bildung das Sesquisulfuret $\frac{5}{7}$ seines Schwefels abgeben müßte. Der Unterschied ist nicht bedeutend (10,25 Proc. im ersten, 10,99 Proc. im zweiten Fall), näm-

1) Gilb. Ann. Bd. 48, S. 209.

2) Diese Ann. Bd. 74 S. 291.

3) Merkwürdig bleibt es immer, daß die erste Analyse des Magnetkieses (aus Wales) von Hatchett 63,5 Eisen und 36,4 Schwefel, also die Zusammensetzung des Sulfurets geliefert haben soll.

4) Lehrbuch, III. Aufl. Bd. 3, S. 442.

lich 0,74 Proc., und auch die Zusammensetzung des Magnetkieses selbst ändert sich nicht bedeutend nach der einen oder anderen Formel.

Aber diese Zusammensetzung ist überhaupt sehr schwer festzustellen, und die bisherigen Analysen haben wegen ihrer Abweichungen den Grafen Schaffgotsch ¹⁾ sogar zu der Meinung veranlaßt, daß es Magnetkiese von verschiedener Zusammensetzung gebe, daß Eisensulfuret und Sesquisulfuret in verschiedenen Verhältnissen sich zu Magnetkies verbinden. Wiewohl wir weiterhin zeigen wollen, daß einer solchen Annahme die factische Begründung fehlt, so steht doch fest, daß die Kenntniß der chemischen Natur des Magnetkieses aus den bisherigen Analysen nicht sicher hervorgeht.

Aus diesem Grunde habe ich eine Reihe von Versuchen mit Magnetkiesen verschiedener Fundorte angestellt, deren Resultate nebst einer Kritik der früheren Analysen hier folgen. Letztere sind in Betreff des Eisens (Atg. = 28) corrigirt.

Nickelfreier Magnetkies.

I. Bodenmais.

H. Rose's Analyse ²⁾ giebt nach Abzug von 0,82 Quarz

		corrig.
Eisen	61,02	61,56
Schwefel	39,10	39,10
	<u>100,12</u>	<u>100,66.</u>

Graf Schaffgotsch erhielt durch Rösten des Magnetkieses 61,15 und 61,19 Proc. Eisen, und beim Glühen in Wasserstoff einen Verlust von 3,36 Proc.

Meine eigenen Versuche ergeben:

a) 1,672 gaben beim Rösten 1,449 Eisenoxyd = 1,0143 Eisen.

b) 1,931 verloren in Wasserstoff 0,083.

1) Diese Ann. Bd. 50, S. 533.

2) Gilb. Ann. Bd. 72, S. 189.

c) 1,07 desgleichen 0,05.

d) 0,776 hinterließen beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure 0,026 Schwefel.

Wenn der Magnetkies als rein betrachtet wird, so ist der Schwefelgehalt sicherer aus dem Verlust abzuleiten. Demnach ergeben die angeführten Versuche:

	H. Rose.	Schaffgotsch.		R.		
		a.	b.	a.	b.	c.
Eisen	61,56	61,15	61,19	60,66		
Schwefel	38,44	38,85	38,81	39,34		
Verlust in						
Wasserstoff		3,36			4,29	4,67

2. Conghonas do Campo, Brasilien.

Dieser derbe Magnetkies wurde von Plattner ¹⁾ analysirt, dessen Analyse nach der Correction für beide Elemente

Eisen	60,20
Schwefel	40,25
	<u>100,45</u>

giebt. Den Verlust in Wasserstoff fand er = 4,92 Proc.

3. Fahlun, Schweden.

Gleichfalls von Plattner untersucht, giebt

Eisen	60,29
Schwefel	40,05
	<u>100,34</u>

Verlust in Wasserstoff = 4,72 Proc.

4. Treseburg am Harz.

Stromeyer's Analyse nach der Correction giebt

Eisen	59,29
Schwefel	40,71
	<u>100.</u>

Auch ich habe einige Versuche mit dem am Fundort gesammelten Magnetkies angestellt. Er ist zwar frei von

1) Diese Ann. Bd. 47, S. 370.

Kupfer und Nickel, aber von Brauneisenstein so durchzogen, daß seine Analyse nichts zur Entscheidung der Frage beitragen kann. Deshalb ist auch das spec. Gew., welches ich = 4,513 fand, etwas zu gering.

a) 0,965 gaben beim Rösten 0,814 Eisenoxyd = 0,5698 Eisen.

b) 1,655 lieferten 1,379 Eisenoxyd = 0,9653 Eisen und 4,792 schwefelsauren Baryt = 0,65794 Schwefel.

c) 2,726 verloren in Wasserstoff 0,184, wobei sich Wasser zeigte.

d) Von dem in Wasserstoff geglühten Magnetkiese gaben 1,299 beim Rösten 1,181 Eisenoxyd = 0,8267 Eisen.

e) 0,837 eben solchen Materials gaben 0,759 Eisenoxyd = 0,5313 Eisen.

Oder

	a.	b	c	d.	e.	Stromeyer.
Eisen	59,04	58,32		59,35	59,23	59,29
Schwefel		39,75				

Verlust in Wasserstoff 6,75.

Der Eisengehalt der in Wasserstoff geglühten beträgt nach d und e 63,47 und 63,64 Proc., was mit der Zusammensetzung des Eisensulfurets (63,63 Proc.) genauer stimmt, als man bei der Gegenwart von Eisenoxydhydrat erwarten durfte, welche sich durch den großen Gewichtsverlust beim Glühen in Wasserstoff verräth.

5. Harzburg im Harz.

Ein im Gabbro des Radauthales vorkommender derber Magnetkies, welcher von Quarz, Glimmer usw. begleitet ist.

Das spec. Gew. möglichst reiner Substanz ist = 4,580.

a) 0,49 geröstet = 0,427 Eisenoxyd = 0,2989 Eisen.

b) 2,504 verloren in Wasserstoff 0,1.

c) Der Rückstand von b gab bei der Analyse 2,176 Eisenoxyd = 1,5232 Eisen, 0,058 Schwefel und 6,081 schwefelsauren Baryt = 0,8349, zusammen 0,8929 Schwefel.

	a.	b.
Eisen	60,0	60,83
Schwefel		35,66

Verlust in Wasserstoff 3,99

Der in Wasserstoff geglühte Magnetkies enthält nach c

Eisen	63,36
Schwefel	37,14
	<u>100,50.</u>

In dem Eisen ist eine kleine Menge Nickel enthalten, die zufolge besonderer Bestimmung 0,65 Proc. des Minerals beträgt.

6. Trumbull, Connecticut.

Ein blättriger Magnetkies, den ich, gleich den beiden folgenden, dem Mineralienkabinet der Berliner Universität verdanke. Er ist an einzelnen Stellen mit dünnen Glimmerblättchen bedeckt, und mit etwas Kupferkies verwachsen.

Das spec. Gewicht ist = 4,640.

a) 1,549 gaben bei der Analyse 1,342 Eisenoxyd = 0,9394 Eisen und 0,006 Kupferoxyd = 0,005 Kupfer.

b) 1,312 geröstet = 1,137 Eisenoxyd (kupferhaltig.)

c) 2,22 verloren in Wasserstoff 0,112, und 0,842 des Rückstandes hinterließen nach dem Rösten 0,769 (kupferhaltiges) Eisenoxyd.

Der Kupfergehalt beträgt nach a) 0,32 Proc., welche 0,28 Eisen und 0,32 Schwefel zur Bildung von 0,92 Kupferkies erfordern. Zieht man diese ab, so erhält man

	a.	b.	c.
Eisen	60,93	61,22	60,94
Schwefel			

Verlust in Wasserstoff 5,04.

7. Xalastoc bei Guantla in Mexiko.

Dieser Magnetkies ist dadurch bemerkenswerth, dafs

schwarzer Granat in kleinen Granatoëdern in ihm eingewachsen ist.

Das spec. Gew. ist = 4,564.

a) 0,8 gaben beim Rösten 0,7 Eisenoxyd = 0,49 Eisen.

b) 2,972 verloren in Wasserstoff 0,115, und 0,927 des geglühten gaben 0,845 Eisenoxyd = 0,5915 Eisen.

	a.	b.
Eisen	61,25	61,36
Schwefel		
Verlust in Wasserstoff		3,87

8. Krystallisirter von unbekanntem Fundort

Die untersuchte Probe bestand in Fragmenten unvollkommen ausgebildeter reiner Krystalle, deren spec. Gew. nach Hrn. G. Rose = 4,623 ist.

Die ganze Quantität = 1,603 verlor in Wasserstoff 0,081, wobei das Auftreten von Wasser nicht zu bemerken war.

Der so erhaltene Rückstand gab beim Rösten 1,38 Eisenoxyd = 0,966 Eisen, entsprechend 63,47 Proc. desselben, es war also reines Eisensulfuret (mit 63,63 Proc.).

Eisen	60,10
Schwefel	
Verlust in Wasserstoff	5,05.

Die letztere Zahl, ungewöhnlich hoch, ist bei diesem sehr reinen Maguetkies dieselbe, wie bei dem von Trumbull.

Die nachfolgende Tabelle enthält die Resultate der Analysen und die darauf gegründete Rechnung in folgender Weise.

A. Der Gehalt an Eisen, aus einem Versuche oder dem Mittel mehrerer.

B. Der Gehalt an Schwefel, aus dem Verlust berechnet.

C. Die Menge Schwefel, welche das Eisen zur Bildung von Eisensulfuret FeS erfordert.

D. Die Menge Schwefel, welche der Magnetkies mehr enthält, also $B - C$.

E. Der Gewichtsverlust, den der Magnetkies in Wasserstoff erleidet, indem er sich in Eisensulfuret verwandelt, und der der Theorie nach $= D$ seyn sollte.

		A.	B.	C.	D.	E
1. Bodenmais.	H. Rose	61,56	38,44	35,18	3,26	
	Schaffgotsch	61,15	38,85	34,94	3,91	} 3,36
		61,19	38,81	34,96	3,95	
	R.	60,66	39,34	34,66	4,68	4,67
2. Brasilien.	Plattner	60,20	39,80	34,40	5,40	4,92
3. Fahlun.	Plattner	60,29	39,71	34,35	5,36	4,72
4. Treseburg.	Stromeyer	59,29	40,71	33,88	6,83	
	R.	59,21	40,79	33,83	6,96	6,75
5. Harzburg.	R. a)	60,00	40,00	34,29	5,71	} 3,99
	c)	60,83	39,17	34,76	4,41	
6. Trumbull.	R.	61,03	38,97	34,87	4,10	5,04
7. Xalastoc.	R.	61,30	38,70	35,03	3,67	3,87
8. Unbekannt.	R.	60,10	39,90	34,34	5,56	5,05

Da die Werthe D und E selten nahe übereinstimmen, so ist die Berechnung der Formel meist eine doppelte, je nachdem man den Werth von D oder von E zum Grunde legt. Die folgende Tabelle enthält daher das Verhältniß des Schwefels $D : B$ gleichwie das von $E : B$.

		D : B	E : B
1. Bodenmais.	H. R.	1 : 10,8	
	Sch.	1 : 9,9	} 1 : 11,6
	Sch.	1 : 9,8	
	R.	1 : 8,4	1 : 8,4
2. Brasilien.	Pl.	1 : 7,4	1 : 8,1
3. Fahlun.	Pl.	1 : 7,4	1 : 8,4
4. Treseburg.	St.	1 : 6,0	
	R.	1 : 5,9	1 : 6,0

		<i>D: B</i>	<i>E: B</i>
5. Harzburg.	R. a)	1: 7,0	1: 10,0
	c)	1: 8,9	1: 9,8
6. Trumbull.	R.	1: 9,5	1: 7,7
7. Xalastoc.	R.	1: 10,6	1: 10,0
8. Unbekannt.	R.	1: 7,2	1: 7,9.

Schließt man aus den oben angeführten Gründen No. 4 aus, so hat man

$$1 : 7 = \text{Fe}^6 \text{ S}^7 = \overset{I}{\text{Fe}}^4 \overset{II}{\text{Fe}} \quad (\text{I})$$

$$1 : 8 = \text{Fe}^7 \text{ S}^8 = \overset{I}{\text{Fe}}^5 \overset{III}{\text{Fe}} \quad (\text{II})$$

$$1 : 9 = \text{Fe}^8 \text{ S}^9 = \overset{I}{\text{Fe}}^6 \overset{III}{\text{Fe}} \quad (\text{III})$$

$$1 : 10 = \text{Fe}^9 \text{ S}^{10} = \overset{I}{\text{Fe}}^7 \overset{III}{\text{Fe}} \quad (\text{IV})$$

$$1 : 11 = \text{Fe}^{10} \text{ S}^{11} = \overset{I}{\text{Fe}}^8 \overset{III}{\text{Fe}} \quad (\text{V})$$

und es ist

	<i>A.</i>	<i>B.</i>	<i>C.</i>	<i>D = E.</i>
I.	60,00	40,00	34,29	5,71 = $\frac{1}{7}$ von <i>B</i>
II.	60,50	39,50	34,56	4,94 = $\frac{1}{8}$
III.	60,87	39,13	34,78	4,35 = $\frac{1}{9}$
IV.	61,16	38,84	34,96	3,88 = $\frac{1}{10}$
V.	61,40	38,60	35,09	3,51 = $\frac{1}{11}$

Von diesen fünf Formeln hat man nach Berzelius's Vorgange bisher die zweite $\text{Fe}^7 \text{ S}^8$ angenommen, und auch nach den hier mitgetheilten Versuchen ist kein Grund vorhanden, eine andere vorzuziehen, es wäre dann die dritte, $\text{Fe}^8 \text{ S}^9$, worin das einfache Verhältniß von Sulfuret und Sesquisulfuret von 6 At. und 1 At. liegt. In keinem Fall aber darf man sich, wie ich glaube, an die Extreme I und V halten ¹⁾ und ebenso wenig in diesen verschiedenen Formeln den Beweis sehen, daß die Magnetkiese verschieden zusammengesetzt sind; viel eher wäre eine solche Annahme statthaft, wenn *D* immer = *E* wäre. Denn nach den Analysen würde man ja annehmen müssen, daß zu Bodenmais $\text{Fe}^{10} \text{ S}^{11}$ (H. Rose), $\text{Fe}^9 \text{ S}^{10}$ (Schaffg.) und $\text{Fe}^7 \text{ S}^8$ (R.) vorkämen, was wohl Niemand behaupten wird.

1) Noch weniger an No. 4, welches $\text{Fe}^5 \text{ S}^6$ giebt. (59,32 Fe und 40,68 Schwefel.)

Nickelhaltiger Magnetkies.

Schon vor längerer Zeit untersuchte Berzelius einen solchen von Klefva, Småland, Scheerer einen von Modum; beide sind derb, doch hat Breithaupt an dem letzteren Dihexaëder und Endfläche beobachtet. An diese reihe ich einige andere an, die ich neuerlich zu untersuchen Gelegenheit hatte.

Gap Mine, Pennsylvanien.

Ein derber blättriger Magnetkies mit Quarz und Glimmer verwachsen. Sein spec. Gew. ist $= 4,543$, vielleicht aber noch etwas gröfser, da das Material nicht ganz frei von jenen beiden Begleitern war.

a) 0,875 gaben beim Rösten $0,76 = 86,86$ Proc.

b) 0,656 lieferten $0,57 = 86,89$ Proc.

Das Mittel beider Versuche ist $86,875$ Proc. Eisen- und Nickeloxyd.

c) 1,698 gaben nach Abscheidung des Eisens $0,121$ Nickeloxyd $= 7,13$ Proc.

d) 1,302 verloren beim Glühen in Wasserstoff $0,07 = 5,36$ Proc.

Da $86,87 - 7,13 = 79,74$ Eisenoxyd $= 55,82$ Eisen, so enthält das Mineral:

Eisen	55,82
Nickel	5,59

Verlust in Was-	
serstoff	5,36.

Horbach in Baden.

Eine derbe Abänderung mit Strahlstein durchwachsen, hie und da auch Kupferkies enthaltend, wurde mir von Hrn. Prof. Fischer in Freiburg mitgetheilt. Das spec. Gew. ist etwa 4,7.

a) 1,223 gaben $0,003$ Kupferoxyd $= 0,0024$ Kupfer; $0,06$ Nickeloxyd $= 0,047$ Nickel und $3,563$ schwefelsauren Baryt $= 0,4892$ Schwefel.

b) 2,424 verloren beim Glühen in Wasserstoff $0,134$

und 0,913 der so erhaltenen Sulfurete lieferten beim Rösten 0,863 Oxyde.

Da ein Kupfergehalt = 0,2 Proc. eine Beimengung von 0,58 Proc. Kupferkies voraussetzt, dem 0,18 Eisen und 0,2 Schwefel angehören, so enthält dieser Magnetkies

Schwefel	40,03
Eisen	55,96
Nickel	3,86
	<hr/>
	99,85.

Verlust in Wasserstoff = 5,56 Proc.

Hilsen, Norwegen.

Ein aus dem Berliner Mineralien-Kabinet mitgetheiltes derber blättriger Magnetkies, hie und da Schwefelkies enthaltend.

Sein spec. Gew. ist = 4,577.

a) 1,689 gaben bei der Analyse 1,365 Eisenoxyd = 0,9555 Eisen, und 0,068 Nickeloxyd = 0,0533 Nickel.

b) 2,693 verloren in Wasserstoff, ohne daß Wasser zu bemerken war, 0,179; und 1,51 des geglühten hinterliessen beim Rösten 1,372 Eisen- und Nickeloxyd.

	a.	b.
Eisen	56,57 = 80,82 Fe	
Nickel	3,16 = 4,03 Ni	
	<hr/>	
	84,85	84,82

Verlust in Wasserstoff 6,65.

Krystallisirter von unbekanntem Fundort.

Das in meinem Besitz befindliche Exemplar ist ein Bruchstück eines grossen sechsseitigen Prismas mit Endfläche und einem Dihexaëder zwischen beiden. Die Flächen sind rauh, zum Theil mit grünem basischem Nickel-

salz bedeckt; die Masse selbst ist rein bis auf einige schwarze Glimmerblättchen, und spaltet leicht parallel der Endfläche.

Das spec. Gew. ist = 4,609.

Fünf Versuche ergaben, daß dieser Magnetkies beim Glühen in Wasserstoff 5,99 — 6,31, im Mittel 6,19 Proc. verliert, wobei etwas Wasser sich zeigt.

1,356 gaben beim Rösten 1,153 Oxyde = 85,03 Proc.

Eine frühere Analyse hatte

Eisen	56,42	=	80,60	Fe
Nickel	3,33		4,25	Ni
Schwefel	40,56			
	100,31			

geliefert, und die Summe der Oxyde = 84,85 Proc., stimmt ziemlich gut mit obiger Zahl überein.

Stellen wir die Resultate wie die früheren zusammen, setzen unter *A* Eisen und Nickel, unter *C* die Schwefelmenge für Fe S und Ni S, so erhalten wir:

		<i>A.</i>		<i>B.</i>	<i>C.</i>	<i>D.</i>	<i>E.</i>
		Fe	Ni ¹⁾				
1.	Klefva. Berzelius	58,73	3,17	38,10	35,31	2,79	3,75
2.	Modum. Scheerer	56,74	2,82	40,44	33,98	6,46	
3.	Pennsylvanien. R.	55,82	5,59	38,59	34,97	3,62	5,36
4.	Horbach. R.	55,96	3,86	40,18	34,11	6,07	5,56
5.	Hilsen. R.	56,57	3,16	40,27	34,06	6,21	6,65
6.	Krystallis. R.	56,42	3,33	40,25	34,08	6,17	6,19.

Hier ist mithin das Verhältniß

	<i>D : B</i>	<i>E : B</i>
1.	1 : 13,7	1 : 10,2
2.	1 : 6,2	
3.	1 : 10,6	1 : 7,2
4.	1 : 6,6	1 : 7,2
5.	1 : 6,5	1 : 6,0
6.	1 : 6,5	1 : 6,5.

Da insbesondere in den Fällen, wo *D* und *E* nahe übereinstimmen, das Verhältniß 1 : 6 oder 1 : 7 am näch-

1) Das Nickel enthält öfter etwas Kobalt.

sten liegt, so würden diese Abänderungen R^4S^6 oder R^6S^7 , d. h.



seyn, unter der Voraussetzung nämlich, dafs Nickel und Eisen in Form beider Schwefelungsstufen darin enthalten seyen. Ob sie von der wahrscheinlichsten Magnetkiesmischung Fe^8S^9 wirklich verschieden sind, dürfte durch noch so sorgfältige Analysen wohl nicht zu entscheiden seyn, wiewohl dieß nicht glaublich ist.

Ueber das nickelhaltige Eisensulfuret des Mineralreichs.

Unter den terrestrischen Mineralien kommt das reine *Eisensulfuret* FeS , so weit die Erfahrung geht, nicht vor.

Dagegen beschrieb Scheerer¹⁾ als *Eisennickelkies* ein derbes broncefarbiges Mineral von Lillehammer in Norwegen, welches nach dem regulären Octaëder spaltbar seyn soll und ein spec. Gew. = 4,60 hat. Mit der Correction für das Eisen gab seine Analyse:

Schwefel	36,64
Eisen	40,60
Nickel	21,07
Kupfer	1,78
	<hr/> 100,09.

Leider ist die Substanz nicht rein, denn das Kupfer rührt nach Scheerer von beigemengtem Kupferkies her, dessen Menge demnach 5,14 Proc. ausmachen, und nach dessen Abzug das Mineral aus

Schwefel	36,7		
Eisen	41,1	= 23,63	Schwefel = 64,73 Fe
Nickel	22,2	= 12,25	„ = 34,45 Ni
	<hr/> 100	<hr/> 35,88	„ <hr/> 99,18

bestehen würde.

Es scheint dieß Mineral in der That eine isomorphe Mischung Fe^2Ni zu seyn, welche 36,08 Schwefel, 42,1 Ei-

1) Diese Ann. Bd. 58, S. 315.

sen und 21,82 Nickel erfordert, so 'dafs das Eisensulfuret in dieser Form allerdings vorkommen würde.

II. Ueber das Schwefeleisen der Meteoriten; von C. Rammelsberg.

Das Vorkommen des *Magnetkieses* in den Meteorsteinen von Juvenas und Stannern ist durch G. Rose erwiesen. Berzelius glaubte, dafs in Meteoriten auch wahrscheinlich *Eisensulfuret* vorkomme¹⁾, obwohl er es nie rein abscheiden konnte, und hielt daher die Analyse der reinen Substanz für sehr wünschenswerth.

Als ich das Meteoreisen von Seeläsgen analysirte²⁾, suchte ich auch die gelbbraunen Massen von Schwefeleisen zu bestimmen, welche in demselben eingewachsen sind. Die Analyse gab aufser 0,56 Proc. Kupfer und 2,73 Proc. Chromeisen auch 1,37 Nickel (und Kobalt). Wenn alles Eisen, nebst diesem Nickel, an Schwefel gebunden wäre, so würde das ein Schwefeleisen seyn, worin 4 At. Eisen gegen 3 At. Schwefel enthalten wären. Deshalb berechnete ich aus dem Nickel diejenige Menge Eisen, welche nach dem besonderen Versuche mit der Hauptmasse dazu gehört, und sah nur den Rest des Eisens als mit Schwefel verbunden an (75 Proc. des Ganzen etwa). Dadurch stellte sich nun allerdings ein Schwefeleisen heraus, welches dem Sulfuret nahe kommt. Es ist nämlich darin

		in Fe S
Schwefel	37,16	36,36
Eisen	62,84	63,64
	100.	100.

1) Diese Ann. Bd. 33, S. 139.

2) Ebend. Bd. 74, S. 443.