## III.

# Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses.

von Heinrich Habermehl.

Der Magnetkies Werner's\*), der Pyrrhotin Breithaupt's, wird zum ersten Male in den Wallerii Mineralogia vom Jahre 1747 als eine selbständige Mineralspecies aufge-In denselben wird er indess nicht Magnetkies, sondern Wasserkies, sulphur ferro mineralisatum, minera fusca vel hepatica, auch pyrites aquosus genannt. Cronstedt erwähnt in seinem Werke : "Versuch einer Mineralogie oder Aufstellung eines Mineralreichs" vom Jahre 1758 gleichfalls den Magnetkies unter dem Namen eines leberfarbigen Kieses, pyrites colore rubescente, Leberkies, und fügt einige Fundorte desselben hinzu, wie Neu-Kupferberg, Stolberg und Silberberg. Er sagt in genanntem Werke, dass dieser Kies zu viel Eisen enthält, um mit Vortheil zur Schwefelgewinnung verwendet werden zu können. Die meisten der späteren Mineralogen verwechselten sehr wahrscheinlich den neuen Magnetkies mit Schwefelkies, oder erblickten in ersterem nur eine Varietät des letzteren, indem sie annahmen, dass beide nur in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden seien, bis

<sup>\*)</sup> Die historischen Notizen wurden hauptsächlich Lindström's Arbeit "Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses" entnommen.

Hatchet im Jahre 1804 einen Magnetkies vom Berge Moel Aelia in Caernarvonshire analysirte. Er kam hierbei zu dem Resultate, daß der Magnetkies in seiner Zusammensetzung mit dem Einfach-Schwefeleisen übereinstimme, von welchem letzteren Proust bereits gezeigt hatte, dass es bedeutend weniger Schwefel enthält, als der Schwefelkies. Da indess Hatchet's Zerlegungsmethode und die der Berechnung der Resultate zu Grunde gelegten Data die Richtigkeit seiner Bestimmungen sehr zweifelhaft machen, so ist die Uebereinstimmung seiner Analysen mit Proust's Analysen des von ihm künstlich dargestellten Einfach-Schwefeleisens wohl nur eine zufällige. Auch enthält der von Hatchet analysirte Magnetkies auffallend wenig Schwefel, weniger als zur Bildung des Monosulfurets erforderlich ist. Hatchet's Resultate sind um so auffallender, als er schon die Beobachtung machte, dass der Magnetkies beim Lösen in Salzsäure Schwefel abscheidet, wie diess aus folgender Stelle seiner Abhandlung hervorgeht: "Wenn man Salzsäure auf den gepulverten Magnetkies gießt, so entsteht sogleich ein leichtes Aufbrausen, welches, wenn man Wärme zur Hülfe nimmt, außerordentlich zunimmt; das sich entwickelnde Gas ist Schwefelwasserstoff. Dabei setzt sich Schwefel ab, der einen kleinen Theil des Kieses so einhüllt, dass er ihn gegen die weitere Einwirkung der Säure schützt."

Merkwürdiger Weise erblickte Hatchet in dieser charakteristischen Eigenschaft des Magnetkieses keine Widerlegung seiner Ansicht, wiewohl bereits Proust erkannt hatte, daß sich das Einfach-Schwefeleisen ohne Schwefelabscheidung unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Salzsäure auflöst. Da bald nach Hatchet's Untersuchung Vauquelin für das Einfach-Schwefeleisen ein ganz anderes Zusammensetzungsverhältniß fand, als Proust und Berzelius früher übereinstimmend gefunden hatten, so suchte Stromeyer im Jahre 1814 das wahre Verhältniß zu bestimmen, in welchem das Eisen, sowohl im natürlichen, als auch im künstlichen Magnetkiese, mit Schwefel verbunden ist. Er analysirte zwei Magnetkiese, einen magnetischen von Trese-

burg am Harz und einen unmagnetischen von Barèges in den Pyrenäen, sowie auch die Producte, welche entstanden, wenn er Schwefelkies an der Luft glühte und wenn er Eisenoxyd wiederholt mit Schwefel glühte. Weil er nun für erstere sowohl wie für letztere ein gleiches Zusammensetzungsverhältniss fand, und bei allen, wenn er sie in Salzsäure löste, eine Schwefelabscheidung bemerkte, so erklärte er, von der irrigen Vorstellung ausgehend, dass die auf die beschriebene Weise erhaltenen Kunstproducte wahres Einfach-Schwefeleisen seien, auch den natürlichen Magnetkies für Einfach-Schwefeleisen und da seine Analysen nicht unbedeutend mehr Schwefel ergaben, als Berzelius in dem Einfach-Schwefeleisen gefunden hatte, zog er und Gilbert dessen Analyse des Eisensulfurets in Zweifel, ja Stromeyer glaubte sogar, dass die Zusammensetzung des Magnetkieses mit der Lehre der constanten Proportionen in Widerspruch stehe. Berzelius, welcher den Magnetkies im Allgemeinen auch als Einfach-Schwefeleisen betrachtete, verfocht gleichwohl die Richtigkeit seiner Analysen des Eisensulfurets. Er behauptete, dass Strom eyer deshalb mehr Schwefel und weniger Eisen, als dem Monosulfuret entspräche, gefunden habe, weil die von ihm untersuchten Mineralien mit Schwefelkies vermengt gewesen seien. Dass diess so der Fall war hatte Stromeyer selbst bereits in seinem Aufsatze erkannt. Da er indels auch bei guter Vergrößerung keinen Schwefelkies zu erkennen vermochte, so nahm er an, dass er in dem Magnetkiese "chemisch aufgelöst" sei. Den dadurch in den Analysen entstehenden Fehler hatte Stromeyer zu verbessern gesucht, indem er die Menge des Schwefelkieses bestimmte. Einige Jahre danach kam Berzelius auf denselben Gegenstand zurück und zeigte, das das von Stromeyer künstlich dargestellte Schwefeleisen mit dem dem Eisenoxydul entsprechenden Sulfuret identisch sein könne, da es bei der Auflösung in Säuren Schwefel abscheide. Stromever's Methode zur Darstellung des Einfach-Schwefeleisens biete keine Garantien für dessen Reinheit. Er habe dasselbe auf eine andere, jeden Zweifel an seiner Reinheit ausschließende Weise erhalten. Er habe

laminirtes, reines Eisen genommen, es mit Schwefel erhitzt und die Verbindung völlig ausgeglüht. Das gebildete Schwefeleisen sei nicht geschmolzen, könne also kein Eisen aufgelöst enthalten, sondern habe nur eine Rinde auf dem Eisen gebildet, von dem es durch Biegen leicht abzusondern gewesen wäre. So dargestelltes Schwefeleisen sei auch mit Eisen gesättigt, weil überschüssiges Eisen vorhanden gewesen, es löse sich ohne Abscheidung von Schwefel leicht in Salzsäure auf und entspreche vollständig dem Eisenoxydul. Indem nun Berzelius seine frühere Ansicht über die Zusammensetzung des Magnetkieses aufgab und die Richtigkeit der Stromeyerschen Analysen zugeben mußte, erklärte er jetzt den Magnetkies als eine Verbindung zweier verschiedener Schwefelungsstufen des Eisens und stellte für das Harzer Mineral die Formel

$$FeS_2 + 6 FeS$$

auf. Das Mineral von Barèges, in welchem Stromeyer 24,4 pC. "Schwefeleisen im Maximo" gefunden hatte, betrachtete Berzelius als ein von dem Harzer Mineral verschiedenes und gab ihm die Formel

$$FeS_2 + 2FeS.$$

Letztere wurde indess von den Mineralogen in Zweisel gezogen und Berzelius selbst gab auch sehr bald den Gedanken an ihre Selbständigkeit auf. Es blieb also nur als Ausdruck für die Zusammensetzung des Magnetkieses die Formel

$$FeS_2 + 6FeS = Fe_7S_8$$

die indess von manchen Mineralogen auch als eine Verbindung von

$$\mathrm{Fe_2S_3} + 5\,\mathrm{FeS} = \mathrm{Fe_7S_8}$$

aufgefast wurde.

Da Berzelius an einer anderen Stelle sagt, das das Eisensesquisulfuret beim Erhitzen <sup>2</sup>/<sub>9</sub> seines Schwefels verliert und sich dabei in Magnetkies verwandelt, so scheint er der Formel keinen allzu großen Werth beigelegt zu haben, denn  $3 \operatorname{Fe}_{9} S_{3} - S_{2} = \operatorname{Fe}_{6} S_{7}$ .

Freilich würde sich weder nach der einen noch nach der andern Formel die Zusammensetzung des Magnetkieses merkbar ändern. Sehr wahrscheinlich betrachtete also Berzelius den Magnetkies nicht als eine constant zusammengesetzte Verbindung, sondern als eine Verbindung von Monosulfuret mit Bisulfuret oder Sesquisulfuret in variablen Verhältnissen. Während der folgenden 20 Jahre analysirten Plattner, H. Rose und Berthier Magnetkiese von den verschiedensten Fundorten, aber keiner dieser Chemiker hatte Grund, die von Berzelius aufgestellte Formel

#### $Fe_7S_8$

zu ändern. Graf Schaffgottsch hingegen, der im Jahre 1840 den bereits von H. Rose untersuchten Magnetkies von Bodenmais auf's Neue untersuchte, fand, daß er weniger Schwefel enthielt als die entsprechende Berzelius'sche Formel, was auch schon H. Rose gefunden hatte. Er berechnete auf Grund seiner Analysen für den Magnetkies von Bodenmais eine bis dahin noch nicht bekannte Formel und behauptete, daß der Name Magnetkies drei verschiedene Mineralien bezeichne: die von Berzelius aufgestellten zwei Mineralspecies und eine dritte, für welche das Bodenmaiser Mineral den Typus bilde, dem er die Formel

 $9 \text{ FeS} + \text{Fe}_2 \text{S}_3 = \text{Fe}_{11} \text{S}_{12}$ 

gab. Diese Ansicht wurde indess von G. Rose entschieden zurückgewiesen. Er hält diese Trennung für durchaus nicht gerechtsertigt, da den kleinen Differenzen der Analysen keine Unterschiede in den sonstigen Eigenschaften des Minerals entsprechen. Den niedrigeren Schwefelgehalt des Bodenmaiser Magnetkieses sucht er durch die Annahme zu erklären, dass sich zwischen den Flächen der schaligen Zusammensetzungsstücke eine dünne Lage Eisenoxyd abgelagert habe. Auch Berzelius hielt die Ansicht des Grafen Schaffgotsch für noch nicht erwiesen. G. Rose wies ferner nach, dass die auffallende Zusammensetzung des Magnetkieses von Barèges ihren Grund in beigemengtem

Schwefelkies habe und zeigte, dass selbst Krystalle von Magnetkies einen Kern von Schwefelkies enthalten können. In seiner Abhandlung bekämpft er auch die Ansichten Breithaupt's, von Kobell's, Frankenheim's und Rammelsberg's, welche auf Grund der blosen Isomorphie des Magnetkieses mit Einfach-Schwefelmetallen, wie Greenockit (CdS), Arsennickel (NiAs), Antimonnickel (NiSb) und Millerit (NiS), denselben als Einfach-Schwefeleisen betrachteten. Sie nahmen nämlich an, dass, wenn Schwefel, Arsen und Antimon isomorph seien, für die erwähnten Sulfurete eine analoge Zusammensetzung aus je einem Atom der Bestandtheile folge. G. Rose zeigte aber an verschiedenen Beispielen, dass aus der blosen Krystallform gar nicht auf die chemische Natur geschlossen werden dürfe. Wenn man Breithaupt's Ansicht huldige, so müsse man die seitherige Fassung der Isomorphie aufgeben und alle Mineralien von ähnlicher Krystallform, wenn auch von noch so verschiedener atomistischer Zusammensetzung als isomorph betrachten, während es doch gerade ein wesentliches Erforderniss der isomorphen Körper sei, daß sie eine analoge Zusammensetzung besäßen und sich gegenseitig zu ersetzen vermöchten, was jedoch bei dem Magnetkies nicht vorkomme. G. Rose machte auch darauf aufmerksam, dass alle Magnetkiesanalysen einen Ueberschuss an Schwefel ergeben hätten, der weder als Schwefel in Substanz, noch als Schwefelkies vorhanden sein könne, denn ersterer müsse aus dem pulverisirten Mineral vermittelst Schwefelkohlenstoff ausgezogen werden können und letzterer beim Lösen des Minerals in verdünnter Salzsäure zurückbleiben, welches keines von beiden der Fall sei, wie es vom Grafen Schaffgotsch und Plattner, die darüber Versuche angestellt hätten, bewiesen worden wäre. Auch zeige der geschliffene und polirte Magnetkies nicht die geringste Ungleichartigkeit, wovon er sich selbst überzeugt habe. Einen weiteren, gegen Breithaupt's Ansicht sprechenden Grund erblickt G. Rose in dem Magnetismus des Magnetkieses, den man weder bei sorgfältig dargestelltem Einfach-Schwefeleisen, noch bei Millerit und Greenockit beobachtet habe. H. Rose habe diefs für

ein durch Reduction des Schwefelkieses im Wasserstoffstrome dargestelltes und Graf Schaffgotsch für ein durch Reduction des Magnetkieses im Wasserstoffstrome dargestelltes Einfach-Schwefeleisen bewiesen. Er habe sich, um ganz sicher zu sein, selbst nochmals durch Versuche mit, nach der oben erwähnten Berzelius'schen Methode dargestelltem Einfach-Schwefeleisen, von der Richtigkeit dieser Beobachtung überzeugt. Ueberdiess habe der Magnetkies ein geringeres specifisches Gewicht als der Schwefelkies, welche Thatsache den Beweis liefere, dass derselbe kein Einfach-Schwefeleisen sein könne, da die niedrigeren Schwefelungsstufen der Metalle stets ein höheres specifisches Gewicht hätten, als die höheren. Aus dem gerade umgekehrten Verhalten des Magnetkieses gehe also hervor, dass derselbe unmöglich Einfach-Schwefeleisen, sondern nur eine Verbindung zweier verschiedener Schwefelungsstufen sein könne.

Im Jahre 1864 veröffentlichte Rammelsberg eine große und experimentell sehr reiche Arbeit über "die Schwefelungsstufen des Eisens, die Zusammensetzung des Magnetkieses und das Vorkommen des Eisensulfurets im Meteoreisen", in der er sämmtliche bis dahin gelieferte Magnetkiesanalysen discutirte und auf Grund theils alter, theils neuer von ihm gelieferter Analysen die Ansicht aussprach, daß die wahrscheinlichste Formel des Magnetkieses

## $\mathrm{Fe_8S_9}$

sei. Den nickelhaltigen Magnetkies fand er sehr nahe den beiden Formeln

## R<sub>5</sub>S<sub>6</sub> und R<sub>6</sub>S<sub>7</sub>

zusammengesetzt, unter der Voraussetzung jedoch, das Nickel und Eisen auf gleiche Weise mit Schwefel verbunden sind. Er glaubt indes nicht, das der nickelhaltige Magnetkies in seiner Zusammensetzung von dem nickelfreien verschieden sei, wenigstens könne, sollte auch ein wirklicher Unterschied in der Zusammensetzung existiren, derselbe auch durch noch so sorgfältig ausgeführte Analysen nicht entschieden werden.

Im Jahre 1870 versuchte Blomstrand zu zeigen, daß der Magnetkies entsprechend der Formel

#### $3 \,\mathrm{FeS}$ , $\mathrm{Fe}_2\mathrm{S}_3 = \mathrm{Fe}_5\mathrm{S}_6$

zusammengesetzt sei und endlich kehrte Lindström im Jahre 1875 wieder zu der schon von Rammelsberg ausgesprochenen Ansicht zurück, daß die wahrscheinlich allen Magnetkiesen gemeinsame Formel

Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub>

sei.

Die Frage nach der chemischen Natur des Magnetkieses ist also noch keineswegs erledigt. Die Analysen schwanken in ziemlich weiten Grenzen, von Fe<sub>6</sub>S<sub>7</sub> bis Fe<sub>11</sub>S<sub>12</sub> oder von 60 bis 61,6 Proc. Eisen und von 38,4 bis 40 Proc. Schwefel ebenso auch die Verluste an Schwefel, die der Magnetkies im Wasserstoffstrome erleidet, von 3,2 bis 5,71 Proc.

Es entsteht sonach die Frage: ist der Magnetkies, dem Rammelsberg die allgemeine Formel

 $Fe_nS_{n+1}$ 

giebt, überhaupt als eine chemische Verbindung aufzufassen, oder ist er als eine isomorphe Mischung zweier verschiedener Schwefelungsstufen zu betrachten? Oder endlich, ist der Magnetkies weder eine chemische Verbindung, noch eine isomorphe Mischung, sondern ein mechanisches Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen, etwa von. FeS + FeS2, oder von FeS + Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> in wechselndenMengen der Componenten? Fassen wir den Magnetkies als eine chemische Verbindung auf, so müßte er, als ein krystallisirter Körper, eine constante Zusammensetzung zeigen; n müßte alsdann eine constante Zahl sein und die in den Analysen gefundenen Differenzen wären thatsächlich nicht vorhanden. Indess dürfte die Richtigkeit von mehr als 70 Analysen doch kaum zu bezweifeln sein. Auch kehren dieselben Schwankungen bei magnetkiesähnlichen Producten, die man durch starkes Erhitzen von Eisenoxyd in Schwefelwasserstoff, nach Arfveds on auch durch Erhitzen von Halb-Schwefeleisen in letzterem erhalten kann, wieder.

Was die Annahme einer isomorphen Mischung betrifft, so ist eine solche aus dem Grund nicht annehmbar, weil krystallographische Beziehungen zwischen den in der Natur vorkommenden Schwefelungsstufen des Eisens nicht erkennbar sind.

Wäre endlich der Magnetkies ein Gemenge verschiedener Schwefelungsstufen, so würden sich die Schwankungen in seiner Zusammensetzung auf sehr einfache Weise erklären. Indess sprechen gewichtige Bedenken gegen diese Annahme. Einmal kann ein Gemenge niemals krystallisiren, was doch beim Magnetkiese, wenn auch selten, schon beobachtet worden ist; auch müste ein Gemenge von FeS mit FeS2 bei der Auflösung in verdünnter Salzsäure FeS2 zurücklassen, da letzteres von verdünnten Säuren nicht angegriffen wird, was man bei reinem Magnetkiese, krystallisirtem und derbem, noch niemals beobachtet hat. Ein Gemenge von FeS mit Fe2S3 müßte beim Lösen in verdünnter Salzsäure ebenfalls FeS2 hinterlassen, denn Fe2S3 zersetzt sich nach Rammelsberg durch dieselbe in sich auflösendes FeS und in zurückbleibendes FeS2. Sprechen nun diese Thatsachen gegen die Annahme einer höheren Schwefelungsstufe im Magnetkiese? Könnte nicht vielleicht die wahre Zusammensetzung des Minerals durch die Analyse der verschiedenen, unter Zuhülfenahme eines Magneten erhaltenen Schlämmproducte eines reinen Magnetkieses ermittelt werden? Ergäben die Analysen verschiedene Resultate, so wäre der Beweis geliefert, dass wir es mit einem Gemenge zu thun haben, ergäben sie übereinstimmende Resultate, so ginge daraus hervor, dass der Magnetkies ein homogener Mineralkörper, ein Individuum, sei. Eines von beiden mußte mit Nothwendigkeit aus der Untersuchung hervorgehen.

Zu derselben wurde der durch seine Reinheit ausgezeichnete blätterige Magnetkies benutzt, den schon früher H. Rose, Graf Schaffgotsch und Rammelsberg analysirten.

Der Gang der Untersuchung war folgender:

Um einen möglichst reinen Magnetkies zu erhalten, wurden aus dem pulverisirten Mineral unter Wasser mit einem kräftigen Hufeisenmagneten die magnetischen Partikelchen ausgezogen, wobei eine Berührung der unteren Flächen der magnetischen Pole mit der Oberfläche des Magnetkiespulvers

sorgfältig vermieden wurde. Nachdem es auf diese Weise nach längerer Zeit gelungen war, einige Gramme auszuziehen, wurde das so erhaltene Pulver auf dem Wasserbade getrocknet, eine Probe davon entnommen und analysirt. Das übrige Material wurde in dem Achatmörser auf's Neue zerrieben und abermals unter Wasser mit dem Magneten behandelt. Der Rückstand wurde wieder feiner zerrieben und unter Wasser mit dem Magneten behandelt. Nachdem durch diese viermal wiederholte Operation alles Pulver von dem Magneten ausgezogen war, wurden die so erhaltenen vier völlig magnetischen Producte (I-IV) auf dem Wasserbade sorgfältig getrocknet und analysirt. Diese Operation wurde nun mit frischem Material wiederholt und zwar wurden hier sechs magnetische Producte (V-X) erhalten und einzeln analysirt. Mit verdünnter Salzsäure behandelt schieden sie sämmtlich Schwefel ab. Endlich wurde auch noch die ursprüngliche Substanz analysirt (XI).

Auch das Verhalten des Magnetkieses im Wasserstoffstrome wurde einer näheren Untersuchung unterworfen. Zu diesen letzteren Versuchen wurden vermittelst einer guten Lupe möglichst reine quarzfreie Stückchen des Minerals ausgelesen, die in Form eines feinen, durch Trocknen von mechanisch anhängendem Wasser befreiten Pulvers angewendet wurden. Das Glühen des Pulvers geschah in den drei ersten Versuchen in einem Platinschiffchen, in den drei letzten in einem Porcellanschiffchen. Das Schiffchen mit der Substanz wurde in eine am einen Ende ausgezogene, schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, deren anderes Ende mit einem Chlorcalciumapparat in Verbindung stand. Letzterer war mit einer concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, diese mit einem Gefäse, welches eine Lösung von salpetersaurem Silber enthielt, und dieses schließlich mit einem continuirlichen Wasserstoffentwickelungsapparate verbunden. Nachdem der ganze Apparat mit Wasserstoffgas gefüllt und das ausströmende Gas an dem Ende der ausgezogenen Röhre angezündet war, wurde die Stelle der Röhre, an der sich das Schiffehen mit dem Erze befand, nach und nach zum Rothglühen erhitzt. Eine Wasserbildung war bei keinem der Versuche zu bemerken. Anfangs war die Schwefelwasserstoffentwickelung in allen Versuchen ziemlich heftig; sie wurde jedoch nach kurzer Zeit schwach, dauerte aber unablässig fort, so daß selbst nach 36 stündigem Glühen noch eine deutliche Schwefelwasserstoffentwickelung constatirt werden konnte. Der reducirte Magneskies erkaltete bei jedem Versuche im Wasserstoffstrome. Aus dem Gewichtsverlust ergab sich die Menge des ausgetriebenen Schwefels. Als mehrere der reducirten Proben unter der Lupe genauer untersucht wurden, zeigten sich jedesmal zwei verschiedene Producte, das eine, auf dem Boden des Schiffchens, war mattgrau und äußerst magnetisch, das andere, welches in directer Berührung mit dem Wasserstoff gewesen, besaß noch die ursprüngliche Farbe des Magnetkieses, nur hatte es seinen metallischen Glanz verloren, war nicht im Geringsten magnetisch und löste sich in verdünnter Salzsäure beim Erwärmen mit Leichtigkeit, unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf; es war also Einfach-Schwefeleisen. Bei zwei reducirten Proben hatten sich sehr schöne, glänzend schwarze Kryställchen gebildet, deren Menge zu einer Analyse leider nicht hinreichte. Von dem magnetischen Producte vermuthe ich, dass es entweder metallisches Eisen oder ein Subsulfuret sei. Um diess festzustellen, verband ich das Kölbchen, in dem sich das magnetische Product befand, einerseits mit einer Waschflasche, die mit einem continuirlichen Kohlensäure entwickelungsapparate in Verbindung war, andererseits vermittelst eines Kautschuckschlauches mit einer Glasröhre, die in eine kleine mit Kalilauge gefüllte Glaswanne tauchte. Durch den dreifach durchbohrten Stopfen des Kölbchens ging außerdem noch eine bis fast auf den Boden reichende dünne Glasröhre, an die oben, vermittelst eines mit einem Quetschhahne versehenen Kautschuckrohres ein kleiner Glastrichter befestigt wurde. Sobald alle Luft aus dem Apparate verdrängt war, was leicht an der völligen Absorption der austretenden Kohlensäure durch die Kalilauge erkannt werden konnte, wurde durch den Glastrichter tropfenweise verdünnte Salzsäure zugegossen. Das sich entwickelnde Gas wurde unter einen umgestülpten, völlig mit Kalilauge gefüllten Cylinder geleitet, wobei die Kohlensäure und der sich etwa entwickelnde Schwefelwasserstoff absorbirt wurden, der Wasserstoff dagegen unabsorbirt blieb. Es zeigte sich hierbei eine ganz deutliche Entwickelung von Wasserstoff, der beim Verbrennen die charakteristischen Eigenschaften desselben ergab. Hierdurch ist also der Beweis geliefert, daß die Reduction des Magnetkieses im Wasserstoffstrome weiter geht, als zur Bildung des Einfach-Schwefeleisens. Da die qualitative Untersuchung des Minerals nur Eisen und Schwefel ergab, so war der Gang der Analyse einfach folgender:

Das gepulverte Erz wurde mit Königswasser so lange digerirt, bis sich das Eisen und auch der Schwefel vollständig oxydirt hatten. Die völlige Oxydation des Schwefels nahm 1 bis 2 Tage in Anspruch, gelang aber stets vollständig, wenn die Temperatur während der Dauer der Oxydation 40 bis 50 Grade nicht überstieg. Die Auflösung in Königswasser zeigte in den meisten Fällen einen kleinen Rückstand, der in der Regel aus Quarz, seltener aus kleinen Flittern eines grünen chloridähnlichen Minerals bestand und der bei der Gewichtsbestimmung des Eisens und Schwefels berücksichtigt wurde. Aus der von der Gangart abfiltrirten Auflösung wurde das Eisen durch überschüssig zugesetztes Ammoniak unter fortwährendem Umrühren in der Wärme gefällt und nachdem sich der voluminöse Niederschlag abgesetzt hatte filtrirt, ausgewaschen, getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen. Auch auf maßanalytischem Wege ist das Eisen in einigen Fällen bestimmt worden. Die Auflösung in Königswasser wurde zu diesem Zwecke unter Zusatz von Schwefelsäure bis fast zur Trockne eingedampft, um alle Salzsäure und Salpetersäure zu verjagen. Zu dem Rückstand wurde verdünnte Schwefelsäure hinzugefügt und zur Entfernung der Gangart filtrirt.

Die Reduction des so erhaltenen schwefelsauren Eisenoxyds wurde durch metallisch reines Zink bewirkt, unter hinreichendem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, in einem schiefliegenden Kölbehen mit langem Halse. Sobald die Lösung

in der Wärme farblos erschien, war vollständige Reduction eingetreten. Die Lösung wurde rasch durch stärkefreie Leinwand filtrirt, entsprechend verdünnt und nach abermaligem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit einer Lösung von übermangansaurem Kalium von bestimmtem Tagestitre titrirt. Sobald die Flüssigkeit einen Stich ins Braunrothe zeigte, war die Operation beendet. Der Schwefel wurde in besonderen Portionen bestimmt. Die Lösung des Minerals in Königswasser wurde abgedampft, mit verdünnter Salzsäure und dann mit Chlorbaryum versetzt. Da indess die gefällte schwefelsaure Baryterde noch salpetersaure Baryterde enthielt, so mußte der geglühte Niederschlag, nachdem er gewogen, abermals mit verdünnter Salzsäure digerirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen werden. Hierbei wurden keine guten Resultate erhalten. Vor dem Fällen der schwefelsauren Baryterde wurde deshalb die Salpetersäure durch Abdampfen unter Zusatz von Salzsäure zerstört, wodurch nur ein einmaliges Wägen der schwefelsauren Baryterde erfordert wurde. Zur Fällung derselben erhitzte ich die stark verdünnte salzsaure Lösung zum Kochen und fügte dann die ebenfalls stark verdünnte heiße Lösung von Chlorbaryum unter Umrühren rasch hinzu. Nachdem sich die schwefelsaure Baryterde vollständig abgesetzt hatte, wurde die überstehende Flüssigkeit vorsichtig auf das Filter gebracht und der Niederschlag nochmals mit kochendem Wasser digerirt. Nach dem Erkalten liefs sie sich alsdann gut filtriren und auswaschen. Einige Schwefelbestimmungen wurden auch durch Oxydation mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium ausgeführt.

Die Analysen der verschiedenen mit dem Magneten erhaltenen Producte ergaben folgende Resultate:

#### A.

#### a. Eisenbestimmungen.

I. 0,2725 ergaben 0,23597  $Fe_2O_3 = 0,16517$  Fe = 60,612 Proc. Fe.

- II. 0.3190 ergaben 0.27577 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.193 Fe = 60.501Proc. Fe.
- 0.2403 ergaben 0.20867 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.14607 Fe = 60.786III. Proc. Fe.
- IV. 0.2664 ergaben 0.2304 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.16127 Fe = 60.536Proc. Fe.

#### b. Schwefelbestimmungen.

- I. 0.4504 ergaben 1.29467 SO<sub>4</sub>Ba = 0.1778 S = 39.476Proc. S.
- 0,6791 ergaben 1,93337 SO<sub>4</sub>Ba = 0,26552 S = 39,098II. Proc. S.
- III. 0.5104 ergaben 1.47587 SO<sub>4</sub>Ba = 0.20269 S = 39.711Proc. S.
- IV. 0.2032 ergaben 0.58417 SO<sub>4</sub>Ba = 0.08023 S = 39.483Proc. S.

#### В.

## a. Eisenbestimmungen.

- 0,2432 ergaben 0,14734 Fe = 60,583 Proc. Fe 0,2007 ergaben 0,12117 Fe = 60,373 Proc. Fe 0,2117 ergaben 0,12852 Fe = 60,708 Proc. Fe V. VI.
- VII. VIII.
- 0.3629 ergaben 0.3147 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.22029 Fe = 60.702Proc. Fe.
  - 0.3696 ergaben 0.3205 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.22435 Fe = 60.701IX. Proc. Fe.
  - 0.2164 ergaben 0.1872 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0.13104 Fe = 60.554X. Proc. Fe.

#### b. Schwefelbestimmungen.

- 0.2494 ergaben 0.7169 SO<sub>4</sub>Ba = 0.09845 S = 39.474Proc. S.
- 0.2902 ergaben 0.8371 SO<sub>4</sub>Ba = 0.11496 S = 39.614VI. Proc. S.
- 0.1808 ergaben 0.5186 SO<sub>4</sub>Ba = 0.071224 S = 39.405VII. Proc. S.
- 0.1554 ergaben 0.4457 SO<sub>4</sub>Ba = 0.06121 S = 39.388VIII. Proc. S.

Für IX und X wurde der Schwefelgehalt nur aus der Differenz berechnet.

Die Analyse des nicht mit dem Magneten behandelten Magnetkieses ergab folgende Resultate:

 $XI_a$ . 0,3437 ergaben 0,20719 Fe = 60,282 Proc. Fe.  $XI_b$ . 0,3684 ergaben 0,22298 Fe = 60,526 Proc. Fe.  $XI_c$ . 0,3918 ergaben 0,3381 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,23667 Fe = 60,405 Proc. Fe.

XI<sub>4</sub>. 0,4865 ergaben 0,4215  $Fe_2O_3 = 0,29505$  Fe = 60,647 Proc. Fe.

Der Schwefel ist hier nur aus der Differenz berechnet worden.

Die Resultate der Analysen der verschiedenen Producte zeigen, wie leicht ersichtlich, keine erheblichen Verschiedenheiten, wenigstens keine größeren, als sie sich bei allen Mineralanalysen mehr oder weniger finden. Es wäre also zwecklos, die Analysen gesondert zu betrachten. Stellen wir die Resultate in der Reihenfolge der Producte, wie sie durch den Magneten erhalten wurden, übersichtlich zusammen, indem wir nach Rammelsberg's Vorgange mit A. den Gehalt an Eisen, mit B. den Gehalt an Schwefel, a. direct, b. durch Differenz gefunden, bezeichnen, so erhalten wir:

0		· ·	
	Α.	В.	
		a.	b.
I.	60,612	39,476	39,388
II.	60,501	39,098	39,499
III.	60,786	39,711	39,214
IV.	60,536	39,483	39,464
V.	60,583	39,474	39,417
VI.	60,373	39,614	39,627
VII.	60,708	39,405	39,292
VIII.	60,702	39,388	39,298
IX.	60,701		39,299
X.	60,554	_	39,446
$XI^{a}$ .	60,282		39,718
$XI_{b}$ .	60,526		39,474
XI <sub>c</sub> .	60,405	_	39,595
$XI_{d}$ .	60,647	_	39,353.
XVIII.			7

Dividirt man diese Zahlen durch die bezüglichen Atomgewichte und ordnet die sich ergebenden Atomverhältnisse nach steigendem Schwefelgehalt, so werden folgende Verhältnisse zwischen Eisen und Schwefel erhalten:

> Fe : S III. 1,0854:1,2254=1:1,12891,0839:1,2280=1:1,1320VIII. 1,0839:1,2280=1:1,1320IX. 1,0840:1,2278=1:1,1326VII. 1,0829:1,2297=1:1,1355 $XI_{d}$ . 1,0823:1,2308=1:1,1372T. V. 1.0818 : 1.2317 = 1 : 1.1385X. 1,0813:1,2326 = 1:1,1399 $XI_b$ . 1,0808 : 1,2335 = 1 : 1,1412 IV. 1,0810:1,2341=1:1,1416II. 1,0803:1,2343=1:1,1425 $XI_c$ : 1,0786: 1,2373 = 1: 1,1471 VI. 1,0780:1,2383=1:1,1487 $XI_a$ . 1,0764 : 1,2411 = 1 : 1,1530.

Die Atomverhältnisse schwanken von 1:1,1289 bis 1:1,1530, ersteres einer zwischen Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> und Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub>, doch näher bei Fe<sub>8</sub>S<sub>9</sub> liegenden Formel entsprechend, letzteres nahezu der Formel Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> entsprechend. Das mittlere Atomverhältnis ergiebt sich hier zu

1:1,1393 oder 7:7,9751, d. i. sehr nahe  $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ,

60,492 Proc. Fe und 39,508 Proc. S entsprechend. Die Schwankungen in der Zusammensetzung sind hier so gering, daß sie als auf Versuchsfehlern beruhend betrachtet werden müssen, um so mehr, als die Zunahme des Schwefelgehalts ganz unabhängig ist von der Reihenfolge der Schlämmproducte. Man kann also sagen, daß die Zusammensetzung der Schlämmproducte und der ursprünglichen Substanz die gleiche ist.

Der Magnetkies von Bodenmais zeigt also eine constante Zusammensetzung und der höhere Schwefelgehalt desselben kann weder auf eine mechanische Beimengung von Schwefelkies noch von Schwefel zurückgeführt werden. Ein reiner Magnetkies hinterläfst, mit verdünnter Salzsäure digerirt, nur einen aus Schwefel bestehenden Rückstand, was Rammelsberg schon vor einer Reihe von Jahren an dem Magnetkiese von Bodenmais gezeigt hat und wovon ich mich selbst überzeugt habe.

Indess ist damit die Schwierigkeit der Deutung der chemischen Constitution des Magnetkieses noch keineswegs beseitigt und eine Erklärung seines höheren Schwefelgehaltes und seines Verhaltens gegen verdünnte Salzsäure kann auch jetzt noch nicht gegeben werden. Vielleicht kann durch die Analyse eine Entscheidung in dieser Frage überhaupt nicht gegeben werden. Nordenskiöld, der eine Theorie über additionelle Bestandtheile, die in Mineralien vorkommen, aufgestellt hat, betrachtet den Magnetkies als eine Vereinigung von Einfach - Schwefeleisen mit wechselnden Quantitäten Schwefel. Ersteres ist nach ihm der sogenannte formgebende Bestandtheil, letzterer nur ein auf die Form unbedeutend einwirkender additioneller Bestandtheil. Wenn diese Theorie richtig wäre, so würde dadurch allerdings die Verschiedenheit in den Analysen und die krystallographische Uebereinstimmung mit Millerit und Greenockit erklärt. Indefs werden auch durch diese Theorie die früher erörterten Bedenken bezüglich der Annahme unsichtbar beigemengten Schwefels, der nicht experimentell bestätigt werden kann, keineswegs überwunden. Auch würde diese Theorie nicht mehr genügen, wenn sich herausstellen sollte, dass der Magnetkies nicht hexagonal, sondern rhombisch krystallisirte (wie A. Streng annimmt, der ihn für isomorph mit dem Silberkies hält), was immerhin möglich sein könnte, da in Auerbach gefundene Krystalle rhombischen Habitus zeigen (vgl. die Arbeit von L. Roth in dem 17. Berichte der Oberhess. Ges. f. Natur- u. Heilkunde, S. 45).

Bei der Reduction des Magnetkieses im Wasserstoffstrome wurden folgende Resultate erhalten :

I. 0,3894 verloren nach 36 stündigem Glühen 0,1057 S = 27,144 Proc. S.

- II. 0,7645 verloren nach 12 stündigem Glühen 0,0922 S = 12,16 Proc. S.
- III. 0,2996 verloren nach 12 stündigem Glühen 0,0381 S = 10,101 Proc. S.
- IV. 0,3048 verloren nach 24 stündigem Glühen 0,0729 S = 23,918 Proc. S.
- V. 0,2571 verloren nach 3 stündigem Glühen 0,0148 S = 5,766 Proc. S.
- VI. 0,5865 verloren nach 15 stündigem Glühen 0,066 S = 11,353 Proc. S.

Nach G. Rose, Plattner und Rammelsberg wird der Magnetkies, im Wasserstoffstrome geglüht, zu Einfach-Schwefeleisen reducirt. Aus den Resultaten vorstehender Versuche geht jedoch hervor, dass das Mineral, bei anhaltendem Durchleiten von Wasserstoff, weit mehr Schwefel verliert, als dem Ueberschuss über das Einfach-Schwefeleisen entspricht. Sehr wahrscheinlich haben die genannten Chemiker den Magnetkies nur einige Stunden im Wasserstoffstrome geglüht, in welcher Zeit sich nur der Ueberschuss an Schwefel über das Einfach-Schwefeleisen verflüchtigen konnte, wie es auch der fünfte Versuch beweist.

Endlich ergab die Analyse des im Wasserstoffstrome gebildeten grauen magnetischen Productes folgendes Resultat:

0,0850 ergaben 0,1137 
$$Fe_2O_3 = 0,079589$$
  $Fe = 93,631$  Proc. Fe (6,369 Proc. S),

d. i. sehr nahe Fe<sub>8</sub>S, indess wahrscheinlich ein Gemenge von Sulfuret mit metallischem Eisen, wie sich aus dem Verhalten dieses Productes gegen HCl ergiebt.

Zum Schlusse möge die schon von Lindström gegebene Zusammenstellung der bis jetzt bekannt gewordenen Analysen, um einige neuere vermehrt, folgen:

1. Moël Aelion, Wales (Hatchet):

Svecifisches Gewicht = 4,518.

Die eingeklammerten Zahlen sind hier und bei allen folgenden Analysen aus dem Verlust bestimmt.

2. Treseburg, Harz (Stromeyer):

$$Fe = 60,42 S = 39,58 100,00.$$

Der Schwefel ist hier vermuthlich aus dem Verlust bestimmt. Das Mineral enthielt 3,92 Proc. Schwefelkies.

3. Barèges, Pyrenäen (Stromeyer):

$$Fe = 60,42 S = 39,58 100,00.$$

Der Schwefel ist vermuthlich aus dem Verlust bestimmt. Das Mineral enthielt 24,42 Proc. Schwefelkies.

4. Bodenmais (H. Rose):

Fe = 
$$61,10$$
  
S =  $38,60$   
Quarz =  $0,82$   
 $100,52$ .

5. Falun (Akerman):

$$Fe = 60,29$$

$$S = 39,84$$

$$100,13.$$

6. Brasilien (Berthier):

Fe = 
$$62,62$$
  
S =  $37,38$   
 $100,00$ .

Hier wurde weder das Eisen noch der Schwefel direct bestimmt. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, daß das Mineral mit Salzsäure zersetzt, der ungelöste Theil gewogen und der Schwefel in demselben bestimmt wurde. Was sich auflöste wurde als Einfach-Schwefeleisen betrachtet. Die Analyse ergab außerdem noch einige Procente Schwefel und Kupferkies, die abgerechnet wurden. 7. Sion (Berthier):

Das Mineral war etwas kupferhaltig.

8. Conghonas da Campo (Plattner):

$$Fe = 60,21$$

$$S = 40,24$$

$$100,45.$$

Verlust in Wasserstoff = 4,92 Proc. S. Specifisches Gewicht = 4,627.

9. Falun (Plattner):

$$Fe = 60,29 
S = 39,84 
 100,13.$$

Verlust in Wasserstoff = 4,72 Proc. S.

Diese Analyse stimmt genau mit Akerman's Analyse von demselben Fundorte überein.

10. Bodenmais (Schaffgotsch):

Verlust in Wasserstoff = 3,36 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,622.

11. Klefva, Smaland (Berzelius):

Fe = 
$$58,19$$
  
S =  $(37,54)$   
Ni =  $3,04$   
Co =  $0,09$   
Mn =  $0,23$   
Cu =  $0,45$   
Quarz =  $0,46$   
 $0,100,00$ 

Verlust in Wasserstoff = 3,75 Proc. S. Specifisches Gewicht = 4,674.

12. Garpenberg (v. Ehrenheim):

Fe = 
$$57,54$$
  
S =  $32,05$   
Cu = Spur  
Quarz =  $3,00$   
 $92,59$ .

13. Modum, Smaland (Scheerer):

$$Fe = 56,86$$

$$Ni = 2,83$$

$$S = 40,52$$

$$100,21.$$

14. Rajpootanah (Middleton):

Fe = 
$$62,27$$
  
S =  $37,73$   
CaO = Spur  
 $100,00$ .

Der Schwefel ist vermuthlich aus dem Verlust bestimmt worden.

Specifisches Gewicht = 2,58.

15. Gap Mine (Boye):
$$Fe = 41,73$$

$$S = 24,72$$

$$Ni = 4,55$$

$$Cu = 1,30$$

$$Pb = 0,27$$

$$Al_2O_3 = 1,70$$

$$CaO = Spur$$

$$Quarz = 25,46$$

$$99,73.$$

Specifisches Gewicht = 4,193.

16. Inverary, Schottland:

a	b
Fe = 50,4	50,4
S = 37,0	37,6
Ni = 7,1	6,5
Co = Spur	Spur
CaO = 0.9	0,7
MgO = 2,1	$^{2,2}$
Quarz = 2.0	2,0
99,5	99,4.

Das Mineral war mit Schwefelkies verwachsen.

17. Bernkastel (Baumert):

18. Piemont (Tournaire):

Fe = 54,4  
S = (35,5)  
Ni = 0,2  
Gangart = 9,9  

$$\frac{100,0}{100,0}$$

Specifisches Gewicht = 4,27.

19. Treseburg (Rammelsberg):

$$Fe = (59,44)$$

$$S = 40,56$$

$$100,00.$$

20. Unbekannt (Rammelsberg):

Fe = 
$$58,90$$
  
S =  $39,95$   
Ni =  $2,60$   
 $101,45$ .

21. Bodenmais (Rammelsberg):

$$Fe = 60,66$$

$$S = (39,34)$$

$$100,00.$$

22. Treseburg (Rammelsberg):

	a	b	С	d	Mittel
Fe =	59,05	58,33	59,35	59,19	58,98
S =	(40,95)	39,75	(40,65)	(40,81)	(39,75)
-	100,00	98,08	100,00	100,00	98,73.

Verlust in Wasserstoff = 6,75 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,513.

Das Mineral war von Brauneisenstein durchzogen.

23. Harzburg (Rammelsberg):

Verlust in Wasserstoff = 3,99 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,58.

Das Mineral war von Quarz und Glimmer durchzogen.

24. Trumbull (Rammelsberg):

Verlust in Wasserstoff = 5,04 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,64.

Das blätterige Mineral war an einzelnen Stellen von Glimmer und Kupferkies durchwachsen.

25. Xalastoc (Rammelsberg):

Verlust in Wasserstoff = 3,87 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,564.

In dem Mineral waren kleine schwarze Granatoeder eingewachsen.

26. Unbekannt, krystallisirt (Rammelsberg):

Verlust in Wasserstoff = 5,05 Proc. S. Specifisches Gewicht = 4,623.

27. Gap Mine (Rammelsberg):

Fe = 
$$55,82$$
  
Ni =  $5,59$   
S =  $(38,59)$   
 $100,00$ .

Verlust in Wasserstoff = 5,36 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,543.

Das derbe Mineral war mit Quarz und Glimmer verwachsen.

28. Horbach, Baden (Rammelsberg):

Verlust in Wasserstoff = 5,56 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,7.

Das derbe Mineral war mit Strahlstein verwachsen und enthielt 0,58 Proc. Kupferkies, die abgerechnet wurden.

29. Hilsen (Rammelsberg):

Fe = 
$$56,57$$
  
Ni =  $3,16$   
Si =  $(40,27)$   
 $100,00$ .

Verlust in Wasserstoff = 6,65 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,577.

Das derbe blätterige Mineral war mit Schwefelkies verwachsen.

30. Unbekannt, krystallisirt (Rammelsberg):

Fe = 
$$56,42$$
  
Ni =  $3,33$   
S =  $40,56$   
 $100,31$ .

Verlust in Wasserstoff = 6,19 Proc. S.

Specifisches Gewicht = 4,609.

Das Mineral war ein Bruchstück eines sechsseitigen Prismas, welches schwarze Glimmerblättchen enthielt.

31. Bodenmais (v. Leuchtenberg):

Specifisches Gewicht = 4,54.

32. Hausach (Petersen):

$$\begin{array}{lll} {\rm Fe} & = 58{,}31 \\ {\rm Ni} \\ {\rm Co} \\ \end{array} \} = \begin{array}{ll} 0{,}63 \\ {\rm S} & = 39{,}93 \\ {\rm Pb} & = 0{,}10 \\ {\rm Cu} & = 0{,}36 \\ {\rm As} & = 0{,}15 \\ {\rm Ti} & = \begin{array}{ll} {\rm Spur} \\ & \\ \hline \end{array}$$

Das Mineral enthielt außerdem Spuren von Mangan, Wismuth und Silber.

33. Auerbach (Petersen):

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{Fe} & = 59,39 \\
 \text{Ni} \\
 \text{Co} \\
 \end{array} \right\} = 0,06 \\
 \text{S} & = 39,90 \\
 \text{Ti} & = 0,17 \\
 \hline
 & 99,52
 \end{array}$$

Specifisches Gewicht = 4,583. Das Mineral enthielt Spuren von Mangan. 34. New-York (Hahn):

Fe = 
$$58,31$$
Ni
Co =  $2,28$ 
S =  $39,41$ 
 $100,00$ .

Der Schwefel wurde wahrscheinlich aus dem Verluste bestimmt.

35. Utö (Lindström):

Fe = 
$$60,91$$
  
S =  $38,22$   
Quarz =  $0,97$   
 $100,10$ .

Specifisches Gewicht = 4,627.

36. Freiberg (Lindström):

$$\begin{array}{rcl}
 & \text{Fe} & = 60,18 \\
 & \text{S} & = 38,88 \\
 & \text{Quarz} & = 0,87 \\
 & & 99,93.
 \end{array}$$

Specifisches Gewicht = 4,642.

37. Kongsberg (Lindström):

Fe = 
$$60,20$$
  
S =  $38,89$   
Quarz =  $0,98$   
 $100,07$ .

Specifisches Gewicht = 4,584.

38. Tammela (Lindström):

Fe = 
$$59,87$$
  
Ni =  $0,09$   
S =  $39,75$   
Quarz =  $0,45$   
 $100,16$ .

40. Adolfsgrube (Lindström):

Fe = 60,85

Ni = 0,04

S = 37,77

Quarz = 1,91

100.57.

41. Elizabethtown (Smith):

Specifisches Gewicht = 4,642.

42. Lowell, Massachusetts (How):

Fe = 
$$53,75$$
  
Ni =  $2,41$   
S =  $33,91$   
Gangart u. Verlust =  $9,93$   
 $100,00$ .

43. Geppersdorf, Schlesien (Schumacher):

Fe = 
$$60,76$$
  
S =  $(38,64)$   
Bergart =  $0,60$   
 $100,00$ .

Lindström, der die Analysen einer genauen Durchsicht unterwarf, fand, daß eine große Zahl derselben zur Berechnung einer Formel unbrauchbar ist. So schloß er die Analysen 1, 2, 3, 6, 7, 12, 14, 15, 16, 18, 19, 22 und 36 aus, 2, 3, 6, 7, 12, 14, 15, 16, 22 und 36, weil der untersuchte Kies mit fremden Mineralien verwachsen war, oft mit Schwefelund Kupferkies, 1, 6 und 7 auf Grund der analytischen Methoden, 12 und 19, weil unvollständig und 14 als zweifelhaft

wegen des auffallend niedrigen specifischen Gewichts. Berechnet man nun von den übrigen die nickelfreien auf Eisen und Schwefel, einschließlich derjenigen, die nur wenig Nickel enthalten, und die nickelhaltigen auf Eisen, Nickel und Schwefel, so hat man, wenn A den Gehalt an Eisen, B den Gehalt an Nickel, C den Gehalt an Schwefel, a direct, b durch Differenz gefunden bedeutet:

0					
A		В	a	C	b
4.	61,283	_	38,716		_
5.	60,29		39,84		_
8.	60,21	_	40,24		_
9.	60,29	_	39,84		_
10.	61,18		_		38,82
11.	58,914	3,077	_		38,009
13.	56,86	2,83	40,52		_
17.	61,01	_	_		39,99
20.	58,90	2,60	39,95		
21.	60,66	_	39,34		_
22.	58,98	_	_		39,75
24.	60,76	_			39,24
25.	61,30				38,70
26.	60,26	-			39,74
27.	55,82	5,59	_		38,59
28.	55,96	3,86	40,01		_
29.	56,57	3,16	_		40,27
30.	56,42	3,33	40,56		
31.	61,11	_	38,80		
33.	59,824		40,185		_
34.	58,31	2,28	_	6	39,41
35.	61,44	_	38,555		_
36.	60,751	_	39,248		-
37.	60,752	_	39,247		
38.	60,044	0,09	39,865		_
39.	60,194	0,516	39,288		_
40.	61,676	0,04	38,282		_
41.	59,88	-	39,24		_
42.	59,675	2,675	37,648		
43.	61,13		38,87		_

Bei der Berechnung der Atomverhältnisse wurde die willkürliche Annahme gemacht, das Nickel und Eisen auf gleiche Weise mit Schwefel verbunden seien. Der Nickelgehalt wurde auf Eisen berechnet und zu dem gefundenen Eisengehalt hinzuaddirt. Ordnet man auch hier die Atomverhältnisse nach steigendem Schwefelgehalt, so ergeben sich folgende Zahlen:

```
Fe:
            S
                  Fe : S
    1,1085:1,1762=1:1,0610
42.
11.
    1,1038:1,1877=1:1,0760
    1,1020:1,1963=1:1,0855
40.
    1,0971:1,2048=1:1,0981
35.
27.
    1,0930:1,2059=1:1,1032
    1,0946:1,2093=1:1,1047
25.
4.
    1,0943:1,2098=1:1,1055
    1,0921:1,2125=1:1,1102
31.
10.
    1,0925:1,2131=1:1,1103
43.
    1,0916:1,2146=1:1,1126
24.
    1,0850:1,2262=1:1,1301
    1,0848:1,2264=1:1,1306
37.
36.
    1,0848:1,2265=1:1,1306
    1,0841:1,2277=1:1,1324
39.
    1,0832:1,2293=1:1,1348
21.
20.
    1,0966:1,2484=1:1,1384
    1,0805:1,2315=1:1,1397
34.
    1,0692:1,2262=1:1,1468
41.
    1,0893:1,2496=1:1,1471
17.
    1,0760:1,2418=1:1,1541
26.
   1,0766:1,2450=1:1,1564
5.
   1,0766:1,2450=1:1,1564
9.
   1,0738:1,2457=1:1,1601
38.
S.
    1,0751:1,2575=1:1,1696
28.
    1,0675:1,2503 = 1:1,1732
33.
    1,0682:1,2557=1:1,1755
    1,0532:1,2421=1:1,1793
22.
29.
    1,0646:1,2584=1:1,1820
   1,0641:1,2662=1:1,1899
13.
30.
    1,0649:1,2675=1:1,1902.
```

Die Atomverhältnisse schwanken von 1:1,0610 bis 1:1,1902, ersteres nahezu der Formel Fe<sub>16</sub>S<sub>17</sub> (16:16,9760), letzteres fast Fe<sub>5</sub>S<sub>6</sub> (5:5,9510) entsprechend.

Diese bedeutenden Abweichungen in der Zusammensetzung des Magnetkieses müssen also, da doch wohl die Richtigkeit einer so großen Zahl von Analysen nicht angezweifelt werden kann, thatsächlich vorhanden sein. Das mittlere Atomverhältniß, welches sich hier zu

1:1,1361 oder 7:7,9527 d. i. nahezu  ${\rm Fe_7S_8}$ 

ergiebt, wird daher keineswegs den wahren Ausdruck für die Zusammensetzung des Magnetkieses darstellen, um so weniger, je größer die Abweichungen sind. Man gelangt so, da eine mechanische Beimengung von FeS<sub>2</sub> und von Schwefel nicht vorhanden ist, zu der schon von Rammelsberg aufgestellten allgemeinen Formel

 $Fe_nS_{n+1}$ 

wo n von 5 bis 16 wachsen kann. Dieser auffallende Wechsel der Zusammensetzung wiederholt sich, wie A. Streng in einer neueren Arbeit über den Silberkies von Andreasberg gezeigt hat, auch in der Zusammensetzung des Silberkieses, für welchen derselbe die allgemeine Formel

 $Ag_2S + pFe_nS_{n+1}$ 

aufgestellt hat. Der Silberkies stellt also hiernach eine Mischung dar von Ag<sub>2</sub>S mit wechselnden Mengen eines dem Magnetkies völlig analogen Schwefeleisens, und Streng wirft deshalb die Frage auf, ob der Silberkies nicht vielleicht als eine isomorphe Mischung von Acanthit (Ag<sub>2</sub>S) mit Magnetkies betrachtet werden könne, läßt diese Frage aber unentschieden, da bis jetzt noch keine Isomorphie des Silberkieses mit genannten beiden Mineralien beobachtet worden ist. Zugleich zeigt er, daß die Formen des Magnetkieses, wenn man ihre rhombische Natur behauptet, auf die Formen des Silberkieses zurückgeführt werden können, woraus hervorgehe, daß eine Isomorphie von Silberkies, Magnetkies und Acanthit immerhin nicht ausgeschlossen sei.

# ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Bericht der Oberhessischen Gesellschaft für Naturund Heilkunde</u>

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: 18

Autor(en)/Author(s): Habermehl Heinrich

Artikel/Article: Ueber die Zusammensetzung des Magnetkieses. 83-112