

V.

*Chemische Zerlegung
einiger von dem Bergcomm. Jafche an dem Unter-
harze aufgefundenen Kiesel-Mangane,*

von

Du Mênil, Ph. Dr., zu Wunstorf.

[Eine Fortsetzung der Analysen, von denen meine Leser im vorjährigen Septemberstück dieser Annalen (B. 60 S. 84) zwei gefunden haben, vom Bergcommissair Jafche, (der am Büchenberge unweit Elbingerode wohnt) auf dem Harze entdeckter Manganhaltiger Mineralien. Das Folgende, welches ich als Einleitung zum bessern Verständnisse aus Hrn. Jafche's *kleinen mineralogischen Schriften vermischten Inhalts*, B. 1, Sondershausen 1817 ausziehe, schließt sich an das an, was dort von der Gegend um Elbingerode gesagt worden ist.]

Ueber dem weit verbreiteten Uebergangs-Kalksteine des Unterharzes, der die Baumannshöhle und die Bielschöhle enthält, und auf welchem das Eisensteinlager des Büchenberges ruht, sind außer andern Uebergangs-Gebirgsarten, auch mehrere Arten des *Kieselschiefers* aufgelagert, am häufigsten der *jaspisartige*, der meist dunkelroth, zuweilen ziegelroth ist, hin und wie-

der auch *gemeiner* und stellenweise ein sehr *quarzreicher Kiefelschiefer* (Kiefelschieferfels), welcher letztere hier und da in reinen derben *Quarzfels* übergeht. In diesem Uebergangs-Kiefelschiefer hatte Hr. BC. Jalsche vor einigen Jahren die merkwürdige Entdeckung eines Lagers von *Rothmanganerz* gemacht *), einer schönen bis jetzt in Deutschland noch nicht gefundenen Gesteinart, deren Vorkommen hier um so interessanter ist, je seltner man in dem Uebergangs-Kiefelschiefer fremde Lager findet. An einer Klippe, welche unweit des *Büchenberges* steht (am nördlichen Abhange des *Schebenholzes* in das Thal des Zillicherbachs, wo der Kiefelschiefer, wie fast alle Gebirgsarten des Harzes, wenigstens am Ausgehenden, südlich, gegen den Berg zu, einfällt), fand Hr. Jalsche zu Tage ausgehend ein über 1 Lachter mächtiges Lager von Rothmanganerz. Der Gang ist hier ungemein zerklüftet, und die Klüftungsflächen sind mit eisen-schwarzem milden Grau-Manganerz (Manganlanz) vom ganz zarten bis zur Dicke von mehreren Linien überzogen. Hr. BC. Jalsche glaubt aus seinen Beobachtungen schliessen zu dürfen, daß das Rothmanganerz vollkommen in Kiefelschiefer übergehe, so weit es auch in seinem reinen Zustande von diesem verschieden sey, und unterscheidet darnach 5 verschiedene Arten dieses Rothmanganerzes: 1) *strahliges*, und 2) *blättriges*, in kleinen Trümmern und grob eingesprengt in dichtem und

*) *Rothstein* der III. Mohs und Hausmann bestehend, nach letzterm, aus Manganoxyd und Kieselerde, das Glas ritzend, vom specif. Gewicht 3,6 G.

kieselartigem als Seltenheit vorkommend, auf frischem Bruche *jenes* von sehr schön dunkel-rosenrother, *dieses* von fleischrother in röthlich - weiß übergehender Farbe, *jenes* von Seidenglanz und Büsche!- oder Sternförmig-strahligem Gefüge, *dieses* meist nur schimmernd, oft unvollkommen, gewöhnlich aber vollkommen blättrig von dreifachem Blätterdurchgange, *beide* jedoch nach dem Urtheil eines sachkundigen Recens. in der Leipz. Litt. Zeit. für Arten zu wenig verschieden, und den *Manganspath* Werner's ausmachend; — 3) *dichtes*, schön rosenroth, derb eingesprengt oder das kieselartige in schmalen Lagern durchsetzend, so hart daß es Glas ritzt, völlig matt, dicht und feinsplütrig im Bruche, und vom specif. Gewicht 3,857; — 4) *hornartiges*, schön röthlich-braun, grob eingesprengt im dichten und kieselartigen, matt und eben, ins vollkommen muschelige übergehend im Bruche, stark an den Kanten durchscheinend, vom specif. Gewicht 3,500, Hausmann's *dichten Rothstein* bildend; und 5) *kieselartiges* von mannigfaltigen sanften Farben (gelblich-, röthlich-, gräulich-, weiß-, grün-, braun- und bräunlich-roth etc.) oft flockig und wolkig, nach und nach bräunlich und gräulich anlaufend, matt oder wenig schimmernd, dicht und eben oder splütrig auf dem Bruche, so hart daß es Glas ritzt, und vom specif. Gewicht 3,254 bis 3,666. Dieses kieselartige findet sich von allen bei weitem am häufigsten und nur derb, und die übrigen Abarten kommen größtentheils blos in demselben wie in der Gangart vor, daher Hr. BC. Jafche demselben späterhin den Namen *Mangan-Jaspis* gegeben hat. Es hat zuweilen körnig abgeforderte Stücke

und ist größtentheils undurchsichtig, nähert sich aber, wenn das Ansehen kiesel- oder calcedonartiger wird, dem Durchscheinenden. Der angeführte Recensent erkennt es als eine *neue* merkwürdige Art des Roth-Manganerzes an, die sich indeß mit dem *dichten* vereinigen lasse, und beim ersten Anblick ungemein viel Aehnlichkeit mit muscheligem Hornstein habe, sich aber von ihm durch häufige Farbenzeichnung, Dunklerwerden der Farben an der Luft, geringere Härte, mehr Schwere, und durch Schmelzbarkeit vor dem Löthrohr unterscheide. Im Bruchansehen sind die 3 letzten Abarten des Roth-Manganerzes dem Calcedon und dem Opaljaspis zuweilen sehr ähnlich, von beiden aber, nach Hrn. Jasche, dadurch leicht zu unterscheiden, daß ihre Eigenschwere beträchtlicher ist, und daß sie nach einiger Zeit gräulich und bräunlich anlaufen. Die vorzüglichsten Begleiter des Roth-Manganerzes in diesem Lager sind: Bläuriger milchweißer *Prehnit* in kleinen Parteen eingesprengt, biegsamer *Asbest*, röthlich-weißer *späthiger Braunkalk*, der wie der Spath-Eisenstein, in welchen er überzugehen scheint, mit der Zeit gräulich schwarz wird, zerreibliches *Grau-Manganerz*, *Quarz*, *Calcedon*, *Manganglanz* und *Grünmanganerz*, ein neuentdecktes, noch sehr wenig bekanntes Mineral, von welchem weiterhin mehreres folgt. In der erwähnten Recens. in der Leipz. Litt. Zeit. 27 Juli 1818 wird bemerkt, der Bergrevisor Zincken in Blankenburg habe späterhin alle diese Arten Roth-Manganerzes auch sehr ausgezeichnet in den Eisensteinlagern des *Stahlbergs* bei *Rübeland* im Harze

aufgefunden, wo sie ganz auf ähnliche Weise wie in Sibirien und Wärmeland einzubrechen schienen.

Gilbert.

I. Analysen einiger Roth-Manganerze.

Die von mir untersuchten merkwürdigen Fossilie erhielt ich durch die Güte des um die Mineralogie verdienten Bergcommissair Jäsche auf dem Büchenberge bei Elbingerode. Sie sind Verbindungen der Kiesel Erde (Kieselsäure) mit Manganoxydul in sehr abweichenden Verhältnissen; nur zufällig scheint ihnen Eisenoxydul, eine Spur Thonerde und Kalkerde beigemengt zu seyn, auch enthalten mehrere derselben einen geringen Antheil Kohlensäure.

Um Wiederholungen zu vermeiden, werde ich *zuerst* die Verfahrungsart schildern, welcher ich mich zur Erforschung der Bestandtheile dieser Mineral bedient habe, und *dann* kurz die Hauptmerkmale derselben nach Hrn. BC Jäsche, und die Bestandtheile eines jeden, wie ich sie gefunden habe, angeben.

Mehrere Versuche mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure hatten mich überzeugt, daß sich mittelst ihrer keine vollkommene Zersetzungen meiner Fossilie erhalten lasse, denn sie griffen dieselbe im Ganzen nur wenig an, und zwar nach Verhältniß der ihnen entgegen wirkenden chemischen Masse der Kiesel Erde. Indess führten mich doch die

Versuche mit denselben auf die genauere Kenntniß des Gegenstandes, und ich schlug den folgenden Weg zur vollständigen Analyse ein.

A. 50 Gran des im Agatmörser äußerst fein zerriebenen Fossils, wurden mit dem 4-fachen Gewicht kohlenfauren Natrons einige Stunden lang im Silbertiegel geglüht. Was sich alsdann im Tiegel befand, war rabenschwarz und nicht geschmolzen. Nachdem ich es in Wasser aufgeweicht und filtrirt hatte, setzte ich zu dem Durchgelaufenen überflüssige Salzsäure hinzu, und stellte durch Einengen der Flüssigkeit, Auslaugen und nachherigem Glühen, die *Kieselerde* dar. Aus der abfiltrirten salzsauren Auflösung sonderte hinzugesetztes kohlensaures Natron ein flockiges Sediment ab, welches kaum wägbar war und sich bei Behandlung mit Kali-Auflösung als *Thonerde* und *Manganoxyd* bewies.

B. Der von der salzsauren Natron-Auflösung befreite schwarze Rückstand im Filtro war sehr fein zertheilt, und löste sich (bis auf eine geringe Quantität *Kieselerde*, die auch wohl mit etwas *Eisenhyperoxyd* vermenget war) ganz in erhitzter gezuckerter Salpetersäure auf. Aus dieser salpetersauren Auflösung trennte ich hierauf durch Ammoniak, nach Hattchet, das wenige *Eisen*, und nachdem zu Folge dieser Methode, die Flüssigkeit verdünnt, und nach dem Abletzen des Eisenoxyds durch Hitze wieder eingedickt worden war, durch kohlensaures Ammoniak das *Manganoxydul* und

die etwanige *Kalkerde* *). Dieses Präcipitat übergoß ich sodann wieder mit Schwefelsäure, schied von der Auflösung den dabei gebildeten Gyps ab, und berechnete ihn nach John auf reinen *Kalk*, nach dem Verhältnisse von 50 : 21½. Der erhaltene Gyps hatte zuweilen einen Stich in das Pflirschblüthrothe.

C. Die auf diese Art erhaltene schwefelsaure Mangan-Auflösung habe ich wiederum mit kohlen-saurem Ammoniak zersetzt, und aus dem Gewicht des niedergeschlagenen und gehörig getrockneten kohlen-sauren Mangans, dem von John und Döbereiner angegebenen Verhältnisse (56 : 35) zu Folge, das *Manganoxydul*, welches es enthielt, berechnet. — In der zurückbleibenden Flüssigkeit, aus welcher das Mangan mittelst kohlen-sauren Ammoniak's geschieden worden war, zeigte Blausstoff-Wasserstoff-saures Kali noch eine Spur *Mangan*. Diese sowohl als diejenige, welche ich aus der Natron-Auflösung (siehe A) erhalten hatte, habe ich mit berechnet.

D. Den *Kohlen-säure-Gehalt* fand ich dadurch, daß ich 20 Gran des fein zerriebenen Fossils in ein tarirtes 30 Gran Salpetersäure (vom specif. Gewicht 1,27) enthaltendes Uhrglas schüttete, und den Gewichts-Verlust genau anmerkte.

*) Ich habe mich auch des bernstein-sauren Ammoniak's bedient, nachdem ich das Eisen auf eine höhere Oxdationsstufe durch wiederholte Erhitzung der Flüssigkeit mit einem Zusatz von Salpetersäure zurückgebracht hatte. D.

1. Blättriges Roth - Manganerz.

Von schön rosenrother Farbe, mehr oder weniger deutlichem blättrigem Bruch. Es kommt in feinkörnigen abgeforderten Stücken vor. Das Pulver ist blaßröthlich. Es enthält in 100 Gewichtstheilen:

Manganoxydul	70,5 Theile
Kieselerde	22,5
Kohlensäure	7
<hr/>	
	100

2. Rothcs Kiesel - Manganerz. *)

Von rosenrother Farbe, feinem dichtem Korne, matt, und specif. Gewicht 3,857 nach Jafche. Blaßröthliches Pulver. Es enthielt in 100 Theilen:

Manganoxydul	41,25 Theile
Kieselerde	54,57
Kalkerde	1,25
Thonerde eine Spur	
Verluft	5,15
<hr/>	
	100

3. Mangan - Jaspis. *)

Von gräulich-röthlich und blaulich-weißen und mehrern Farben, gefleckt und gestreift, dicht. Auf dem Bruch bei einigen von schwachem fei-

*) Hrn. B. C. Jafche's *dichtes* Roth - Manganerz. G.

) Hrn. B. C. Jafche's *kieselartiges* Roth - Manganerz. G.

fenartigem Glanze. Leicht zersprengbar. Springt in scharfkantige Bruchstücke. Von großer Härte. Specif. Gewicht nach Jafche 3,300. Röthlich-weißes graues Pulver. Bestandtheile in 100 Theilen:

Manganoxydul	26,34 Theile
Kiefelerde	71,
Eisenoxyd	1,5
Thonerde mit Manganoxyd eine Spur	
Verlust	1,61
	<hr/>
	100

4. Grünlich-blanes Manganerz.

In das Grüne spielend, springt in unbestimmt-eckige nicht sonderlich scharfkantige Bruchstücke. Bläulich-röthlich-grauweißes Pulver. Gehalt in hundert Theilen:

Manganoxydul	59,28 Theile
Kiefelerde	33,25
Kohlenäure	7,25
	<hr/>
	99,78

5. Hornartiges Manganerz.

Röthlich-braun, matt, auch wohl in Seifenglanz übergehend. Von muschligem Bruche. Scharfkantige Bruchstücke. Zum Theil stark durchscheinend, sonst in den Kanten durchscheinend. Specif. Gewicht 3,500. Röthlich-weißes in das Bräunliche spielende Pulver. Gehalt in 100 Theilen:

Manganoxydul	57,40 Theile
Kieselerde	40
Kalkerde	2
Eisenoxyd und eine Spur Kohlenfäure	
Verluft	0,60
	<hr/> 100

Die braune Farbe dieses Fossils rührt wohl nicht von dem geringen Eisengehalt, sondern vielmehr von dem Oxydationsgrade des Mangans selbst her, welcher sich hier als drittes Berzelius'sches Manganoxyd, *Oxydum manganosum*, befinden muß. In Nr. 4 kann nur ein Minimum des fünften Berzelius'schen Manganoxys, *superoxydum Manganicum* enthalten seyn, um die dem Fossil eigene gräulichblaue Färbung hervorzubringen; dies scheint auch der bei der Analyse erlittene Verluft zu beweisen. Nr. 2 und 5 sind beides Fossile, welche Durchscheinheit haben, und beide enthalten Kalkerde in ihrer Mischung; daß diese jedoch zu jener Eigenschaft beitragen, zu dieser Meinung wird man wohl schwerlich durch irgend ein Beispiel berechtigt.

II. Analyse des Grün- und des Braun-Manganerzes.

Grün-Manganerz. *)

Die schöne dunkel-grasgrüne Farbe dieses Fossils veränderte sich schon während des Reibens in

*) Die oryktognostische Beschreibung desselben findet sich in Jasche's kleinen mineralogischen Schriften S. 10. D. M.

das Röthlich-graue, und war am andern Tage (gleich dem Pulver des folgenden Braun-Manganerzes) chocoladenbraun. Es befand sich so sparsam in dem Muttergestein, daß ich nur mit Mühe $7\frac{1}{2}$ Gran rein absondern konnte. Hiervon wurden 7 Gran fein zerrieben und mit einer angemessenen Menge Salzsäure übergossen; es entstand ein gelindes Aufbrausen und eine unvollkommene bräunlich-rothe Auflösung, die aber grasgrün wurde, als ich sie erhitzte und zu einer steifen Masse eingulte. Als sie darauf mit Wasser aufgeweicht wurde, erschien sie sogleich wieder ungefärbt, trübte sich dann und ließ einen weißen gallertartigen Bodensatz fallen, welcher durch Filtriren getrennt, gewaschen, sammt dem Papier stark erhitzt und noch

[Folgendes ist aus ihr entlehnt: „Dieses schöne Mineral hat auf frischem Bruche jederzeit eine reine *berggrüne* (meist dunkle nur selten lichte ins gelbliche sich ziehende) Farbe, die aber durch das Anlaufen *gräulich* und endlich *eisen-schwarz* wird, daher man jederzeit auch diese Farben auf der Oberfläche sieht, und findet sich als Seltenheit, eingeschlossen von dem kieselartigen Roth-Manganerz, in breitgedrückten elliptischen Nieren oder in Trümmern von höchstens $\frac{1}{4}$ Zoll Stärke. Auf dem frischen Bruche ist es völlig matt, dicht und eben, und an der äußern Oberfläche glatt, eben und meist mit Manganglanz überzogen. Es springt theils würflich, theils unbestimmteckig, ist gewöhnlich zerklüftet, völlig undurchsichtig, hart und vom specif. Gewicht 3,207. Es ist nach dem Urtheil in der oben erwähnten Recension eine *neuentdeckte Gattung*, welche die volle Aufmerksamkeit der Oryktognosten verdient. G.]

warm gewogen wurde, und 1,12 Gran *Kieselerde* betrug. Die durchgelaufene Flüssigkeit war wasserhell. Ein Tropfen blaufaures Kali erzeugte darin einen rein weißen Niederschlag. Mit kohlenlaurem Ammoniak zerlegt, gab sie ein weißes nachher röthlich werdendes Präcipitat, welches gehörig abgelpührt 8,25 Gran wog, also 5,16 Gr. *Manganoxydul* anzeigte. — Dieses grüne Fossil enthält also in 100 Theilen:

Manganoxydul	73,71	Theile
Kieselerde	16	
Kohlensäure	7,5	*)
Verlust	2,79	**) <hr/>
	100	

Ganz übereinstimmende Resultate mit diesen, hat mir die Analyse eines Minerals aus denselben Geburtsorten gegeben, welches Hr. BC. Jätsche Braunmanganerz genannt hat. Und da ungeachtet der kleinen Menge des grünen Fossils, welches mir zur Analyse nur zu Gebot stand, die Untersuchung vollkommen gelang, so glaube ich durch diese große Uebereinstimmung, des Verhältnisses der Bestandtheile im

*) Dieses Verhältniß der Kohlen Säure ist als das in einigen andern Mangansilicaten gefundene höchste, hier nur analog angenommen. *D. M.*

**) Welcher Verlust indess etwas höher gerechnet werden mußte, vielleicht um $\frac{1}{80}$ des Oxyduls, wenn, wie ich annehmen darf, im kohlenlauren Manganoxydul das braune Oxyd enthalten ist. *D. M.*

grünen und dem folgenden braunen Manganerz *), (welches sich auch dem des blättrigen Roth-Manganerzes nähert), berechtigt zu seyn zu schliessen, daß das Grün-Manganerz durch Aufnahme mehrern Sauerstoffs im Muttergestein selbst zu Braun-Manganerz werden könne und wirklich geworden sey, zumal da beide mehrentheils ein gleiches Vorkommen haben **).

Braun - Manganerz.

Folgendes ist Hrn. BC. Jafche's Beschreibung dieses Minerals. Es hat eine röthlich- und nelkenbraune ins röthlich- und schwärzlich - graue sich ziehende Farbe; findet sich derb und eingeprengt; hat einen ebenen und unvollkommenen

*) Eine Uebereinstimmung, die um so genauer erscheint, als sich durch kohlensaures Natron in der von dem kohlen-sauren Mangan geschiedenen Flüssigkeit nach 24 Stunden noch ein unwägbarer Niederschlag absetzte. *D. M.*

**) Hr. BC. Jafche sagt am ang. Orte S. 11 a., nach einer von Hrn. Hofr. Trommsdorff vorgenommenen chemischen Untersuchung des Grünmanganerzes habe es zu Bestandtheilen in 100 Theilen 87,68 Th. Mangan und 12,32 Th. Sauerstoff, und sey es also das Suhoxyd des Mangan, welches die HH. John und Berzelius künstlich dargestellt haben.“ Dieses dürfte aber wohl dahin zu berichtigen seyn, daß Hr. Trommsdorff, der 16 Procent Kieselerde bei einer Analyse gewiß nicht übersehen haben würde, wohl nur vermuthet haben mag, was hier als Resultat einer Analyse angegeben wird.

Gilbert.

muschligen Bruch, der sich in das Unebene von feinem Korn verläuft. Es springt in unbestimmt-eckige, scharfkantige Bruchstücke. Es ist undurchsichtig und völlig matt, hart, schwer zersprengbar und nicht sonderlich schwer.

Fein zerrieben giebt das Braun-Manganerz ein Pulver von chocoladenbrauner Farbe. Durch Einwirkung von Salzsäure darauf erleiden 100 Gran einen Gewichtsverlust von 7,5 Gran.

Nachdem ich mich durch vorläufige Versuche von der Anwendbarkeit der Salzsäure bei dieser Analyse überzeugt hatte, löste ich 50 Gran des Braun-Manganerzes äußerst fein zerrieben, in einer hinreichenden Menge concentrirter Salzsäure liessend auf. Erst nach einer starken Verdichtung bekam die Flüssigkeit vollkommene Klarheit, trübte sich aber durch den Zusatz von Wasser und setzte ein weißes Pulver ab, welches sich von *Kieselerde* nicht unterschied und nach gehörigem Auswaschen und Trocknen genau 8 Gran wog.

Die salzsaure Auflösung war ungefärbt. Als ein geringer Theil derselben mit Ammoniak neutralisirt, und darauf mit Blausäure-Wasserstoffsaurem Kali versetzt wurde, zeigte sich eine sehr weiße Färbung, die nicht statt fand, wenn auch nur ein Tropfen einer sehr schwachen Eisen-Auflösung zugesetzt war, indeß dann ein deutlicher Stich in das Blaue erschien. Ich schlug nun mit kohlensaurem Ammoniak alles Mangan nieder, digerirte den noch

feuchten wohl ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelsäure, wodurch er sich bis auf eine nicht wägbare Menge Gyps auflöste *), und schlug ihn noch ein Mal nieder. Wohlgetrocknet wog nun der Niederschlag 60 Gran, und enthielt daher 37,50 Gran *Manganoxydul*. Diesem zu Folge bestehen 100 Gran des Braun-Manganerzes aus:

Manganoxydul	75	Theile
Kieselerde	16	
Kohlen Säure	7,5	
Kalkerde eine Spur		
Verlust	1,5	
	100	**)

*) Die Kalkerde kann durch eingemengten Braunkalk daren gekommen seyn. Bei Auflösung des kohlen sauren Mangans in Schwefelsäure sondern sich gemeiniglich Flocken von braunem Manganoxydul ab, welche erst nach angewandter Wärme verschwinden. *D. M.*

**) Hr. Jasche hat mir noch ein mattes gelbes Fossil mitgetheilt, welches nach seiner Angabe in dem rothen und grünen Kieselmangan eingewachsen vorkömmt, in Farbe das Mittel zwischen ocher- und erbsen-gelb hält, im Bruche dicht und eben ist, in das unvollkommen muschlige sich ziehend, unbestimmt eckige und ziemlich scharfkantige Bruchstücke bildet, völlig matt und undurchsichtig, in nicht sehr hohem Grade hart, wenig spröde, leicht zersprengbar und nicht sonderlich schwer ist. Ich habe von dem Muttergestein, mit welchem es verwachsen ist, zu wenig abtrennen können, um meine Analyse auf eine mir genügende Art zu vollenden. Das unfehlbare Pulver desselben ist hellröthlich. *D. M.*