

VII. *Ueber die chemische Zusammensetzung des Braunit's und Hausmannit's und die Isomorphie des Mangansuperoxyds mit der Kieselsäure;*
von Gustav Rose.

Arfvedson hat zuerst gezeigt, daß die braune Masse, welche man stets erhält, wenn man ein Oxyd des Mangans stark erhitzt, eine Verbindung von Manganoxyd mit Manganoxydul, in welchem der Sauerstoff des Oxyds dreimal so groß als der des Oxyduls, also eine Verbindung von 1 Atom Oxyd mit einem Atom Oxydul, Mn^2Mn , ist. Die Verbindung hat demnach eine ähnliche Zusammensetzung, wie die des Magneteisenerzes, der eine Verbindung von 1 Atom Eisenoxyd mit 1 Atom Eisenoxydul, Fe^2Fe , ist.

Bei dem Magneteisenerz ist diese Ansicht unzweifelhaft die richtige, denn man kann das Magneteisenerz wieder in seine Bestandtheile zerlegen, z. B. wenn man es in einer verschlossenen Flasche mit weniger Chlorwasserstoffsäure als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, wobei Eisenoxyd zurückbleibt, oder wenn man zu der vollständigen Auflösung in Chlorwasserstoffsäure kohlensauen Kalk hinzusetzt, wobei sich das Eisenoxyd niederschlägt; und außerdem kommen unter den Mineralien eine Menge Verbindungen vor, wie Spinell, Zeilanit, Gahnit, Chromeisenerz, die sämmtlich dieselbe Form wie das Magneteisenerz haben, und in welchen das Eisenoxydul durch Magnesia oder Zinkoxyd und das Eisenoxyd durch Thonerde oder Chromoxyd ersetzt ist. Bei dem braunen Manganoxyde kann man aber zweifelhaft seyn, ob seine Zusammensetzung nicht durch die Formel



zu bezeichnen sey, die dieselbe Atomenzahl von Mangan und Sauerstoff enthält, wonach aber jenes Oxyd als eine Verbindung von 1 Atom Mangansuperoxyd mit 2 Atomen

Manganoxydul zu betrachten wäre; und in der That stellte auch Berthier ¹⁾, als er 1823 bald nach Arfvedson Untersuchungen über das Mangan machte, diese Behauptung auf, indem er sie darauf gründete, daß durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure das braune Manganoxyd in die durch die Formel bezeichneten Bestandtheile zersetzt werde, und zwar in Manganoxydul, das sich in der Säure auflöst, und in Superoxyd, das ungelöst zurückbleibt, ebenso wie dieß auch bei der Mennige der Fall wäre, die durch Salpetersäure in Bleioxyd, das sich auflöst, und in Bleisuperoxyd, das zurückbleibt, zersetzt werde. Berzelius zeigte indessen ²⁾, daß dieser Umstand kein Grund zu jener Annahme seyn könne, da wenn auch das braune Oxyd durch concentrirte Salpetersäure die Zersetzung erleide, wie sie Berthier angiebt, dasselbe doch durch schwache Salpetersäure in die Bestandtheile, die Arfvedson angebe, in Manganoxydul, das sich auflöst, und in Manganoxyd, das zurückbleibt, zersetzt werde. Die Analogie mit dem Magneteisenerz rechtfertige die ältere Annahme.

Als später Haidinger und Turner ³⁾ ihre Untersuchungen über die in der Natur vorkommenden Manganerze anstellten, fanden sie zwei bis dahin gar nicht oder nur unvollkommen bekannte Mineralien, von denen das eine das Manganoxyd, das andere das Arfvedson'sche Oxydoxydul ist, und nannten das erstere Braunit, das andere Hausmannit. Haidinger fand aber auch, daß beide nicht die Form des in der Natur vorkommenden Eisenoxydes und Eisenoxyduls, also die eines Rhomboëders und des regulären Octaëders haben, sondern beide in Quadratoctaëdern krystallisiren, jedoch mit ganz verschiedenen Dimensionen, der Braunit in einem Quadratoctaëder das stumpfer, der Hausmannit in einem solchen, das spitzer als das reguläre Octaëder ist.

1) *Annales de Chimie et de Physique* T. XX, p. 186.

2) Vergl. dessen Jahresbericht Bd. 15, S. 249 der deutschen Uebersetzung.

3) *Pogg. Ann.* 1826. Bd. 7, S. 225 und 1828. Bd. 14, S. 197.

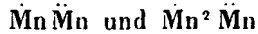
Diese ganz verschiedene Form der Eisen- und Mangan-oxyde ist sehr auffallend. Man kann sie durch Heteromorphie erklären, und hat sie auch meistens dadurch erklärt, indessen verhalten sich doch in allen übrigen Verbindungen Eisen und Mangan isomorph, das Oxydhydrat und die Schwefelverbindung beider Metalle haben eine gleiche Form, und in den Silicaten ersetzen so häufig die Oxyde des Eisens die des Mangans und umgekehrt. Dies veranlaßte nun Hermann ¹⁾ in Rücksicht auf den Hausmannit zu der Berthier'schen Ansicht über die Zusammensetzung des Oxydoxyduls zurückzukehren und ihn als eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Manganoxydul, Mn^2Mn , zu betrachten, und er nahm nun aus gleichem Grunde auch an, daß der Braunit nicht Manganoxyd Mn , sondern ebenfalls eine Verbindung des Superoxyds, und zwar $MnMn$ sey.

Es war aber noch ein anderer Umstand, der ihn hierzu bewog, nämlich der, daß nach der Turner'schen Analyse sowohl der Braunit von Elgersburg als auch der Hausmannit von Ihlefeld etwas Baryt enthalten, und zwar der erstere 2,62, der andere 0,11 Proc., ein Gehalt, der bei dem Hausmannit auch später von Rammelsberg ²⁾ bestätigt ist. Dieser Gehalt kann nicht von eingemengter Gangart, die aus Schwefelspath besteht, herrühren, denn sonst müßte der Baryt als schwefelsaurer Baryt enthalten seyn; er ist bei der Annahme, daß der Braunit Manganoxyd sey, gar nicht oder nur schwierig zu erklären, da ein Sesquioxyd des Baryts nicht bekannt ist; er ist aber leicht zu deuten, sowie man annimmt, daß der Braunit sowohl als der Hausmannit Verbindungen von Mangansuperoxyd mit Manganoxydul sind, da von letztern eine kleine Menge von dem atomistisch gleich zusammengesetzten Baryt leicht ersetzt seyn kann. Diese Gründe scheinen auch mir entscheidend

1) Journal f. pr. Chem. 1848. Bd. 43, S. 50.

2) Vergl. dessen Mineralchemie S. 178. Rammelsberg giebt hier 0,15 Proc. Baryt an.

zu seyn und für die Ansicht zu sprechen, daß der Braunit und Hausmannit Verbindungen des Superoxyds des Mangans sind, und ihre Zusammensetzung durch die Formeln



zu bezeichnen ist.

Das Superoxyd des Mangans verbindet sich allerdings nur schwierig mit den Basen, aber solche Verbindungen sind doch schon dargestellt. So zeigte Mitscherlich ¹⁾ daß wenn man mangansaures Kali in Wasser löst, sich dasselbe zerlegt in übermangansaures Kali, das sich auflöst und in einen braunen krystallinischen Niederschlag, welcher eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Kali ist. Auch enthält nach Rammelsberg ²⁾ der Psilomelan eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Manganoxydul und Baryt oder Kali. Natürlich bezieht sich die Aenderung in der Formel nur auf den natürlich vorkommenden Braunit, es versteht sich von selbst, daß es außerdem noch ein Manganoxyd $\ddot{\text{Mn}}$ giebt, das aber ganz andere Eigenschaften als der Braunit, ein anderes specifisches Gewicht, und wenn es krystallisirt vorkommt oder dargestellt werden wird, eine andere Krystallform, und da es die Thonerde und das Eisenoxyd ersetzt (z. B. in dem Mangan-Epidot, Mangan-Alaun etc.) wahrscheinlich die des Eisenglanzes haben wird.

Vergleicht man die verschiedenen Analysen des Braunits und Hausmannits, so sieht man, daß Baryt nur in den Abänderungen von Ihlefeld und Elgersburg, die sich auf Gängen in Porphyr mit Schwerspath finden, enthalten ist. Der Braunit von St. Marcel in Piemont, der auf einem Quarzlager mit Mangan-Epidot vorkommt, enthält keinen Baryt, aber dagegen Kieselsäure, die sich nach Turner zwar auch in dem Hausmannite vom Harz, aber doch nur in der geringen Menge von 0,337 Proc. findet. In dem

1) Pogg. Ann. 1832, Bd. 25, S. 293.

2) Dessen Mineralchemie S. 182.

Braunite von St. Marcel ist sie dagegen in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten, denn Damour ¹⁾ fand in zwei krystallisirten Abänderungen 10,24 und 7,71 Proc., und in zwei derben Abänderungen 10,24 und 9,70 Proc. Kieselsäure ²⁾. Dergleichen derbe Abänderungen hatten schon vor Damour, Berzelius ³⁾ und Ewreïnoff ⁴⁾ untersucht und ähnliche Resultate, 15,17 und 10,16 Proc. Kieselsäure erhalten. Auch in dem Braunite anderer Fundorte hat sich dieselbe gefunden. So geben Tonsäger in dem von Botnedalen in Tellemarken 6,22, und Berthier und Schweizer in dem doch wahrscheinlich hierher gehörenden Manganerz von Tinzen in Graubünden 15,3 und 15,5 Proc. an ⁵⁾. In heißer Chlorwasserstoffsäure löst sich der Braunit von St. Marcel vollständig, und die Auflösung gelatinirt beim Erkalten; die Kieselsäure kann also eingemengtem Quarze nicht zugeschrieben werden, welcher aufser ihr auch in den von Damour analysirten derben Abänderungen noch enthalten war; sie muß an eine Basis gebunden seyn. Berzelius betrachtete den Braunit von St. Marcel als basisch kieselsaures Manganoxyd, ohne sich über das Verhältniß der Kieselsäure zur Basis bestimmt zu äußern, da die von ihm abgeschiedene Kieselsäure etwas thonerdehaltig war. Da nun später Haidinger gefunden hatte, daß der Braunit von Elgersburg und das Manganerz von St. Marcel dieselbe Krystallform haben, was DeCloizeaux darauf vollkommen bestätigte ⁶⁾, so nahm Damour bei seiner Analyse des Manganerzes von St. Marcel an, daß es ein Braunit sey, in welchen ein kieselsaures Manganoxydul, bei dem der Sauerstoff der Säure gleich dem Sauerstoff der Basis, eingemengt ist ⁷⁾. Man kann nun wohl

1) *Annales des mines* 1842, ser. 4, t. 1, p. 405.

2) Nach Abzug von 1,98 und 1,83 Proc. eingemengten Quarzes.

3) *Nouveau système de Mineralogie*, Paris 1819.

4) *Pogg. Ann.* 1840, Bd. 49, S. 208.

5) *Rammelsberg's Mineralchemie* S. 129 und 461.

6) *Annales des mines* 1842, ser. 4, t. 1, p. 421.

7) *A. a. O.* S. 407.

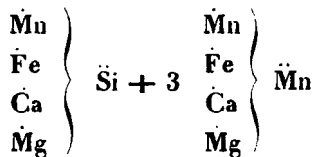
mit Sicherheit annehmen, daß es nicht ein basisches Silicat ist, was in dem Braunit von St. Marcel enthalten ist, sondern ein neutrales, MnSi , und daß dieses mit dem Braunit nicht gemengt, sondern als eine isomorphe Verbindung mit ihm verbunden ist. Denn ist der Braunit eine Verbindung von Mangansuperoxyd, so kann dieses sehr gut durch Kieselsäure ersetzt seyn, da in dieser wie in dem Superoxyd auf 1 Atom Basis 2 Atome Sauerstoff angenommen werden. Berechnet man in diesem Sinne die Analyse des Braunits von St. Marcel von Damour, die ergeben hat:

Sauerstoff	7,20
Manganoxydul	68,63
Eisenoxyd	14,49
Kieselsäure	10,24
Kalk	1,14
Magnesia	0,26
	<hr/> 98,96

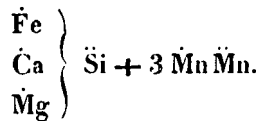
und nimmt man an, daß statt des Eisenoxyds Eisenoxydul enthalten ist, so erhält man:

		Sauerstoff	
Manganoxydul	34,16	7,68	} 10,40
Eisenoxydul	10,34	2,30	
Kalk	1,14	0,32	
Magnesia	0,26	0,10	
Mangansuperoxyd	42,22	15,50	} 20,81
Kieselsäure	10,24	5,31	
	<hr/> 98,36		

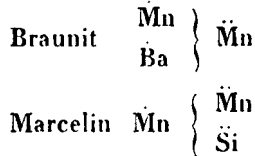
Da der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem des Mangansuperoxyds fast genau wie 1 : 3 ist, so kann man die Formel dieses Braunits bezeichnen mit



oder da die Kieselsäure fast genau die neben dem Manganoxydul vorkommenden Basen sättigt, mit



Da sich der Braunit von St. Marcel durch den bedeutenden Kieselsäuregehalt von dem vom Thüringerwald unterscheidet, so würde er neben diesem eine besondere Species in einer und derselben Gattung bilden, und mit dem Namen *Marcelin* zu bezeichnen seyn, den ihn schon Beudant gegeben hat, in der Meinung, daß er ein Manganoxysilicat sey ¹⁾. Die Formeln für die beiden Species wären also mit Hinweglassung der Basen, die in dem Marcelin nur in geringer Menge enthalten sind:



Wie in der chemischen Zusammensetzung, so unterscheiden sich die beiden Species auch in andern Eigenschaften, namentlich im specifischen Gewicht, das bei dem Marcelin geringer ist: beim Braunit von Elgersburg nach Haidinger nämlich 4,818, bei dem Marcelin von St. Marcel nach Damour und Descloizeaux 4,752. Letzterer fand auch in den Winkeln der Krystalle beider Species kleine Unterschiede, die indessen nicht sehr sicher sind, da die Krystalle des Braunits nicht so glattflächig vorkommen, wie die des Marcelin, und ihre Winkel daher mit großer Genauigkeit nicht bestimmt werden können.

Der Braunit und Marcelin sind interessant, da sie unter den Mineralien die ersten bekannten doppelt binären Verbindungen sind, in welchen die Kieselsäure sich mit einer andern Säure austauscht. In dem Titanit ist neben der Kieselsäure wohl auch noch eine andere ihr isomorphe Säure, die Titansäure, enthalten, doch zeigt sich hier dieses Verhältniß nicht so bestimmt, da beide Säuren nach den

1) Breithaupt hatte derbe Abänderungen des Marcelin Heteroklin genannt (Pogg. Ann. 1840, Bd. 49, S. 205), Namen und Unterschied vom Marcelin später aber wieder fallen lassen.

vorhandenen Analysen hier immer in einem bestimmten Verhältniß verbunden sind.

Die Isomorphie des Mangansuperoxyds mit der Kieselsäure vervollständigt nun die bekannten Isomorphien der verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, wie sie Mitscherlich in seiner Abhandlung über die Uebermangansäure angeführt hat¹⁾. Von den fünf Oxydationsstufen des Mangans ist isomorph:

das *Oxydul* Mn mit der Kalkerde, der Magnesia, dem Eisenoxydul, Kupferoxyd etc.,

das *Oxyd* Mn mit der Thonerde, dem Eisenoxyd und Chromoxyd,

die *Mangansäure* Mn mit der Schwefelsäure, Selensäure, Chromsäure,

die *Uebermangansäure* Mn mit der Ueberchlorsäure.

Die dritte Oxydationsstufe das *Superoxyd* Mn, deren Isomorphie allein noch unbekannt war, ist nun nach Obigem mit der Kieselsäure isomorph. Da nun, wie gezeigt ist, das Superoxyd des Mangans sich mit den Basen verbindet, so möchte es daher auch zweckmäßiger als mit Superoxyd mit dem Namen *manganichter Säure* zu bezeichnen seyn.—

Die Veranlassung zu den vorstehenden Bemerkungen gab ein neues Vorkommen des Hausmannits von Philippstadt in Wermland in Schweden, das Hr. Dr. Krantz dem Berliner mineralogischen Museum zugesandt hatte. Der Hausmannit kommt hier auf einem Lager von körnigem Kalkstein vor, also auf einer neuen Lagerstätte, und in einem Lande, in welchem er bisher noch nicht gefunden war. In dem übersandten Stücken findet er sich in kleinen Krystallen, die in großer Menge in dem körnigen Kalkstein eingewachsen sind. Die Krystalle haben aber glatte und glänzende Flächen, und lassen sich daher, ungeachtet ihrer Kleinheit, gut bestimmen. Die Stücke waren Hrn. Krantz durch Hrn. Igelström in Philippstadt, dem Entdecker des Hausmannits dieses Fundorts, zugesandt.

1) Pogg. Ann. 1832, Bd. 25, S. 302.