

**Zeitschrift:** Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern  
**Band:** - (1857)  
**Heft:** 394-396

**Artikel:** Über Darstellung und Eigenschaften des Mangans  
**Autor:** Brunner, C.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-318654>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 17.11.2024

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

**C. Brunner, über Darstellung und Eigenschaften des Mangans.**

Vorgetragen den 14. März.

Da die Erfahrung gelehrt hatte, dass das Aluminium aus seiner Fluorverbindung mit der grössten Leichtigkeit durch Natrium reduziert werden kann, so lag der Gedanke nicht sehr ferne, die nämliche Reduktionsmethode auf andere schwer darstellbare Metalle anzuwenden. Dieselbe schien besonders in solchen Fällen einige Vortheile darzubieten, wo die Kohle, die man gewöhnlich als Reduktionsmittel anwendet, nachtheilig ist. Dieser Nachtheil kann von zweierlei Art sein. Entweder verhindert nämlich ein geringer Ueberschuss derselben das Zusammenschmelzen des bereits reduzierten Metalles, oder dieses kann sich mit dem Kohlenstoff verbinden und ähnlich, wie bei dem Gusseisen, statt des reinen Metalls als Kohlenmetall erhalten werden. Dieser letztere Umstand scheint namentlich bei der gewöhnlichen Reduktionsmethode des Mangans einzutreten.

Einige Versuche, das Mangan auf dem eben ange deuteten Wege darzustellen, führten zu so befriedigenden Resultaten, dass ich die Mittheilung derselben für der Veröffentlichung werth erachten darf.

Um das angewandte Verfahren in eine klare Uebersicht zu bringen, sei es mir erlaubt, die ganze Folge der Operationen, von dem Rohstoffe ausgehend, zu beschreiben.

Als Rohstoff, von welchem man, wie bei allen Manganpräparaten, auszugehen hat, dient der Braunstein.

Es handelt sich zunächst darum, aus diesem Material ein auflösliches Manganoxydulsalz zu bereiten aus, wel-

chem das zur Reduktion zu verwendende Fluormangan dargestellt werden kann.

Zur Bereitung des schwefelsauren Manganoxyduls besitzen wir mehrere Vorschriften. Die meisten gehen darauf hinaus, den Braunstein im rohen oder im geglühten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure zu behandeln, aus der eingedickten Masse das Salz mit Wasser auszuziehen und durch wiederholte Krystallisation zu reinigen.

Viel leichter geschieht die Bereitung auf folgende Art:

100 Theile fein gepulverter Braunstein werden mit 40 Schwefel und 10 Holzkohlenpulver in einem irdenen Tiegel etwa 2 Stunden mässig geglüht. Die erkaltete Masse, die sich leicht aus dem Tiegel herausnehmen lässt, wird zerrieben und mit etwas verdünnter Schwefelsäure bei gelinder Wärme so lange behandelt, als eine neu hinzu gegossene Menge von Schwefelsäure die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas veranlasst. Alsdann wird die breiartige Masse mit Wasser ausgezogen und zum Filtriren auf eine ausgespannte Leinwand gebracht, der Rückstand (Kohle nebst Kieselerde) mit etwas Wasser nachgewaschen. Die so erhaltene Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft und dabei zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure oder chlorsaures Kali zugesetzt. Die erhaltene gelbe Salzmasse wird in einem Tiegel leicht geglüht, wodurch das meiste darin enthaltene Eisen in basisches Oxidsalz verwandelt wird, welches beim nachherigen Auflösen in Wasser nebst einem noch vorhandenen Antheil von Kieselerde zurückbleibt. Die nunmehr erhaltene Lösung setzt beim Abdampfen noch einen geringen Antheil Eisenoxyd ab, welches durch das Filter abgetrennt wird. Da jedoch immer noch eine ge-

ringe Menge Eisen in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, so wird diese in einer Flasche mit etwas gepulvertem kohlensaurem Kalk, am besten carrarischem Marmor, unter öfterm Aufschütteln einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, so lange nämlich, bis eine kleine abfiltrirte Probe mit Cyaneisenkalium einen rein weissen Niederschlag hervorbringt. Ist dieser Punkt erreicht, so wird die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt und durch Abdampfen in gelinder Wärme zur Krystallisation gebracht. Da sie nun nebst dem schwefelsauren Manganoxydul nur noch schwefelsauren Kalk enthält, dieser sich aber bei einiger Concentration grösstentheils abscheidet, so kann er durch Filtriren beinahe gänzlich beseitigt werden. Die sehr geringe Menge dieser Verunreinigung hat auf die ferneren Operationen keinen nachtheiligen Einfluss. Wollte man jedoch zu andern Zwecken ein ganz reines Salz bereiten, so könnte dieses durch Niederschlagen des Mangans mit Hydrothionammoniak geschehen, welcher Niederschlag wieder in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst würde\*).

Wird nach dieser Weise verfahren, so wird man so ziemlich den ganzen Mangangehalt des Braunsteins als schwefelsaures Salz gewinnen. In dem mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogenen Rückstand findet sich eine oft nicht ganz unmerkliche Menge von Kobalt, welcher mit concentrirter Salzsäure ausgezogen und auf bekannte Art in beliebigen Verbindungen dargestellt werden kann\*\*).

---

\*) Die Anwendung von kohlensaurem Baryt statt des Kalks würde nicht zum Ziele führen, da bereits in dem Braunstein Kalk enthalten sein kann, welcher hiedurch nicht beseitigt würde.

\*\*\*) Dieses Vorkommen von Kobalt (und Nickel) wurde schon von Völker (Ann. der Chem. u. Pharm. LIX, 27) und Gregory (ebendas. LXIII, 277) beobachtet.

Aus dem auf solche Weise erhaltenen schwefelsauren Manganoxydul wird nun durch Kochen der Lösung mit kohlsaurem Natron, das in leichtem Ueberschuss zugesetzt wird, kohlsaures Manganoxydul erhalten, welches vollständig ausgewaschen wird \*).

Um nun aus diesem Salze das Fluormangan darzustellen, bereitet man verdünnte Fluorwasserstoffsäure, indem man auf bekannte Art Flussspath in einer Platin- oder Blei-Retorte mit concentrirter Schwefelsäure behandelt und die Dämpfe in eine etwas geräumige Platinschaale, die kaltes Wasser enthält, leitet. In diese verdünnte Säure trägt man so lange von dem noch feuchten kohlsauren Manganniederschlage ein, als ein Aufbrausen stattfindet, erwärmt hierauf unter Umrühren die Lösung, bis die Kohlensäure ausgetrieben ist. Sollte die Flüssigkeit dabei ihre saure Reaktion verlieren, so wäre dieses eine Anzeige, dass ein Ueberschuss von kohlsaurem Manganoxydul angewandt worden. Man müsste alsdann in die wieder kalt gewordene Flüssigkeit noch etwas fluorwasserstoffsäure Dämpfe eintreten lassen und dabei den Punkt erreichen, da nach dem Austreiben der Kohlensäure noch saure Reaktion vorhanden ist. Das kohlsaure Manganoxydul verändert dabei in etwas seine Farbe und geht aus dem anfänglichen Bräunlichweiss in ein reines etwas in's Rosenrothe spielendes Weiss über. Dieses ist nun das Fluormangan. Man giesst nun die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, die nur eine unbedeutende Menge des Salzes

---

\*) Dieses Auswaschen muss sehr vollständig geschehen, indem die geringste Menge von schwefelsauren Salzen, die im Niederschlage zurückbliebe, bei der nachherigen Reduktion dem Metall einen Gehalt von Schwefel ertheilen würde, wodurch seine Eigenschaften merklich verändert werden.

aufgelöst enthält, so gut als es angeht ab und trocknet das Uebrige durch Abdampfen vollkommen aus.

Die Reduktion des Metalles aus dem Fluormangan durch Natrium geschieht auf ähnliche Art, wie diejenige des Aluminiums. Man schichtet das vollkommen trockene \*) Mangansalz in kleinen Antheilen mit dünn ausgeplatteten Stücken von Natrium, wobei man auf 2 Theile Mangansalz ungefähr 1 Theil Natrium nimmt. Das so geschichtete Gemenge wird mit einem Pistill in den Tiegel (ein gewöhnlicher hessischer Tiegel ist ganz passend) fest eingedrückt, so dass dieser etwa zur Hälfte angefüllt wird. Oben auf dieses Gemenge bringt man eine etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll dicke Lage geschmolzenes und zerriebenes Kochsalz oder auch Chlorkalium und endlich wird dieses mit einer Lage erbsengrosser Stücke Flussspath oder Kochsalz bedeckt. Diese letztern haben den Zweck, das sonst bei der Reduktion leicht erfolgende Herauswerfen der Masse zu verhindern.

So beschickt wird nun der Tiegel dem Feuer übergeben. Ehe er zum Glühen kommt, gewöhnlich schon einige Minuten nach dem Einsetzen, erfolgt auf einmal die Reduktion, die sich durch ein heftiges Zischen und Erscheinen einer gelben Flamme kund gibt. Jetzt wird das Feuer verstärkt und mit Anwendung eines Gebläses der Tiegel zum anfangenden Weissglühen gebracht. Eine eine Viertelstunde andauernde Erhitzung ist dabei hin-

---

\*) Das vollkommene Austrocknen des Fluormangans ist unerlässlich. Es geschieht am besten bei  $100^{\circ}$  C. im Luftzuge und wird so lange fortgesetzt, als eine Gewichtsabnahme stattfindet. — Viel stärkere Erhitzung des Salzes ist nicht zweckmässig, indem es etwas Fluor abgibt und sich zugleich oxydirt.

reichend. Hierauf lässt man durch Verschliessen des Ofens den Apparat ruhig erkalten\*).

Beim Zerschlagen des Tiegels findet sich nun in demselben eine weissliche Salzschlacke, die nach unten zu mehr grünlich oder grau erscheint, und ganz unten auf dem Boden des Tiegels liegt das in einen runden Klumpen vollkommen zusammengeschmolzene reduzierte Metall.

Es geschieht mitunter, wenn die Hitze unzureichend war, dass statt dieses einzelnen Kornes das Mangan in mehreren kleinern Stücken in dem untern Theile der Salzmasse zertheilt gefunden wird. Es ist jedoch leicht, solche kleinere Körner, die man sich von mehreren Operationen zusammen sammelt, durch nochmaliges Schmelzen zu vereinigen.

Zu diesem Ende werden die Körner in dem Stahlmörser zu Pulver zerstoßen und dieses mit etwa dem doppelten Volumen Chlorkalium oder auch Kochsalz\*\*) vermischt und in einem kleinen Tiegel noch einmal zum Weissglühen gebracht.

Auf die nämliche Art können überhaupt aus kleinern Körnern Massen von beliebiger Grösse dargestellt werden, wobei ein sehr geringer Verlust stattfindet.

Die Ausbeute an reinem Metall ist etwas verschieden. Das angewandte Fluormangan wurde durch die

---

\*) Es scheint nicht zweckmässig zu sein, den Tiegel, bevor er kalt geworden, aus dem Feuer zu nehmen. Ich glaube bemerkt zu haben, dass das reduzierte Metall bei schneller Abkühlung merklich spröde erhalten wird, so dass es bei der nachherigen Bearbeitung sehr leicht zerbricht.

\*\*) Die Anwendung von Borax als Flussmittel ist ganz unzweckmässig. Ich habe einige schöne Stücke Metall dadurch gänzlich verdorben. Es wurde blasig und verlor allen Glanz.

Analyse mehrerer Proben als  $\text{MnF}_2$  bestimmt. Der theoretischen Berechnung zufolge sollten also 49,9 Natrium 100 des Salzes zu zersetzen vermögen und 59,4 Mangan nebst 90,4  $\text{NaF}_2$  liefern. Ich erhielt bei Anwendung von 40–60 Grammen Fluormangans selten mehr als die Hälfte des nach dieser Berechnung zu erwartenden Produkts. Der Umstand, dass durch die bei der Reduktion stattfindende heftige Erhitzung der Mischung ein Antheil Natrium verdampft, scheint die Ursache dieses Verlustes zu sein. Versuche, bei denen man das Fluormangan mit Kochsalz gemengt anwandte, um die Heftigkeit der Wirkung zu vermindern, gaben keine bessern Resultate. Viel scheint auf die richtige Mengung der Materialien anzukommen.

Das auf die angegebene Methode dargestellte Mangan besitzt Eigenschaften, welche von denen, die man diesem Metalle bisher zuschrieb, wesentlich abweichen.

Die Farbe des Metalles ist diejenige gewisser hellerer Sorten von Gusseisen. Es ist sehr hart, so dass es von einer Stahlfeile nicht merklich angegriffen wird. Im Gegentheil, Glas und Stahl wird von eckigen Stücken des Metalles leicht geritzt. Dieser Härte wegen ist es einer ausgezeichneten Politur fähig und wird hierin von keinem Metalle, selbst nicht vom Stahl, übertroffen \*). Dieser Glanz scheint unter gewöhnlichen Umständen sehr dauerhaft zu sein. Ich habe polirte Proben seit 6 Wochen in der Atmosphäre des Laboratoriums liegen, die vollkommen unverändert geblieben sind. Es ist sehr spröde, zerbricht unter dem Hammer und lässt sich im Stahl-

---

\*) Das Schleifen des Mangans geschieht am besten mit Smirgel und Wasser auf einem harten Sandstein, das Poliren auf lithographischem Kalkstein mit englischem Roth oder Wienerkalk mit Wasser.



mörser zu Pulver stossen. Das spezifische Gewicht verschiedener Proben schwankte zwischen 7,138 und 7,206. Vom Magnet wird es, selbst in Pulverform, nicht angezogen. Beim Erhitzen an der Luft läuft es mit ähnlichen Farben an, wie der Stahl, bei fortgesetzter Wirkung bedeckt es sich mit einem braunen, pulverförmigen Oxyd.

Vom Wasser wird das Mangan bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam angegriffen. Doch verliert es bei längerer Berührung mit demselben seinen Glanz und bedeckt sich nach mehreren Tagen mit einem Hauche von Oxyd. Kochendes Wasser zeigt diese Einwirkung schneller. Nach einer halben Stunde ist das Metall bräunlich angelaufen und das Wasser von etwas aufgeschlämmtem Oxyd schmutzig getrübt. Eine Entwicklung von Wasserstoffgas kann dabei kaum bemerkt werden.

Von den Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure zeigt bei gewöhnlicher Temperatur wenig Einwirkung. Das sich in geringer Menge entwickelnde Gas ist Wasserstoffgas. Es scheint also nur das Wasser zersetzt zu werden. Beim Erwärmen entwickelt sich schweflichtsaures Gas und das Metall löst sich leicht auf. Verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure lösen es schnell auf.

Es ist mir nicht unwahrscheinlich, dass einige Eigenschaften des Mangans zu einer technischen Benutzung dieses Metalles Veranlassung geben könnten. Seiner bedeutenden Härte wegen kann es sehr gut statt des Diamanten zum Schneiden von Glas, ja selbst von Stahl dienen. Seine Polirfähigkeit dürfte wohl vielleicht eine Anwendung bei optischen Instrumenten, wie z. B. Teleskopspiegeln, finden. Da es nicht geschmiedet, noch gewalzt werden kann, so müsste es gegossen und hierauf geschliffen werden. Endlich dürfte es vielleicht in einigen

Legierungen Anwendung finden. Es ist bekannt, dass in allem Stahl kleine Mengen Mangan gefunden werden. Ob durch solche Zusätze vielleicht günstige Resultate erzielt werden möchten, kann nur die Erfahrung lehren.

---

### Nachschrift.

Eine Abänderung des oben beschriebenen Verfahrens zur Darstellung des Mangans, nach welcher die Bereitung von Flusssäure umgangen wird, dürfte sich für gewisse Fälle, vorzüglich zu technischem Gebrauche eignen.

Man stellt nämlich statt des schwefelsauren Salzes auf ähnliche Weise das Chlorür dar. Dieses wird zur Trockne verdampft und mit seinem gleichen Gewicht oder etwas mehr fein geriebenen Flusspaths geschmolzen. Die Masse fließt ziemlich dünn und lässt sich wie Chlorcalcium ausgießen. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer hellfleischrothen Salzmasse. Man könnte darüber streiten, ob diese Manganchlorür und Flusspath oder Chlorcalcium und Fluormangan sei. Jedenfalls zieht Wasser daraus Chlorcalcium aus.

Das so erhaltene Salz kann zerstoßen und direkt, wie oben angegeben ist, durch Natrium reduziert werden.

Das auf diese Art bereitete Mangan dürfte jedoch gewöhnlich Spuren von Eisen enthalten, von dem Flusspath herrührend, welches bei dem aus Fluormangan reduzierten vermieden werden kann.

---