

Zur Darstellung der Bernsteinsäure ist es nicht nöthig, das in der Retorte nach der Abdestillation des Alkohols bleibende, in der Wärme flüssige, in der Kälte krystallinisch erstarrende, braun gefärbte Elaylcyanür zu destilliren und es so zu reinigen; es kann sogleich in Wasser gelöst und mit Kalilauge gekocht werden. Die dann erhaltene Bernsteinsäure ist braun gefärbt, kann aber leicht durch Kochen mit Chlorwasser weiß erhalten werden. Die Ausbeute scheint die berechnete zu sein. Es ist wohl denkbar, daß man dereinst sich dieses Verfahrens zur Darstellung der Bernsteinsäure im Großen bedienen wird.

Laboratorium in Göttingen, August 1861.

---

## Ueber krystallisirte wolframsaure Salze, insbesondere über künstlichen Wolfram;

von *A. Geuther* und *E. Forsberg*.

---

Durch Zusammenschmelzen von wolframsaurem Natron mit einem Ueberschuß von Chlorcalcium oder Chlorblei kann man, wie die von Manrofs\*) unter Wöhler's Leitung angestellten Versuche gezeigt haben, die wolframsauren Salze dieser Basen ganz in der Form krystallisirt erhalten, die sie bei ihrem natürlichen Vorkommen als Scheelit und Scheelbleierz besitzen. Zur Darstellung anderer wolframsaurer Salze im krystallisirten Zustande haben wir uns im Allgemeinen derselben Methode bedient, dabei jedoch gefunden,

---

\*) Diese Annalen LXXXI, 243 und LXXXII, 356.

dafs zur Erzeugung gröfserer Krystalle ein Zusatz von Kochsalz nothwendig ist, welcher, indem derselbe die sich umsetzenden Salze verdünnt, jene günstige Wirkung äufserst. Aufser der *Baryt*-, *Magnesia*-, *Zink*- und *Cadmiumoxyd*verbindung haben wir die *Mangan*- und *Eisenoxydul*verbindungen, sowie *gemischte Salze* dieser beiden letzteren, welche, wie bekannt, in der Natur als „Wolfram“ krystallisirt vorkommen, dargestellt. Bei Anwendung veränderlicher Mengen von *Mangan*- und *Eisenchlorür* gelingt es leicht, die verschiedenen *natürlichen Wolframarten* meist in *sehr schönen grossen Krystallen* zu erhalten. Da die *Mangan*- und *Eisenmenge* in ihnen stets einem bestimmten einfachen, stöchiometrischen Verhältnifs entspricht, so sind diese gemischten Salze als wahre Doppelsalze zu betrachten.

In Bezug auf die Krystallgestalt hat sich ergeben, dafs das *Baryt*-, *Magnesia*-, *Zinkoxyd*- und wahrscheinlich auch das *Cadmiumoxydsalz* dem *Kalk*- und *Bleisalz* isomorph sind, also *dimetrisch* krystallisiren, das *Mangan*- und *Eisensalz* aber, sowie die Doppelsalze der letzteren, völlig die Form des natürlichen Wolframs besitzen, also *orthorhombisch* krystallisirt erscheinen.

Zur Darstellung der im Folgenden beschriebenen krystallisirten Verbindungen wurden die betreffenden Salzmengen in einem bedeckten Porcellantiegel, der in einem mit *Magnesia* halb gefüllten hessischen Tiegel stand, im Windofen zusammengeschmolzen und darin langsam erkalten gelassen; nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser bleiben die Krystalle zurück. Zur Analyse wurden dieselben je nach Bedürfnifs mit concentrirter Salpetersäure oder Königswasser in der Hitze aufgeschlossen, die Lösung der Basen abfiltrirt, die Wolframsäure in Ammoniak gelöst und wenn hierbei ein unlöslicher Rückstand blieb derselbe durch erneute Behandlung mit Säure völlig zersetzt. Das Eisen wurde vom Mangan

durch essigsaures Natron getrennt, die Wolframsäure nach dem Glühen des Ammoniaksalzes gewogen.

1. *Wolframsaurer Baryt* :  $\text{BaO}$ ,  $\text{WoO}^3$ .

Angewandt wurden : 2 Thl. wolframsaures Natron, 7 Thl. Chlorbaryum und 4 Thl. Kochsalz.

Farblose grofse Octaëder, ganz vom Aussehen des Kalksalzes, durch kochende concentrirte Salpetersäure aufschliefsbar.

0,332 Grm. Substanz lieferten 0,197 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,1294 Grm. Baryt und 0,1965 Grm. Wolframsäure.

	Berechnet	Gefunden
$\text{BaO}$	39,8	39,0
$\text{WoO}^3$	60,2	59,2.

2. *Wolframsaure Magnesia* :  $\text{MgO}$ ,  $\text{WoO}^3$ .

Angewandt : 1 Thl. wolframsaures Natron, 2 Thl. Chlor-magnesium und 2 Thl. Kochsalz.

Grofse, bis 4<sup>mm</sup> lange farblose octaëdrische und säulenförmige Krystalle, durch concentrirte Salpetersäure allmählig in der Hitze zersetzbar.

0,503 Grm. Substanz lieferten 0,202 Grm.  $2\text{MgO}$ ,  $\text{PO}^5 = 0,07279$  Grm.  $\text{MgO}$ .

	Berechnet	Gefunden
$\text{MgO}$	14,7	14,5
$\text{WoO}^3$	85,3	—

3. *Wolframsaures Zinkoxyd*.

Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron, 2 Thl. Chlorzink und 2 Thl. Kochsalz erhalten. Farblose quadratische Säulen mit Octaëderflächen.

4. *Wolframsaures Cadmiumoxyd*.

Durch Zusammenschmelzen von 4 Thl. wolframsaurem Natron, 11 Thl. Chlorcadmium und 16 Thl. Kochsalz erhalten. Farblose, wenig gut ausgebildete, zerfressen aussehende Krystalle.

### 5. Wolframsaures Manganoxydul : $\text{MnO}$ , $\text{WoO}^3$ .

Angewandt wurden : 1 Thl. wolframsaures Natron, 2 Thl. Chlormangan und 2 Thl. Kochsalz.

Schöne hellgranatbraune, bis 2<sup>mm</sup> lange, dicke, stark glänzende Krystalle des orthorhombischen Systems.

Außerdem finden sich noch gelbe nadelförmige Krystalle vorzüglich in der Kochsalzmasse, während die erst erwähnten den Boden des Tiegels bedecken. Dieselben besitzen, ebenso wie die durch Zusammenschmelzen von 5 Thl. wolframsauren Natrons mit 1 Thl. Chlormangan (also einer zur gegenseitigen Zersetzung genau ausreichenden Salzmenge) und 16 Thl. Kochsalz entstehenden schmutzig-gelbgrün aussehenden Nadeln, die Zusammensetzung der ersten.

- a. dicke braune Krystalle : 0,240 Grm. Substanz lieferten 0,059 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0549$  Grm.  $\text{MnO}$  und 0,183 Grm.  $\text{WoO}^3$ .
- b. gelbe Krystalle : 0,192 Grm. Substanz lieferten 0,047 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0438$  Grm.  $\text{MnO}$  und 0,149 Grm.  $\text{WoO}^3$ .
- c. grüne Krystalle : 0,3885 Grm. Substanz lieferten 0,094 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0874$  Grm.  $\text{MnO}$ .

	Berechnet	Gefunden		
		a.	b.	c.
MnO	23,5	22,9	22,9	22,5
WoO <sup>3</sup>	76,5	76,2	77,0	—

Das Pulver der braunen Krystalle ist *dunkelcanariengelb*, das spec. Gew. derselben 6,7.

### 6. Wolframsaures Eisenoxydul : $\text{FeO}$ , $\text{WoO}^3$ .

Angewandt : 1 Thl. wolframsaures Natron, 2 Thl. Eisenchlorür \*) und 2 Thl. Kochsalz.

---

\*) Dasselbe kann man leicht in größerer Menge rein erhalten, wenn man eine neutrale Eisenchlortlösung über freiem Feuer in einer Porcellanschale möglichst rasch zur Trockene einkocht, die erhaltene etwas oxydirte Masse mit dem gleichen Volumen Salmiak zusammenreibt und damit Kochfläschchen von etwa 5 Unzen

Dunkelschwarze bis 3<sup>mm</sup> lange und dicke, undurchsichtige, stark glänzende unmagnetische Krystalle von der Form des natürlichen Wolframs. Ihr Pulver ist *dunkelviolettbraun*, ihr spec. Gewicht 7,1.

0,912 Grm. Substanz gaben 0,246 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,2214$  Grm.  $\text{FeO}$  und 0,689 Grm. Wolframsäure.

	Berechnet	Gefunden
$\text{FeO}$	23,7	24,3
$\text{WoO}^3$	76,3	75,7.

### 7. *Doppelsalze von wolframsaurem Manganoxydul und wolframsaurem Eisenoxydul.*

Fast alle diese Verbindungen entsprechen ihrer Zusammensetzung nach natürlich vorkommenden Wolframarten. Je manganreicher dieselben sind, desto heller von Farbe, desto mehr braun erscheinen sie, je eisenreicher desto dunkler. Dasselbe gilt von ihrem Pulver. Alle sind mehr oder weniger braun durchscheinend. Ihr spec. Gewicht liegt zwischen dem des reinen Mangansalzes und dem des reinen Eisensalzes.

I. 7 ( $\text{MnO}$ ,  $\text{WoO}^3$ ) +  $\text{FeO}$ ,  $\text{WoO}^3$ . — Angewandt : 4 Thl. wolframsaures Natron, 7 Thl. Chlormangan, 1 Thl. Eisenchlorür und 8 Thl. Kochsalz.

Kleine, braun bis schwarz erscheinende Krystalle. Pulver *hellbraun*. Entsprechen wahrscheinlich den von Rammels-

---

Inhalt füllt. Dieselben werden auf einem eisernen Ring über freiem Feuer erhitzt, wobei unter Weggang von Wasser zunächst eine leicht schmelzende dünnflüssige, in der Hitze dunkelbraun aussehende Doppelverbindung entsteht, welche bei stärkerem Feuer ihren Salmiakgehalt verliert und geschmolzenes Eisenchlorür zurückläßt, welches nach dem Erkalten grofskrystallinisch erstarrt und eine gelbgraue Farbe besitzt. Der Oxydgehalt des Eisenchlorürs wird zum Theil durch den Salmiak reducirt, zum Theil als Chlorid verflüchtigt. Anstatt des Glases kann man sich hierbei nicht, wie beim Chlormagnesium oder Chlormangan, der porösen hessischen Schmelztiegel bedienen.

berg \*) analysirten Wolframkrystallen von *Schlackenwalde*, welche schwer von der Gangart zu befreien waren und deshalb auch wohl mehr Basis lieferten.

0,419 Grm. Substanz gaben 0,096 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0893$  Grm.  $\text{MnO}$  und 0,014 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,0126$  Grm.  $\text{FeO}$ .

	Berechnet	Gefunden	Rammelsberg
7 $\text{MnO}$	20,5	21,3	23,1
1 $\text{FeO}$	3,0	3,0	5,4
8 $\text{WoO}^3$	76,5	—	—

II.  $2(\text{MnO}, \text{WoO}^3) + \text{FeO}, \text{WoO}^3$ . — Angewandt : 2 Thl. wolframsaures Natron, 3 Thl. Chlormangan, 1 Thl. Eisenchlorür und 8 Thl. Kochsalz.

Schwarze Krystalle; Pulver *cacao Braun*. Von ihrer Zusammensetzung ist in der Natur noch kein Wolfram gefunden.

0,708 Grm. Substanz lieferten 0,126 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,1172$  Grm.  $\text{MnO}$  und 0,061 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,0549$  Grm.  $\text{FeO}$ .

	Berechnet	Gefunden
2 $\text{MnO}$	15,6	16,6
1 $\text{FeO}$	7,9	7,8
3 $\text{WoO}^3$	76,5	—

III.  $2(\text{MnO}, \text{WoO}^3) + 3(\text{FeO}, \text{WoO}^3)$ . — Angewandt : 1 Thl. wolframsaures Natron, 1 Thl. Chlormangan, 1 Thl. Eisenchlorür und 2 Thl. Kochsalz.

Große, 5 bis 6<sup>mm</sup> lange \*\*), dunkle, an den Kanten bräunlich durchscheinende Krystalle; zuweilen treten Zwillingformen auf. Ihr Pulver ist *violettbraun*; ihr spec. Gew. = 7.0.

0,961 Grm. Substanz lieferten 0,099 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,092$  Grm.  $\text{MnO}$  und 0,154 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,1386$  Grm.  $\text{FeO}$ .

	Berechnet	Gefunden
2 $\text{MnO}$	9,4	9,6
3 $\text{FeO}$	14,2	14,4
5 $\text{WoO}^3$	76,4	—

\*) Vgl. dessen Mineralchemie, Seite 309.

\*\*) Selbst bei Anwendung von nur 1 Grm. wolframsaurem Natron.

Diese Verbindung entspricht keinem in der Natur vorkommenden Wolfram; der Wolfram von *Zinnwald* entspricht dem umgekehrten Mangan- und Eisenverhältniss :



Wendet man bei gleichbleibender Eisen- und Manganchlorürmenge so viel wolframsaures Natron an, dafs die Säure derselben hinreicht, das Eisen und Mangan zu sättigen, also auf 1 Thl. Eisenchlorür, 1 Thl. Manganchlorür und 6 Thl. Kochsalz 5 Thl. wolframsaures Natron, so erhält man braune blätterige Krystalle vom Aussehen des Eisenrahms. Werden dieselben mit einer gleichen Menge von jedem Chlorid (des Mangans und Eisens) umgeschmolzen, so erhält man gröfsere compacte kurze schwarze Krystalle, welche eisenreicher und manganärmer sind und ihrer Zusammensetzung nach nahe mit einem von Schaffgotsch analysirten Wolfram aus *Limoges* und einem von Berzelius analysirten aus *Cumberland* \*) übereinstimmen. Sie besitzen die Zusammensetzung:  $\text{MnO}, \text{WoO}^3 + 3 (\text{FeO}, \text{WoO}^3)$ .

0,739 Grm. Substanz lieferten 0,061 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0567$  Grm.

$\text{MnO}$  und 0,147 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,1323$  Grm.  $\text{FeO}$ .

	Berechnet	Gefunden	Schaffgotsch	Berzelius
1 MnO	5,8	7,6	6,05	5,7
3 FeO	17,8	17,9	17,95	18,0
4 WoO <sup>3</sup>	76,4	—	—	—

Aus dem Vorhergehenden folgt, dafs die Wolframsäure gröfsere Verwandtschaft zum Eisenoxydul als zum Manganoxydul hat.

IV.  $\text{MnO}, \text{WoO}_3 + 4 (\text{FeO}, \text{WoO}^3)$ . — Angewandt : 2 Thl. wolframsaures Natron, 3 Thl. Eisenchlorür, 1 Thl. Chlormangan und 8 Thl. Kochsalz.

---

\*) Rammelsberg, Mineralchemie, Seite 307.

Nicht sehr groſse, stark glänzende, dunkelbraun durchscheinende Krystalle, manchmal Zwillinge. Pulver *dunkelbraun*. Es entspricht dem Wolfram von *Ehrenfriedersdorf* und dem von *Neudorf* am Harz, nach Analysen von Kerndt \*).

0,982 Grm. Substanz lieferten 0,052 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0484$  Grm.  
 $\text{MnO}$ , 0,210 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,189$  Grm.  $\text{FeO}$  und 0,744 Grm.  $\text{WoO}^3$ .

	Berechnet	Gefunden	Kerndt	
			Ehrenfriedersdorf	Neudorf
1 $\text{MnO}$	4,7	4,9	4,96	4,8
4 $\text{FeO}$	19,0	19,3	19,16	19,2
5 $\text{WoO}^3$	76,3	75,8	—	—

V.  $\text{MnO}$ ,  $\text{WoO}^3 + 7 (\text{FeO}, \text{WoO}^3)$ . — Angewandt: 4 Thl. wolframsaures Natron, 7 Thl. Eisenchlorür, 1 Thl. Manganchlorür und 8 Thl. Kochsalz.

Ziemlich groſse dunkle Krystalle; Pulver *dunkeler braun* als das der vorigen Verbindung.

Ihre Zusammensetzung stimmt nahe mit einem von Rammelsberg analysirten Wolfram von *Neudorf*.

0,520 Grm. Substanz lieferten 0,017 Grm.  $\text{Mn}^3\text{O}^4 = 0,0158$  Grm.  
 $\text{MnO}$  und 0,126 Grm.  $\text{Fe}^2\text{O}^3 = 0,1134$  Grm.  $\text{FeO}$ .

	Berechnet	Gefunden	Rammelsberg
1 $\text{MnO}$	2,9	3,0	3,5
7 $\text{FeO}$	20,7	21,8	20,2
8 $\text{WoO}^3$	76,4	—	—

Da die sonst gewöhnlich isomorphen Basen: Kalk, Magnesia, Manganoxydul und Eisenoxydul in ihrer Verbindung mit Wolframsäure Salze liefern, deren Krystallformen nicht auf einander bezogen werden können, so war es interessant, zu versuchen, ob nicht Doppelsalze dieser beiden Arten herzustellen seien, ob nicht etwa ein *Dimorphismus* hier vorhanden sein könne. Wir haben deshalb in den verschiedensten Verhältnissen (1 bis 6 Aeq. des einen Chlorürs mit 1 Aeq. des anderen) Chlorcalcium und Chloreisen, Chlorcalcium

\*) Rammelsberg, Mineralchemie, Seite 307.



und Chlormangan, Chlormagnesium und Chlormangan zusammen angewandt, aber immer getrennte Krystalle der einfachen Salze erhalten. Die weisse Farbe des Kalksalzes war meist nur ganz wenig gelblich geworden, bei Gegenwart von viel Eisen gelb bis gelbroth, wie häufig der natürliche Scheelit zeigt, aber offenbar wurde diess durch einen nur geringen Eisengehalt verursacht. Da bei allen diesen Versuchen nur sehr kleine Krystalle erhalten wurden, so war es unmöglich sie von einander zu trennen, um sie analysiren zu können. Danach scheint es, als ob die Annahme einer Dimorphie beim Wolfram unzulässig sei.

Wir haben weiter versucht, ein krystallisirtes wolframsaures Chromoxyd darzustellen, indem wir 3 Thl. wolframsaures Natron, 1 Thl. violettes Chromchlorid und 10 Thl. Chlornatrium zusammenschmolzen, haben dabei aber stets amorphe, manchmal grüne, meist braune, in Königswasser unlösliche Pulver erhalten, von denen die letzteren Wolfram und Chrom enthielten. Als wir ein Gemenge von 1 Thl. Chromchlorid, 1 Thl. Chlormagnesium und 4 Thl. wolframsaurem Natron zusammenschmolzen, wurden 3 bis 4<sup>mm</sup> lange, durch einen geringen Chromgehalt gelbbraun bis prächtig violett gefärbte durchsichtige Krystalle des Magnesiumsalzes neben kleinen rhomboëdrischen grünen Krystallen, sehr wahrscheinlich Chromoxyd, erhalten. Bei allen den Versuchen mit Chromchlorid erschienen im hessischen Tiegel oberhalb und zu Seiten des Porcellantiegels sehr lange (bis 18<sup>mm</sup>), äusserst dünne, biegsame, rothbräunlich gefärbte durchsichtige Krystalle, die sich als wolframsaure Magnesia mit Spuren von Chrom zu erkennen gaben und deren Entstehung offenbar an die Bildung von flüchtigem Wolframacichlorid (durch Umsetzen von violetterm Chromchlorid und wolframsaurem Natron unter Chromoxydbildung entstanden) geknüpft ist, das sich mit der den Porcellantiegel umgebenden Magnesia oder mit Dämpfen von

Chlormagnesium bei Gegenwart von Luft oder Feuchtigkeit umsetzte.

Schliesslich erwähnen wir noch eines Versuchs, das wolframsaure Silberoxyd krystallisirt zu erhalten. Es wurden 2 Th. wolframsaures Natron, 7 Th. Chlorsilber und 8 Th. Kochsalz zusammengeschmolzen. Nach dem Auslaugen der Schmelze mit Wasser und nachherigem Lösen des überschüssigen Chlorsilbers durch Ammoniak blieb ein Rückstand von metallischem Silber und nur wenig eines unter dem Mikroskop aus nur unvollständig ausgebildeten farblosen Krystallen bestehenden Pulvers, welches Silber und Wolframsäure enthielt. Als salpetersaures Silberoxyd und wolframsaures Natron zusammengeschmolzen wurden, resultirte krystallinisches metallisches Silber; die durch Wasser erhaltene Lauge war alkalisch und enthielt nur wolframsaures Natron.

Laboratorium in Göttingen, August 1861.

---

## Ueber Brombuttersäure und eine von derselben sich ableitende neue Säure;

von C. Friedel und V. Machuca\*).

---

Bekanntlich hat Wurtz (diese Annalen CVII, 197) durch die Oxydation des Amylglycols eine Säure  $C_4H_8O_3$  erhalten,

---

\*) Compt. rend. LII, 1027. Ueber Brombuttersäure und die daraus entstehende Säure  $C_4H_8O_3$  vgl. Borodine (diese Annalen CXIX, 121), Gorup-Besanez und Klincksieck (daselbst CXVIII, 248) und Naumann (daselbst CXIX, 115). Die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure hat auch R. Schneider (Berl. Acad. Ber. 1861, 501; ausführlicher Pogg. Ann. CXIII, 169) mit folgenden