Ueber die Destillationsproducte der Meconsäure; von *John Stenhouse.*

(Gelesen vor der London Chemical Society am 7ten Nov. 1843.)

Wenn man Meconsäure oder Komensäure bei einer zwischen 266° und 288° Cel. schwankenden Temperatur destillirt, so liefern sie Pyromeconsäure, welche theils in Form eines öligen Liquidums, theils in Form eines krystallinischen Sublimates in die Vorlage übergeht.

Gegen das Ende der Destillation erscheinen einige wenige Krystalle einer anderen Säure, auf welche ich weiter unten zurückkommen werde, an den Wänden und im Halse der Retorte. Die auf die angegebene Weise erhaltene Pyromeconsäure ist mit empyreumatischen Oele und mit Essigsäure verunreinigt. Man befreit sie von einem grossen Theile dieser Verunreinigungen durch Pressen zwischen Fließpapier und durch nochmalige vorsichtige Destillation bei einer verhältnissmässig niedrigen Temperatur.

Die Pyromeconsäure ist nunmehr beinah farblos; wird sie von neuem gepresst und wiederholt aus Weingeist, worin sie in hohem Grade löslich, umkrystallisirt, so erhält man sie mit Leichtigkeit in langen, farblosen Prismen. Es ist rathsam, die Säure aus concentrirter Lösung anschliessen zu lassen und die Krystalle rasch zu trocknen, da sie sich schnell färben, wenn sie auch nur kurze Zeit im feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt werden.

Eine Quantität Pyromeconsäure, auf die bezeichnete Weise gereinigt, wurde bei 100° getrocknet und auf die gewöhnliche Art analysirt.

I. 0,381 Gr. Substanz gaben 0,7435 Gr. Kohlensäure und 0,123 Gr. Wasser.

II. 0,404 Gr. Substanz gaben 0,783 Gr. Kohlensäure und 0,128 Gr. Wasser.

III. 0,323 Gr. Substanz gaben 0,629 Gr. Kohlensäure und 0,1105 Gr. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kohle	53,95	53,58	53,84
Wasserstoff	3,58	3,52	3,80
Sauerstoff	42,47	42,90	42,36
	100,00	100,00	100,00.
Berechnete Procente.			
10 Aeq. Kohle	764,350	54,016	
4 " Wasserstoff	49,918	3,530	
6 " Sauerstoff	600,000	42,424	
	1414,268	100,000.	

Die Analysen führen also für das Säurehydrat zu der Formel $C_{10} H_5 *) O_3 + HO$, welche genau mit dem Resultate von Robiquet übereinstimmt.

Reine Pyromeconsäure röthet kaum Lackmuspapier, wenn überhaupt; durch Hinzufügung eines einzigen Tropfens irgend eines Alkalis wird die Lösung alkalisch. In dieser, so wie einigen anderen Beziehungen, gleicht die Pyromeconsäure in hohem Grade der Pyrogallussäure, nur ist sie nicht so leicht oxydirbar, als die letztgenannte Säure. Eine beträchtliche Menge alkoholischer Kalilösung wurde zu einer heißen Auflösung von Pyromeconsäure in Weingeist gesetzt; die Flüssigkeit farbte sich schwach gelb und setzte beim Abkühlen Krystalle ab, welche nur sehr wenig Kali enthielten. Sie wurden zwischen Fließpapier gepresst und umkrystallisirt und enthielten nunmehr nur noch eine Spur von Kali, welches offen-

*) H = 12,48 bedeutet ein Aequivalent Wasserstoff. Dasselbe gilt durchgehends für alle folgenden Abhandlungen, wenn nichts besonders bemerkt wird.

20 Stenhouse, *üb. die Destillationsproducte der Meconsäure.*

bar daher rührt, daß Kali sowohl, als die Säure in hohem Grade löslich ist, wodurch ihre völlige Trennung erschwert wird.

Ich vermischte nun eine alkoholische Auflösung von Pyromeconsäure mit einem großen Ueberschusse von Ammoniak. Die schwach gelb gefärbte Lösung wurde unter der Luftpumpe verdampft; es schossen Krystalle an von offenbar unveränderter Säure. Durch Kochen mit Kalkhydrat oder Kalilösung konnte kein Ammoniak in denselben nachgewiesen werden. Bei der Analyse gaben 0,3498 Gr. Substanz 0,6745 Gr. Kohlensäure und 0,11 Gr. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	Berechnete Procente der Pyromeconsäure:	
Kohle	53,31	54,046
Wasserstoff	3,49	3,530
Sauerstoff	43,20	42,424
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,000.

Eine Vergleichung der gefundenen Zahlen mit der Zusammensetzung der Pyromeconsäure zeigt, daß das Ammoniak keine Verbindung eingegangen, und daß die Säure, wenn überhaupt verändert, nur eine schwache Oxydation erlitten hatte. Unter allen pyromeconsauren Salzen besitzen wir bis jetzt nur eine Angabe über das Bleisalz. Es wurde von Robiquet durch Sättigung einer Lösung von Pyromeconsäure mit Bleioxydhydrat erhalten. Als die Säure beinah gesättigt war, fiel die Bleiverbindung nieder. Robiquet fand, daß dieselbe wasserfrei und nach der Formel $C_{10} H_3 O_3 + PbO$ zusammengesetzt war.

Pyromeconsaures Kupferoxyd.

Wenn ein Ueberschuß von Kupferoxydhydrat mit Pyromeconsäure eine kleine Weile im Sieden erhalten wird, so färbt sich die Lösung hellgrün und setzt nach dem Filtriren beim Abkühlen ein smaragdgrünes Salz ab. Es krystallisirt in langen,

dünnen, zarten Nadeln, welche in hohem Grade zerbrechlich sind. Die Krystalle bedürfen zu ihrer Lösung einer großen Menge siedenden Wassers, in kaltem Wasser, sowie in kaltem und heißem Alkohol, sind sie nur wenig löslich. Unter der Luftpumpe getrocknet und dann einige Zeit bei 100° erhalten, verloren sie nichts am Gewicht. Sie wurden auf die gewöhnliche Weise der Analyse unterworfen.

I. 0,5203 Gr. Salz gaben 0,7933 Gr. Kohlensäure und 0,1011 Gr. Wasser.

0,7292 Gr. Salz gaben 0,2002 Gr. Kupferoxyd.

II. 0,3684 Gr. Salz gaben 0,5633 Gr. Kohlensäure und 0,0755 Gr. Wasser.

0,3392 Gr. Salz gaben 0,0917 Gr. Kupferoxyd.

III. 1,013 Gr. Salz gaben 0,277 Gr. Kupferoxyd.

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.
Kohle	42,15	42,28	—
Wasserstoff	2,15	2,27	—
Sauerstoff	28,25	28,02	—
Kupferoxyd	27,45	27,43	27,34
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.	

Aus diesen Versuchszahlen ergibt sich für die Constitution des Kupfersalzes die Formel $C_{16} H_3 O_8 + Cu O$, wie man aus einer Vergleichung derselben mit den berechneten Procenten ersieht:

		Berechnete Procente.
10 Aeq. Kohle	764,350	42,52
3 „ Wasserstoff	37,438	2,09
5 „ Sauerstoff	500,000	27,82
1 „ Kupferoxyd	495,488	27,57
	<hr/> 1797,488	<hr/> 100,00.

Gefundenes Atomgewicht der Pyromeconsäure = 1313,7

Berechnetes Atomgewicht = 1302.

Pyromeconsaures Eisenoxyd.

Wird Pyromeconsäure mit Eisenoxydhydrat gekocht, so verbindet sie sich mit dem Oxyde zu einem rothbraunen Pulver, welches im neutralen Zustande in kaltem oder heissem Wasser nur wenig löslich ist. Bei Zusatz jedoch einiger Tropfen Säure löst es sich mit einer schönen rothen Farbe auf und schlägt sich beim Abkühlen in kleinen zinnoberrothen Krystallen nieder. Die beste Methode, dieses Salz in Krystallen von ausgezeichneter Gröfse und Schönheit zu erhalten, ist die, dafs man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer ziemlich verdünnten, siedenden Auflösung von Pyromeconsäure setzt und langsam abkühlen läfst. Nach einigen Stunden setzen sich sehr deutliche Rhomboëder ab von blutrother Farbe und dem Glanze des Granats. Obwohl die Krystalle nicht sehr grofs sind, so läfst sich ihre Form doch mit unbewaffnetem Auge deutlich unterscheiden. Sie sind hart und zerbrechlich, ihr Pulver besitzt die Farbe des Zinnobers. Sie sind nur schwierig in kaltem und heissem Wasser löslich, die Lösung besitzt eine rothgelbe Farbe. Sie wurden bei 100° getrocknet und auf die gewöhnliche Weise analysirt.

I. 0,421 Gr. Salz gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,717 Gr. Kohlensäure und 0,092 Gr. Wasser.

0,5527 Gr. Salz gaben 0,112 Gr. Eisenoxyd.

II. 0,9135 Gr. Salz gaben 0,184 Gr. Eisenoxyd.

III. 0,426 Gr. Salz gaben 0,086 Gr. Eisenoxyd.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohle	46,80	—	
Wasserstoff	2,43	—	
Sauerstoff	30,97	—	
Eisenoxyd	19,80	20,14	20,19
	<u>100,00.</u>		

Diese Versuchszahlen führen zu der Formel $C_{30} H_9 O_{15}$, $Fe_2 O_3 = 3(C_{10} H_3 O_5)$, $Fe_2 O_3$. Es ist also ein neutrales Salz, da der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1:5. Der angeführten Formel entsprechen folgende berechnete Werthe:

Berechnete Procento.		
30 Aeq. Kohle	2293,050	46,95
9 " Wasserstoff	112,315	2,30
15 " Sauerstoff	1500,000	30,71
1 " Eisenoxyd	978,426	20,04
<hr/>		
	4883,791	100,00.

Gefundenes Atomgewicht der Pyromeconsäure 1299,7

Berechnetes 1302.

Bringt man eine kalte Auflösung von Pyromeconsäure mit Silberoxyd zusammen; so vereinigt sie sich sogleich damit, es entsteht eine voluminöse Verbindung von hellgrauer Farbe, welche nur wenig löslich ist und eine sehr geringe Stabilität besitzt. Sie zersetzt sich schnell, selbst in der Kälte, wobei sie eine schwarze Farbe annimmt. Erhitzt man sie in einer Glasröhre zum Sieden, so belegt sich die innere Fläche derselben schnell mit einem Silberspiegel. Es erfolgt die Reduction des Silberoxydes hierbei ohne Gasentwicklung. Die Reaction mit Silberoxyd, so wie die rothe Farbe, welche die Pyromeconsäure mit Eisenoxydsalzen annimmt, giebt ein leichtes Mittel ab, dieselbe zu entdecken. Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd zu einer Lösung von Pyromeconsäure bewirkt weder einen Niederschlag, noch eine Farbenveränderung der Flüssigkeit; erst beim Sieden erfolgt eine immer noch sehr theilweise Reduction des Silberoxyds. Setzt man jedoch zuvor einige Tropfen Ammoniak zu der salpetersauren Silberlösung, so erfolgt beim Vermischen mit Pyromeconsäure sogleich ein hellgelber, gelatinöser Niederschlag.

Dieser Niederschlag ist ziemlich löslich, sowohl in kaltem Wasser als in Alkohol, allein auch er verändert seine Farbe

24 *Stenhouse, üb. die Destillationsproducte der Meconsäure.*

sehr schnell, selbst im leeren Raume wird er sehr bald braun, was, fürcht' ich, von einer theilweisen Zersetzung herrührt. Durch starkes Erhitzen zersetzt er sich mit einer schwachen Detonation. Bei einem Versuche wurden 51,80 pC. Silberoxyd gefunden, welches sich der berechneten Menge in dem neutralen pyromeconsauren Silberoxyd (52,70 pC.) nähert. Die Untersuchung dieses Salzes ist seiner geringen Stabilität halber mit Schwierigkeiten verbunden.

Pyromeconsäure erzeugt keinen Niederschlag in den Lösungen von Kalk-, Baryt- oder Strontiansalzen. Erhitzt man jedoch Kalkhydrat mit einer Lösung von Pyromeconsäure, so löst es sich auf und beim Erkalten setzen sich kleine, harte Krystalle des Kalksalzes ab, deren Form ich nicht zu bestimmen vermochte. Wie Liebig bemerkt hat, sind Pyromeconsäure und Pyroschleimsäure isomer; ihre procentische Zusammensetzung und ihre Atomgewichte sind dieselben. Beide Körper sind jedoch keineswegs identisch; man kann sie leicht von einander unterscheiden; unter anderem durch folgende Eigenthümlichkeiten: Pyromeconsäure erzeugt mit Eisenoxydsalzen eine schöne rothe, Pyroschleimsäure dagegen eine schmutzig grüne Farbe. Basisch essigsaures Bleioxyd wird von Pyroschleimsäure, nicht von Pyromeconsäure gefällt. Pyroschleimsäure reducirt Silberoxyd unter Gasentwicklung zu einem schwarzen Pulver, während durch Pyromeconsäure ein Metallspiegel entsteht. Endlich entsteht beim Sieden von Pyroschleimsäure mit Alkohol und Schwefelsäure, pyroschleimsaures Aethyloxyd, Pyromeconsäure bildet kein Aether. Es mag hier bemerkt werden, dafs ich ebenso wenig im Stande war, die Meconsäure und Komensäure zu aetherificiren.

Man kann sich die Pyromeconsäure in grofser Menge durch Destillation des sauren meconsauren Kupferoxyds verschaffen. Dieses Salz fällt als grüngelber Niederschlag, wenn Meconsäure zu essigsaurem Kupferoxyd gesetzt wird. Man erhält die Py-

romeconsäure ferner, jedoch in sehr geringer Menge, bei der Destillation des neutralen meconsauren Kupferoxyds. Dieses Salz bildet sich beim Vermischen eines löslichen Kupfersalzes mit meconsaurem Kali; es besitzt eine schöne smaragdgrüne Farbe. Bei der Destillation des meconsauren Kalkes werden nur empyreumatische Producte, ohne eine Spur von Pyromeconsäure, gebildet.

Es ist bereits erwähnt worden, daß die Destillation der Meconsäure und Komensäure außer Pyromeconsäure noch eine kleine Menge einer anderen Säure liefert. In der letzten Periode der Destillation, wenn bereits die größere Menge der Pyromeconsäure übergegangen ist, condensiren sich einige federartige Krystalle dieser zweiten Säure an den Wänden und im Halse der Retorte.

Diese Säure wurde zuerst von Gruner und Robiquet bemerkt. Berzelius hat sie Pyrokomensäure genannt. Dieser Name würde sehr geeignet seyn, wenn die Säure nur durch die Destillation der Komensäure gebildet würde, er erscheint minder passend, wenn man bedenkt, daß die Destillationsproducte der Meconsäure und Komensäure genau dieselben sind. Dr. Gregory betrachtet diese Säure als möglicher Weise regenerirte Komensäure.

Man erhält sie am besten durch Sublimation, aber selbst diese liefert sie in äußerst geringer Menge. Eine Quantität Meconsäure wurde in Dr. Mohrs Apparat gebracht, und bei einer so hohen Temperatur sublimirt, als das Papier ohne Verkohlung ertrug. Die größere Menge der gleichzeitig gebildeten Pyromeconsäure wurde hierbei zerstört oder verjagt; ein wenig davon sammt den Krystallen der zweiten Säure, welche ich Parakomensäure nenne, fand sich im Gefäße und an dem Papierdeckel. Die Krystalle der Parakomensäure können mit Leichtigkeit von der beigemengten Pyromeconsäure durch Waschen mit kaltem Wasser oder Alkohol gereinigt werden, worin Pa-

rakomensäure sich ungleich weniger löst als Pyromeconsäure. Die Paracomensäure besitzt nach der ersten Sublimation in der Regel eine dunkelgelbe Farbe; man reinigt sie durch Behandlung der siedenden Lösung mit thierischer Kohle. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung setzt sich die Parakomensäure in harten Krystallen ab, die nur noch einen schwachen Stich ins Gelbe haben. Ihr Pulver ist ganz weifs. Die Krystalle der Parakomensäure nehmen, wenn sie nicht schnell getrocknet werden, eine blafsrothe Farbe an und ihre Lösungen, obwohl in der Kälte röthlich, werden beim Erwärmen beinahe farblos. Hinsichtlich ihres Ansehens, hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol, hinsichtlich ihres stark sauren Geschmacks und ähnlicher Reaction gleichen sie in hohem Grade der Komensäure, von welcher sie sich jedoch durch einige Besonderheiten unterscheiden, die ich sogleich anführen werde:

I. 0,3319 Gr. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,5603 Gr. Kohlensäure und 0,0805 Gr. Wasser.

II. 0,2788 Gr. Substanz gaben 0,470 Gr. Kohlensäure und 0,071 Gr. Wasser.

III. 0,3873 Gr. Substanz gaben 0,653 Gr. Kohlensäure und 0,0912 Gr. Wasser.

Diesen Zahlen entsprechen folgende Procente:

	I.	II.	III.
Kohle	46,67	46,61	46,62
Wasserstoff	2,69	2,82	2,61
Sauerstoff	50,64	50,57	50,77
	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00	<hr/> 100,00.

Sie lassen sich übersetzen in die Formel $C_{12} H_4 O_{10}$.

		Berechnete Procente.
12	Aeq. Kohle	917,220 46,62
4	" Wasserstoff	49,918 2,53
10	" Sauerstoff	1000,000 50,85
		<hr/> 1967,138 100,00.

Aus den obenangeführten Analysen ergibt sich, daß procentische Zusammensetzung sowohl als Formel der Parakomensäure und Komensäure dieselben sind. Trotz dieser Uebereinstimmung, trotz der Aehnlichkeit der beiden Säuren hinsichtlich der meisten ihrer Eigenschaften, kann man sie doch leicht durch folgende Reactionen von einander unterscheiden:

1) Parakomensäure bewirkt keinen Niederschlag in einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd, während Komensäure eine reichliche, gelbgrüne Fällung hervorbringt. 2) Wird Parakomensäure zu einer Lösung neutralen essigsauren Bleioxyds gesetzt, so fällt eine kleine Menge eines weissen, körnigen Niederschlages, welcher, sobald man die Flüssigkeit bewegt, sogleich verschwindet. Der Niederschlag löst sich hierbei offenbar in der freien Essigsäure, denn er kommt sogleich und bleibend wieder zum Vorschein, wenn einige Tropfen Ammoniak zu der Mischung gesetzt werden. Komensäure dagegen erzeugt in einer Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen, schwach gelblich gefärbten Niederschlag, welcher sich selbst in einem grossen Ueberschusse von Essigsäure nicht auflöst. Weder Komensäure, noch Parakomensäure schlagen Kalk-, Baryt- oder Strontiansalze nieder; sie bringen keine Veränderung hervor in Sublimat- oder Platinchloridlösung. Beide Säuren ertheilen der Lösung von Brechweinstein eine rothe Farbe, bringen aber keinen Niederschlag hervor. Auch in ihren Sibernsalzen gleicht die Parakomensäure der Komensäure; es scheint, daß sie deren zwei bildet. Beim Vermischen der freien Säure mit salpetersaurem Silberoxyd, entsteht ein reichlicher, weisser, körniger Niederschlag; hat man dagegen die Säure zuvor mit Ammoniak gesättigt, so ist der Niederschlag gelb und gelatinös. Ich versuchte das Atomgewicht der Parakomensäure mittelst einer kleinen Menge dieser Salze zu bestimmen, allein ich war bis jetzt nicht glücklich genug, eine hinlängliche Menge der Säure zur Wiederholung dieser Versuche

darzustellen. Es sey jedoch erwähnt, daß beide Salze einige Procente Silber weniger gaben, als die entsprechenden komensauren Salze.

Beide Säuren geben mit Eisenoxydsalzen eine tiefrothe Farbe; nach einer Ruhe von mehreren Stunden liefert die Flüssigkeit kleine, harte, pechschwarze Krystalle. Beschreibung und Analyse des komensauren Salzes lasse ich hier folgen; die Krystalle, welche unter denselben Umständen Parakomensäure liefert, können hinsichtlich ihrer Eigenschaften und hinsichtlich ihres Ansehens von dem komensauren Salze nicht unterschieden werden, obgleich ihre Zusammensetzung wahrscheinlich verschieden ist.

Komensaures Eisenoxyd.

Fügt man schwefelsaures Eisenoxyd zu einer kalten, ziemlich concentrirten Lösung von Komensäure, so wird die Flüssigkeit blutroth. Nach einigen Stunden wird diese Farbe blasser und eine beträchtliche Menge sehr kleiner pechschwarzer Krystalle setzt sich langsam an den Wänden und dem Boden des Gefäßes ab. Diese Krystalle haben viele Aehnlichkeit mit grob gepulverter Kohle, allein sie besitzen einen stärkeren Glanz. In chemischen Lehrbüchern wird angegeben, daß Komensäure mit Eisenoxyd ein sehr lösliches Salz bilde. Dies ist jedoch ein Irrthum, welcher nur von dem Umstand herrühren kann, daß dieses schwarze Pulver nur sehr wenig Aehnlichkeit mit einem Salze hat, weshalb man es übersehen haben mag. Die Krystalle sind sehr hart, knirschen zwischen den Zähnen und besitzen kaum Geschmack. Werden sie schnell mit kaltem Wasser gewaschen, so läuft es beinahe farblos ab, bleibt es jedoch einige Zeit damit in Berührung, so nimmt es eine röthliche (*pink*) Farbe an. Die Lösung der Krystalle in siedendem Wasser ist blaßroth, ihr Pulver dunkel rothbraun.

Sie wurden bei 100° getrocknet und analysirt:

I. 0,3534 Gr. Salz mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,450 Gr. Kohlensäure und 0,0953 Gr. Wasser.

0,4230 Gr. Salz gaben 0,0784 Gr. Eisenoxyd.

II. 0,3510 Gr. Salz gaben 0,444 Gr. Kohlensäure und 0,0920 Gr. Wasser.

0,4696 Gr. Salz gaben 0,086 Gr. Eisenoxyd.

III. 0,4325 " " " 0,081 " "

IV. 0,3434 " " " 0,0645 " "

Diese Zahlen entsprechen folgenden Procenten:

	I.	II.	III.	IV.
Kohle	35,20	34,97	—	—
Wasserstoff	2,99	2,84	—	—
Sauerstoff	43,28	44,88	—	—
Eisenoxyd	18,53	18,31	18,72	18,76
	100,00	100,00.		

Aus diesen Zahlen läßt sich folgende Formel ableiten:

Berechnete Procente.		
24 Aeq. Kohle	1834,440	34,94
11 „ Wasserstoff	137,274	2,61
23 „ Sauerstoff	2300,000	43,80
1 „ Eisenoxyd	978,424	18,63
	5250,138	100,00.

Das Salz, welches zu den angeführten Analysen verwendet wurde, war von drei verschiedenen Darstellungen. Durch Einwirkung des komensauren Ammoniaks auf schwefelsaures Eisenoxyd erhält man dasselbe Salz. Bei der Eisenbestimmung desselben erhielt ich folgende Resultate: 0,2782 Gr. Salz gaben 0,052 Gr. = 18,69 pC. Eisenoxyd.

Fügt man schwefelsaures Eisenoxyd statt zu einer kalten, zu einer heißen Auflösung von Komensäure und erhält die Mi-

30 *Stenhouse, üb. die Destillationsproducte der Meconsäure.*

schung einige Stunden bei einer Temperatur von 66° C., so setzen sich keine von den pechschwarzen Krystallen an. Auch die rothe Farbe der Flüssigkeit verschwindet; die Lösung wird durchsichtig und färbt sich gelb. Gallusinfusion bewirkt in derselben keine Veränderung, Ferridcyankalium erzeugt einen tiefblauen, Ferrocyankalium dagegen einen weissen Niederschlag, der sich allmählig blau färbt. Diese Reactionen zeigen deutlich, daß das Eisenoxyd von der Komensäure zu Eisenoxydul reducirt wird. Die rothe Farbe wurde durch Zusatz von mehr Komensäure nicht wieder hergestellt, allein sie erschien augenblicklich wieder, als mehr schwefelsaures Eisenoxyd oder ein wenig Salpetersäure zugesetzt wurde. Die Flüssigkeit wurde nun mit einer beträchtlichen Menge schwefelsauren Eisenoxys gemischt und dann 12 Stunden lang in einem heissen Ofen stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit war die rothe Farbe von neuem verschwunden und auf dem Boden des Gefäßes fand sich eine kleine Menge glänzender, gelber Krystalle. Diese Krystalle waren nur klein, aber größer als die des komensauren Eisenoxys; sie besaßen einen auffallenden Glanz und waren nur wenig in kaltem Wasser löslich. Beim Erhitzen entzündeten sie sich und hinterließen eine beträchtliche Menge schwarzen Eisenoxyd, was sie als das Eisenoxydulsalz einer organischen Säure charakterisirt. Werden diese Krystalle mit Kalilösung digerirt, so schlägt sich das Eisen als Eisenoxydul nieder; neutralisirt man die klare alkalische Lösung mit Chlorwasserstoffsäure und fügt schwefelsaures Eisenoxyd hinzu, so erfolgt keine Farbenveränderung, welches deutlich zeigt, daß die in den Krystallen enthaltene Säure keine Komensäure ist.