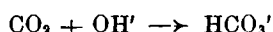


139. A. Thiel und R. Strohecker: Über die wahre Stärke der Kohlensäure.

[Aus d. Abt. für physik. Chemie beim Chem. Institut d. Universität Marburg.]

(Eingegangen am 11. März 1914.)

Vor einiger Zeit hat der eine von uns über Versuche berichtet¹⁾, die den Verlauf der Reaktion zwischen Kohlensäure und Basen in wäßriger Lösung zum Gegenstande hatten. Es konnte der Nachweis geliefert werden, daß beim Zusatz immer kleinerer Mengen von Basen zu einer gegebenen, jedesmal frischen Menge von Kohlensäure-Lösung an die Stelle der langsamen, mit Hilfe der allmählichen Verfärbung eines geeigneten Indicators leicht zu verfolgenden Reaktion zwischen der Kohlensäure und Base, ein praktisch momentaner Verbrauch der letzteren tritt. Diese Erscheinung wurde so gedeutet, daß jene maximale Basenmenge, die noch momentan gebunden wird, äquivalent ist der in der wäßrigen Kohlensäure-Lösung fertig gebildeten Verbindung H_2CO_3 (einschließlich ihrer Ionen), also der eigentlichen Kohlensäure, während eine darüber hinaus zugefügte Menge von Base das in derartigen Lösungen gleichzeitig noch vorhandene freie Kohlendioxyd nach dem Reaktionsschema:



angreift. Die letztere Reaktion, die ja keine eigentliche Neutralisation ist, würde demnach durch ihren langsamen Ablauf bestimmend für das Tempo der Zeitreaktion zwischen Basen und wäßriger Kohlensäure sein. Die Prüfung dieser Annahme ist inzwischen erfolgt; eine folgende Mitteilung bringt den experimentellen Beweis ihrer Richtigkeit.

Größeres Interesse vom chemischen Standpunkte aus beanspruchen aber wohl die Ergebnisse neuer Versuche zur quantitativen Bestimmung desjenigen Bruchteils des in Wasser gelösten Kohlendioxyds, der hydratisiert, d. h. als ungespaltene und elektrolytisch gespaltene Verbindung H_2CO_3 in derartigen Lösungen vorhanden ist.

Kennt man nämlich die gesamte Menge fertig gebildeter Kohlensäure, so ist damit auch die wahre Stärke der Kohlensäure bekannt. Denn die nach der üblichen Methode der Leitfähigkeitsbestimmung ermittelte Affinitätskonstante gestattet, denjenigen Bruchteil des gesamten gelösten Kohlendioxyds zu berechnen, der — durch Hydratation und nachfolgende partielle Ionisation nach dem Schema:



zur Bildung der Ionen H' und HCO_3' gedient hat.

¹⁾ B. 46, 867 [1913].

Unter der wahren Stärke der Kohlensäure ist also der Quotient

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3]} = K_w$$

zu verstehen, während die scheinbare Stärke, die allein unmittelbar aus dem Leitvermögen hervorgeht, durch den Quotienten

$$\frac{[H^+] \cdot [HCO_3']}{[H_2CO_3 + CO_2]} = K_s$$

dargestellt wird.

Es ist bekannt, daß der experimentell gefundene Wert von K_s , nämlich $3 \cdot 10^{-7}$), sehr schlecht zu den sonstigen Erfahrungen stimmt, die hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen den Affinitätskonstanten der Säuren und ihrer Konstitution vorliegen. Nach diesen wäre nämlich für die erste Stufe der Kohlensäure ein Wert zu erwarten, der größer ist als derjenige der Ameisensäure ($2.14 \cdot 10^{-4}$). Wir kommen auf diese Fragen noch weiter unten zurück.

Wenn so mithin auch zu vermuten war, daß die auffallende Schwäche der Kohlensäure nur dadurch vorgetäuscht würde, daß bei der Berechnung der Affinitätskonstante K_s aus dem Leitvermögen die Konzentration des freien Anhydrids (gewissermaßen als toter Ballast) mit in den Nenner eingeht, so bestand doch bisher keine Möglichkeit, die Konzentrationen des ungespaltenen H_2CO_3 und des CO_2 getrennt zu ermitteln. Denn da beide Stoffe elektrisch indifferent sind, so verhalten sie sich bei der Bestimmung des Leitvermögens identisch: sie bilden hierbei gemeinsam den nicht dissoziierten Anteil der Gesamtkonzentration.

Was uns also bisher zur Bestimmung der wahren Stärke der Kohlensäure fehlte, war eine Methode zur exakten, analytischen Trennung der ungespaltenen Kohlensäure H_2CO_3 vom unveränderten Anhydrid. Eine solche stellt nun das eingangs erwähnte Verfahren dar, die Summe der Konzentrationen von H_2CO_3 und $(H^+ + HCO_3')$ zu ermitteln. Man braucht dann von dieser Summe nur die rechnerisch (auf Grund der Kenntnis von K_s) zugängliche Konzentration von $(H^+ + HCO_3')$ abzuziehen und erhält unmittelbar die Konzentration von H_2CO_3 , d. h. diejenige Größe, deren Unbekanntheit bisher die Berechnung der wahren Stärke der Kohlensäure vereitelte.

Schon die ziemlich rohen Vorversuche, von denen oben die Rede war, hatten darauf schließen lassen, daß nur ein sehr kleiner Teil der Gesamtkonzentration von Kohlensäure-Lösungen auf die Substanzen H_2CO_3 und $(H^+ + HCO_3')$ entfällt. Genauere Versuche haben ge-

¹⁾ Siehe weiter unten.

zeigt, daß dieser Bruchteil noch viel kleiner ist, als damals gefunden wurde.

Wir berichten zunächst über den experimentellen Teil dieser Untersuchungen.

Experimentelles.

Bei den früheren Versuchen war die Säurelösung in ein geeignetes Gefäß, das die Base enthielt, möglichst rasch hineingegossen worden. Es zeigte sich, daß innerhalb der zum Vermischen erforderlichen Zeit, die auf $\frac{1}{3}$ Sekunden geschätzt wurde, die Neutralisation von Salzsäure oder Essigsäure mit Natronlauge oder Ammoniak vollständig war. Nach den Messungen von Benedicks¹⁾ muß es ja auch in der Tat als sicher gelten, daß der Fortschritt einer gewöhnlichen Neutralisation lediglich durch die Geschwindigkeit der Vermischung bedingt ist. Danach verläuft die Aufspaltung von Säuren oder Basen zu Ionen und die Vereinigung von H^+ und OH^- zu Wasser praktisch momentan. Wir haben in einer sehr einfachen und doch anscheinend recht zweckmäßigen Versuchsanordnung ähnliche Studien angestellt und gefunden, daß man durch energisches Durcheinerschütteln der vorher getrennten Reagenzien-Lösungen die völlige Vermischung und damit auch die völlige Neutralisation gewöhnlicher Säuren und Basen in fast genau 0.4 Sekunden bewirken kann. Nach 0.3 Sekunden war die Reaktion noch nicht fertig, während 0.5 Sekunden zweifellos nicht voll beansprucht wurden.

Die benutzte Methode war die folgende: Auf dem Boden eines sehr weiten Standzylinders mit eingeschlifftem Stopfen war ein Becherglas geeigneter Größe festgekittet, so daß der konzentrisch darum noch verbleibende Raum ungefähr das gleiche Fassungsvermögen wie das Becherglas besaß, während oberhalb davon noch einmal der gleiche Gesamtraum in dem Zylinder zur Verfügung stand. Zur Reaktion wurde die Lauge in das Becherglas, die Säure in den äußeren Raum gebracht, beide in angemessener Verdünnung. Durch rasches Umlegen und heftiges Schütteln mit der Hand wurde die Vermischung bewirkt. Die dazu erforderliche Zeit wurde mit Hilfe eines Metronoms bestimmt. Sein Gang wurde sukzessive beschleunigt, und schließlich diejenige Einstellung abgepaßt, bei der die Reaktion im Augenblick des zweiten Schlages beendet war, falls das Gefäß im Augenblick des ersten Schlages gestürzt wurde. Solche Versuche erfordern eine große Übung, und das genannte Ergebnis ist darum erst nach einer größeren Reihe von Versuchen gewonnen worden. Hat man sich aber einmal die notwendige Gewandtheit angeeignet, so bietet die Vermischung innerhalb 0.4 Sekunden keine Schwierigkeit mehr.

¹⁾ Ph. Ch. 70, 12 [1910].

Es zeigte sich nun, daß die Reaktion zwischen äquivalenten Mengen von Säuren und Basen, beurteilt nach dem Verschwinden der Färbung eines geeigneten Indicators, unabhängig von der Stärke der Säure und Base ist. Denn Salzsäure, Essigsäure und noch schwächere Säuren, wie z. B. Harnsäure ($K = 1.5 \cdot 10^{-6}$) und Dehydracetsäure ($K = 1 \cdot 10^{-6}$) reagieren gleich schnell mit Natronlauge, und ebenso war bei Ammoniak und Salzsäure oder Essigsäure kein Unterschied gegenüber Natronlauge zu erkennen. Auch die Konzentration der gewählten Säuren spielt in weiten Grenzen keine Rolle. Ebenso wenig konnte ein Einfluß der Temperatur zwischen 4° und Zimmertemperatur festgestellt werden.

Als Indicator diente das Phenol-tetrachlorphthalein, das außer anderen schätzenswerten Eigenschaften¹⁾ vor dem Phenolphthalein die sehr viel größere Färbekraft voraus hat; da man mithin mit sehr wenig von diesem Indicator auskommt, fällt hier die Gefahr weg, daß der Indicator selbst merkliche Mengen von Base beansprucht. Das ist für die Ermittlung der Grenze der momentanen Reaktion der Kohlensäure von Wichtigkeit.

In der beschriebenen Anordnung wurde nun eine Neubestimmung der maximalen Menge von Natronlauge und von Ammoniak vorgenommen, die von einer gegebenen Menge wäßriger Kohlensäure in derselben Zeit gebunden wird, wie sie zur Reaktion zwischen gewöhnlichen Säuren und Basen (die keine Zeitreaktion zeigen) erforderlich ist, d. h. innerhalb 0.4 Sekunden. Es ergab sich, daß 250 ccm einer 0.00812-*m-n.* Kohlensäure-Lösung (50 ccm gesättigte Lösung + 200 ccm ausgekochtes Wasser), in den äußeren Raum des Reaktionsgefäßes gebracht, die im Becherglase enthaltene Basenlösung (Volumen 150 ccm), die mit Phenol-tetrachlorphthalein angefärbt war, beim Schütteln in 0.4 Sekunden entfärbten, wenn die Basenlösung entweder 0.93 ccm 0.1-*n.* Natronlauge oder 0.52 ccm 0.1-*n.* Ammoniak enthielt. Eine Vermehrung der Basenmenge über diesen Betrag ließ nach Ablauf der 0.4 Sekunden noch Rotfärbung erkennen. Diese Ergebnisse gelten für $12^{\circ} \pm 1^{\circ}$. Bei 4° dagegen wurden nur 0.25 ccm Natronlauge oder 0.14 ccm Ammoniak »momentan« verbraucht. Die Gesamtmenge der Kohlensäure verlangt 20.3 ccm 0.1-*n.* Base.

Es lag somit die Vermutung nahe, daß diese Basenmengen nicht nur das Äquivalent der fertig gebildeten Kohlensäuremenge darstellen, sondern darüber hinaus auch noch in gewissem Grade vom Anhydrid beansprucht werden. Denn in anderer Weise läßt sich doch die beobachtete Differenz zwischen den Mengen der beiden verschiedenen

¹⁾ A. Thiel, Sitzungsber. d. Med.-Nat. Ges. zu Münster, 19. Juli 1913.

Laugen nicht erklären im Hinblick auf die weitere Feststellung, daß sich Kohlensäure bis zur Entfärbung des Phthaleins mit praktisch gleichem Ergebnis durch Natronlauge wie durch Ammoniak titrieren läßt. Von diesem Gesichtspunkte aus ist es auch verständlich, daß bei der höheren Temperatur nennenswert mehr von jeder Base verbraucht wird, als bei der tieferen; denn die Reaktionsgeschwindigkeit der Zeitreaktion steigt nach den früheren Versuchen nicht nur mit der Stärke der Base (bei gleicher Konzentration), sondern auch sehr bedeutend mit der Temperatur. Es war daher wahrscheinlich, daß der Wert für Natronlauge und 12° am meisten, der für Ammoniak und 4° am wenigsten von derjenigen Menge Base abweicht, die allein auf die präformierte Kohlensäure und nicht auch noch auf gewisse Anteile des Anhydrids entfällt.

Diese Annahme wurde geprüft und fand ihre Bestätigung. Hierzu dienten die folgenden Versuche.

Wenn die benutzten beiden Basen in 0.4 Sekunden während der Vermischung der Flüssigkeiten auch Kohlensäureanhydrid angreifen, so muß die hierauf entfallende Menge um so größer sein, je größer im Beginn des Schüttelns die Gesamtkonzentration der Lauge ist. Es wurden nun zu der Kohlensäure wechselnde Mengen von Essigsäure gegeben, und zwar unter Zusatz von soviel Natriumacetat, daß die Säurestufe der Kohlensäure-Lösung durch den gesamten Zusatz nicht geändert wurde, d. h. unter Wahrung der Isohydrie von Kohlensäure- und Essigsäure-Lösung. Diese Vorsicht schien geraten im Hinblick auf die Möglichkeit einer Verschiebung des Hydratations-Gleichgewichtes des CO₂ durch Änderung der H⁺-Konzentration. Dann wurde wieder mit sukzessive verkleinerten Mengen beider Basen geschüttelt und festgestellt, wieviel Base nun im ganzen momentan verbraucht wurde. Zieht man von dieser Menge das Äquivalent der angewandten Essigsäure ab, so findet man wieder die nunmehr auf die Kohlensäure entfallende Basenmenge. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Laugen-Verbrauch (innerhalb 0.4 Sek.) bei steigender Anfangskonzentration der Lauge.

NaOH	{	Anfangsmenge: ccm 0.1-n. Lauge	0.93	2.50	4.54	8.33	10.85	15.10
11–12°		Davon für Kohlensäure . . .	0.93	1.11	1.64	2.33	2.65	3.39
NH ₃	{	Anfangsmenge: ccm 0.1-n. Lauge	0.52	6.79	10.44	15.78		
12–13°		Davon für Kohlensäure . . .	0.52	0.56	0.59	0.71		
NaOH	{	Anfangsmenge: ccm 0.1-n. Lauge	0.25	3.65	6.90	9.50	10.82	
4°		Davon für Kohlensäure . . .	0.25	0.61	0.86	1.10	1.22	
NH ₃	{	Anfangsmenge: ccm 0.1-n. Lauge	0.14	6.35	10.01	15.19		
4°		Davon für Kohlensäure . . .	0.14	0.12	0.16	0.12		

Die erste Vertikalspalte der Zahlen enthält die schon oben mitgeteilten Werte, die bei Abwesenheit von Essigsäure gewonnen wurden. Wir erkennen deutlich, daß der von der Kohlensäure belegte Anteil der Base um so höher ist, je größer die im Beginne des Schüttelns vorhandene Laugen-Konzentration ist. Damit ist festgestellt, daß bei Natronlauge und Ammoniak von 12° und bei Natronlauge von 4° in dem ermittelten Grenzwerte noch eine gewisse für die Zeitreaktion zwischen CO₂ und Base innerhalb 0.4 Sekunden verbrauchte Menge von Base enthalten ist. Eine einzige Ausnahme macht die letzte Horizontalreihe, nämlich die der Versuche mit Ammoniak bei 4°. Hier bleibt der Laugen-Verbrauch praktisch konstant und schwankt nur ganz regellos in ziemlich engen Grenzen um einen Mittelwert, der sich zu 0.135 ccm 0.1-n. Lauge berechnet. Es scheint mithin erlaubt, in diesem Werte das tatsächliche Äquivalent der fertig gebildeten Kohlensäure zu sehen. Dabei wollen wir uns dessen bewußt bleiben, daß die nun noch möglichen Versuchsfehler nur in dem Sinne liegen können, daß auch dieser Wert infolge eines minimalen Verbrauches des Ammoniaks durch CO₂ höchstens zu groß, keinesfalls aber zu klein sein kann.

Wir kommen also zu dem Endergebnis, daß in einer 0.00812-m-n. Kohlensäure-Lösung bei 4° nur der Bruchteil $\frac{0.135}{20.3} = 0.0067$ oder 0.67% der Gesamtkonzentration wirkliche Kohlensäure ist, und zwar ionisierte und nicht-ionisierte (beide Anteile wirken ja, wie das Beispiel der Essigsäure und der andern schwachen Säuren zeigt, auf Laugen momentan ein), während der ganze Rest von über 99% als freies Anhydrid in der Lösung enthalten ist.

Wir wollen nun sehen, was sich aus dieser Feststellung hinsichtlich der wahren Stärke der Kohlensäure ergibt.

Theoretisches.

Die scheinbare Stärke der Kohlensäure in der ersten Stufe ist bei 4° nicht bekannt. Walker und Cormack¹⁾ fanden bei 18° den Wert $K_s = 3.04 \cdot 10^{-7}$. Einige vorläufige Leitfähigkeitsmessungen bei 0° lieferten uns sogar einen noch etwas höheren Wert, allerdings unter der sicherlich nicht ganz richtigen Annahme, daß das Grenzleitvermögen von Kohlensäure und das von Natriumbicarbonat denselben Temperaturkoeffizienten haben. Immerhin ist der Schluß erlaubt, daß die scheinbare Affinitätskonstante der Kohlensäure bei 4° nicht sehr verschieden von $3 \cdot 10^{-7}$ ist. Auch ist zu berücksichtigen,

¹⁾ Soc. 77, 13 [1900].

daß bei den andern Säuren, die wir unten zum Vergleiche heranziehen werden, ein Sinken der Affinitätskonstante mit der Temperatur teils beobachtet, teils zu erwarten ist. Wir wollen darum vorläufig mit dem runden Werte $K_s = 3 \cdot 10^{-7}$ rechnen.

Mit seiner Hilfe berechnet sich der Grad der elektrolytischen Spaltung in unserer 0.00812-*m-n*. Kohlensäure-Lösung (bezogen auf die Gesamtkonzentration) aus der bekannten Beziehung:

$$\frac{\gamma_s^2}{1-\gamma_s} = K_s \cdot v$$

zu ¹⁾

$$\gamma_s = \sqrt{3 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{1}{0.00812}} = \sqrt{3 \cdot 10^{-7} \cdot 123} = 0.00608.$$

Das heißt also, daß in der genannten Lösung 0.608% der Gesamtkonzentration auf den Anteil ($H^+ + HCO_3'$) entfallen.

Da aber nach unserer obigen Bestimmung die gesamte hydratisierte Menge der Kohlensäure 0.67% beträgt, so ergibt sich der gespaltene Anteil (γ_w) der wirklichen Kohlensäure zu:

$$\gamma_w = \frac{0.608}{0.67} = 0.91 \text{ oder } 91\%.$$

Danach ist die wahre Stärke der Kohlensäure, bei deren Berechnung wir natürlich auch die Verdünnung der wahren Kohlensäure, nämlich $v = 123 \cdot \frac{1}{0.0067} = 18380$ in unsere Gleichung einzusetzen haben,

$$K_w = \frac{\gamma_w^2}{(1-\gamma_w) \cdot v} = \frac{(0.91)^2}{(1-0.91) \cdot 18380} = \frac{0.828}{0.09 \cdot 18380} = 5.0 \cdot 10^{-4}$$

Das würde aber bedeuten, daß die Kohlensäure in Wahrheit mehr als doppelt so stark ist, wie die Ameisensäure. Wenn wir nun noch berücksichtigen, daß die noch vollkommene Beseitigung etwa noch vorhandener Fehlerquellen nur eine weitere Erhöhung der Affinitätskonstante bringen kann, so sehen wir uns nunmehr gegenüber der wichtigen Tatsache, daß die wahre Stärke der Kohlensäure wenigstens qualitativ in der Richtung liegend gefunden worden ist, die nach allem, was bisher über den Zusammenhang zwischen Stärke und Konstitution bekannt war, erwartet werden mußte.

Es bleibt nun noch übrig, indem wir den oben genannten Wert als Mindestwert betrachten einen Überblick über die Stärkeverhältnisse verwandter Säuren zu geben. Dazu dient die folgende Tabelle:

¹⁾ Hierbei ist $1-\gamma_s$, was hier zulässig ist, gleich 1 gesetzt.

Stärke der Säuren (10^5 K).

Grundverbindung	Substituent (und Stellung)	
	Hydroxyl	Chlor
Ameisensäure 21.4	Kohlensäure > 50	Monochlor-essigsäure 150 α : 150, β : 8.6, α : 140, β : 8.9 γ : 3
Essigsäure 1.8	Glykolsäure 15	
Propionsäure 1.4	Milchsäure 14 β : 3.1	
n-Buttersäure 1.6	γ : 1.9	

Wir sehen also, daß der Kohlensäure als Oxy-ameisensäure in der Reihenfolge der Säuren nunmehr wenigstens qualitativ der Platz zukommt, der ihr gebührt. Was die quantitative Seite der Frage angeht, so ist allerdings für die Kohlensäure noch eine weit höhere Konstante zu erwarten. Denn wenn der Ersatz des nicht-carboxylischen Wasserstoffatoms in der Ameisensäure durch die Methylgruppe eine Verringerung der Stärke auf rund ein Zehntel bewirkt, so ist von seinem Ersatz durch Hydroxyl eine Erhöhung in weit größerem Maße zu erwarten, als sich bei solchen Säuren zeigt, bei denen der Ersatz an einem der Carboxylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom stattgefunden hat. Denn es ist doch unverkennbar, daß mit dem Abstände von der Carboxylgruppe die Wirkung der Substituenten abnimmt.

In der Tat würde die kleine Differenz, die zwischen dem Mittelwerte der momentan verbrauchten Ammoniakmengen und den kleinsten dafür gefundenen Werten besteht, bereits ausreichen, den zu erwartenden Sprung der Stärke der Kohlensäure nach oben zu decken. Wir würden dann nämlich praktisch völlige Ionenspaltung der Kohlensäure errechnen, in dieser Säure also einen nicht nur mittelstarken, sondern geradezu starken Elektrolyten zu sehen haben. Jedoch ist hierbei zu berücksichtigen, daß dann die Kohlensäure so nahe an den Grenzwert der Spaltung für unendliche Verdünnung kommt, daß eine sichere Bestimmung der Konstante, wie bekannt, umöglich wird.

Ob sich in diesem Sinne durch weitere Verfeinerung der Hilfsmittel oder größere analytische Präzision noch etwas erreichen läßt, muß vorderhand dahingestellt bleiben. Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

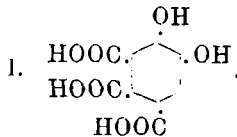
Das Beispiel der Kohlensäure macht es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß auch in andern Fällen, in denen die experimentell bestimmte (scheinbare) Affinitätskonstante die erwartete Beziehung zur Konstitution vermissen läßt, analoge Verhältnisse vorliegen. Das würde also in erster Linie auf das Ammoniak und die Alkylamine usw. zutreffen.

Leider ist in diesem Falle kaum Aussicht vorhanden, auf ähnlichem Wege zum Ziele zu kommen, da bei diesen Substanzen die Verschiedenheit im chemischen Verhalten des hydratisierten und des freien Anteils der Gesamtkonzentration zu fehlen scheint, die bei der Kohlensäure den Weg zu erfolgreicher Behandlung des Problems wies.

140. J. Herzig: Über Galloflavin und Purpurogallin.

(Eingegangen am 14. März 1914.)

Dean und Nierenstein¹⁾ haben aus Purpurogallin durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure eine Substanz erhalten, die sie durch Analyse, Herstellung verschiedener Derivate und Abbau zur *m*-Hemipinsäure beziehungsweise Protocatechusäure als Dioxyhemimellitsäure (I.) charakterisiert haben.



Diese Reaktion war als großer Fortschritt zu begrüßen, insofern dadurch auf nassem Wege ein Naphthalinkern mit einer Einkohlenstoff-Seitenkette wahrscheinlich gemacht wurde. Durch diese Beobachtung war für mich aber auch die Möglichkeit gegeben, die Analogie des Galloflavins mit dem Purpurogallin präziser als bisher nachweisen zu können.

Zusammen mit Hrn. Trenkle habe ich nun bei der Oxydation des Galloflavins sowie des Isogalloflavins mit verdünnter Salpetersäure eine Substanz erhalten, welche in Nadeln krystallisierte, Krystallwasser enthielt und bei 100—104° schmolz. Die Substanz ließ sich auch, nach dem Vorgange von Dean und Nierenstein, durch Überführung in das Silbersalz und nachheriges Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure reinigen und ergab den Schmp. 101—103°. Bei der Dioxyhemimellitsäure lauten die Angaben 103—104° beziehungsweise nach der Reinigung durch das Silbersalz 106—107°.

Die von uns dargestellte Verbindung ließ sich glatt mit Diazomethan methylieren, wie es auch Dean und Nierenstein von der Dioxyhemimellitsäure beschreiben, und das Reaktionsprodukt zeigte den konstanten Schmelzpunkt bei 54—56°. Die beiden Autoren

¹⁾ B. 46, 3868 [1913].