

strohgelbe, glänzende Täfelchen, deren Quantität leider zur Analyse und genaueren Untersuchung zunächst nicht ausreichte. Die Täfelchen sind in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kalter alkoholischer Lauge mit orange-gelber Farbe.

Erwärmt man zum Sieden, so wird die Lösung schnell dunkelbraun und schließlich fast schwarz. Wie in der Einleitung erwähnt, glauben wir, daß diese Substanz das von Möhlau gesuchte am Schwefel pikrylierte *o*-Amino-thiophenol sein könnte. Weitere Versuche müssen darüber Aufklärung bringen.

Die vorstehend mitgeteilte Untersuchung hat ergeben, daß der eine von uns doch recht hatte, als er die Ergebnisse Möhlaus, Beyschlags und Mitsugis für revisionsbedürftig erklärte, jedoch hat sich gleichzeitig gezeigt, daß auch Kehrmann und Schild die Einwirkung von *o*-Amino-thiophenol auf Pikrylchlorid noch nicht genügend studiert hatten.

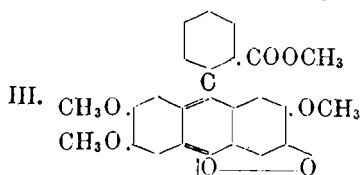
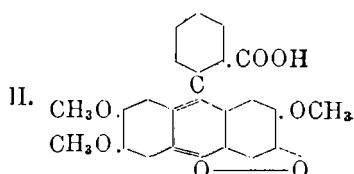
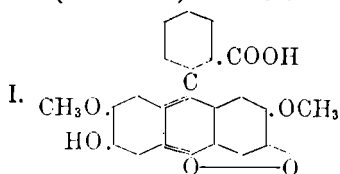
Lausanne, 20. August 1913. Org. Lab. der Universität.

395. F. Kehrmann und Richard Berg¹⁾: Über die Äther und Ester des Oxy-hydrochinonphthaleins²⁾.

(Eingegangen am 28. August 1913.)

Wir stellten uns das nötige Ausgangsmaterial nach den Angaben von Feuerstein und Dutoit³⁾ dar.

Daraus wurden durch Einwirkung von Jodmethyl in alkalischer Lösung ein dem Fluorescein in seinen Eigenschaften sehr ähnlicher Diäther (Formel I), ein Triäther (Formel II) und ein Triäther-ester (Formel III) erhalten.

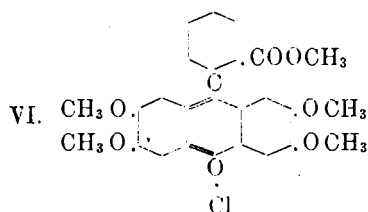
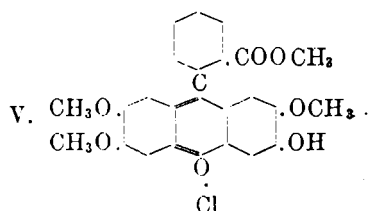
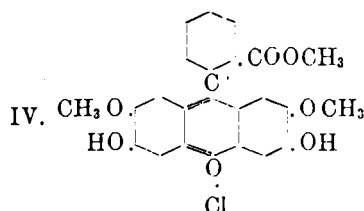


¹⁾ Richard Berg, Dissertation, Lausanne 1913 (Buchdruckerei E. Chaulmontet, Genf).

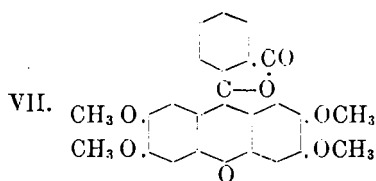
²⁾ B. 34, 2617 [1901], J. Thiele und Carl Jaeger; vergl. auch C. Liebermann, B. 34, 2299 [1901].

³⁾ B. 34, 2637 [1901].

I und II liefern durch Esterifizieren mit Methylalkohol und Salzsäure die entsprechenden Esterchloride (Formel IV und V).



Behandelt man III in Nitrobenzol-Lösung mit Methylsulfat, so entsteht das methylschwefelsaure Salz des Tetraäther-esters (Formel VI des Chlorids), welcher durch Verseifen das Tetraäther-lacton VII liefert.



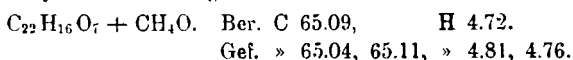
Während die Körper I—VI inklusive chinoid und daher stark farbig sind, ist Nr. VII benzoid und daher farblos.

Sehr interessant sind die Eigenschaften der Salze der Formel VII. Sie zeigen ganz ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Kaliumsalze. Chloroplatinat und Perchlorat sind in Wasser sehr schwer löslich, ziemlich schwer löslich sind Nitrat, Persulfat, Chlorat und Bichromat, leicht löslich Sulfat, Chlorid, Bromid, Jodid und Carbonat. Durch reines Wasser werden die neutralen Salze mit starken Säuren so gut wie nicht hydrolysiert. Die Lösungen reagieren neutral auf Lackmus, schmecken deutlich bitter und färben tannierte Baumwolle seifenecht an. Durch Kaliumbicarbonat in großem Überschuß, so daß die Lösung auf Lackmus stark alkalisch reagiert, werden die Salze in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur erst nach stundenlangem Stehen langsam zersetzt, wobei unter Verseifung das Tetraäther-lacton entsteht.

Experimenteller Teil.

Dimethyläther des Oxy-hydrochinonphthaleins (Formel I).

Je 3 g Phthalein, aufgeschlämmt in 20 ccm Wasser, wurden durch tropfenweisen Zusatz von Natronlauge in das normale Salz übergeführt. Die Lösung wird zuerst gelb, dann braun, rot und endlich violett, welche Nuance durch überschüssige Lauge nicht weiter verändert wird¹⁾. Nun wurde nach Zusatz von 5 ccm Jodmethyl unter Rückfluß mit Quecksilberschluß auf dem Wasserbade bis zum Verbrauch desselben erhitzt. Da sich die Lösung auf Zusatz von Natronlauge in geringem Überschuß wieder violett färbte, wurde die Operation des Erhitzens mit Jodmethyl mit darauf folgendem Alkalisieren so oft wiederholt, bis überschüssige Lauge nicht mehr violett färbte. Nun wurde tropfenweise mit Essigsäure versetzt, bis diese keinen Niederschlag mehr hervorbrachte. Der ausgeschiedene rohe Triäther wurde während des Stehens über Nacht krystallinisch und konnte durch Absaugen entfernt werden. Von ihm ist im nächsten Kapitel die Rede. Das orangefarbene Filtrat enthält die niedriger methylierten Produkte in Form ihrer Natriumsalze. Es wurde mit Salzsäure stark sauer gemacht und der nach längerem Stehen ausgeschiedene krystallinisch gewordene Niederschlag abgesaugt, in einem geräumigen Rundkolben mit etwas konzentrierter Salzsäure übergossen und so lange Wasserdampf eingeleitet, bis mit Ausnahme von etwas dunklen harzigen Nebenprodukten alles in Lösung gegangen war. Dann wurde filtriert, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade etwas eingedampft und 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man erhielt so eine ziemlich reine Krystallisation des Chlorhydrats des Diäthers. Dieses wurde durch Erhitzen mit Wasser unter Zusatz von ganz wenig Natriumacetat hydrolysiert, abgekühlt und der als hellrotbrauner krystallinischer Niederschlag ausgeschiedene Äther zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt so große rotbraune Prismen, welche Krystall-Methylalkohol enthalten, der erst gegen 150° völlig weggeht. Die Analyse der bei 100—110° getrockneten Krystalle stimmte genau auf 1 Molekül Alkohol.



Der Äther ist ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, wenig in kaltem, mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz. Natriumbicarbonat löst leicht unter Bildung des Carboxylsalzes, welches eine gelbstichig-eosinrote, stark grün fluorescierende Lösung gibt. Auf Zusatz von Lauge wird die Farbe röter und die Fluorescenz noch stärker, genau wie beim Fluorescein, unter Bildung des Dinatriumsalzes. Der Schmelzpunkt wurde bei 270—271° gefunden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlichgelb und fluoresciert grün; auf Wasserzusatz keine wesentliche Änderung. Silbernitrat-Lösung erzeugt in einer wäßrigen, mit etwas Natriumacetat versetzten

¹⁾ Existenz von 4 Salzreihen mit Basen?

Lösung einen zuerst amorphen, bald krystallinisch werdenden rot-braunen Niederschlag des in Wasser unlöslichen Silbersalzes.

Trimethyläther (Formel II).

Er ist im vorigen Abschnitt bereits erwähnt. Um von ihm eine möglichst hohe Ausbeute zu erhalten, tut man gut, die Einwirkung von Jodmethyl und Natronlauge so lange fortzusetzen, bis sich in geringen Mengen ein in kalter Lauge unlöslicher Niederschlag, unreiner Triäther-ester ausgeschieden hat. Nach dem Entfernen desselben durch Absaugen wird der Triäther aus dem Filtrat durch Essigsäure ausgeschieden, nachdem er krystallinisch geworden ist, abgesaugt und zuerst aus einem Gemisch von Benzol und Methylalkohol und dann aus reinem Methylalkohol umkrystallisiert. Aus Benzol-Methylalkohol scheidet sich häufig eine wenig gefärbte Form, wahrscheinlich die lactoide, in zusammenhängenden krystallinischen Krusten aus, welche sich durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol in mikroskopische, intensiv orangegelbe Blättchen verwandeln. Wir haben diesen Vorgang zunächst noch nicht näher studiert.

Die reine chinoide Form schmolz bei 257° und ergab die richtige Zusammensetzung bei der Analyse.

$C_{33}H_{19}O_7$. Ber. C 67.97, H 4.43.

Gef. » 67.41. » 4.11.

In kaltem Wasser fast unlöslich, wenig in siedendem, in kaltem Methylalkohol schwer, in siedendem leicht mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich. Die alkalische Lösung ist ebenso gefärbt, ausgesprochen gelb, wie die wäßrige Lösung, und besitzt dieselbe intensiv grüne Fluorescenz. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grünlich-gelb, fluoresciert grün und verändert ihre Farbe durch Verdünnen mit Wasser nicht. In kaltem Benzol fast unlöslich, geht der Körper bei fortgesetztem Kochen damit völlig farblos in Lösung. Wird diese siedend konzentriert, so scheidet sie in der Kälte bisweilen geringe Mengen chinoiden Äthers, bisweilen fast farblose Krystalle aus, die offenbar aus dem lactoiden Äther¹⁾ bestehen.

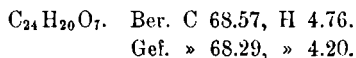
Triäther-Ester (Formel III).

In eine konzentrierte methylalkoholische Lösung des Triäthers wurde unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet und verschlossen zwei bis drei Wochen bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach und nach krystallisieren hellgelbe, lange Nadeln des Esterchlorids (Formel V) aus und das Reaktionsgemisch erstarrt schließlich zu einem dicken Brei.

¹⁾ Die Lösungen in organischen Flüssigkeiten enthalten offenbar Gleichgewichte beider Formen. Es ist wahrscheinlich, daß sich der Monoäther des Fluoresceins ähnlich verhält; auch das Eosin zeigt ein derartiges Verhalten. (A. 372, 312 [1910]).

Das abgesaugte und mit kalter methylalkoholischer Salzsäure etwas gewaschene Produkt wird mit Wasser in einem geräumigen Kolben vermischt; dabei löst es sich zuerst auf, um gleich darauf zu einer roten Gelatine zu erstarren. Durch Zusatz von etwas Natriumacetat zum Neutralisieren der Salzsäure und gelindes Erwärmen auf 60—70° wird der amorphe Niederschlag bald krystallinisch und fällt in Form eines schweren sandigen Pulvers zu Boden. Sobald diese Umwandlung beendet ist, werden die Krystalle abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus einem Gemisch von zwei Teilen Methylalkohol und 1 Tl. Benzol umkrystallisiert.

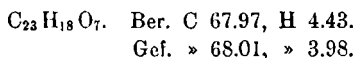
So wurden orangegelbe irisierende Blättchen erhalten, welche äußerlich dem Triäther gleichen, und deren Schmelzpunkt bei 271—272° gefunden wurde. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:



In Wasser und in kalten verdünnten Laugen unlöslich. Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Lösung unter Verseifung und Rückbildung des Triäthers ein. In kaltem Methylalkohol und in Benzol, auch in heißem schwer mit orangegelber Farbe löslich, besser im Gemisch beider Flüssigkeiten. Eine farblose Modifikation existiert anscheinend nicht. Die grünlichgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fluoresciert grün und bleibt auf Wasserzusatz völlig unverändert.

Diäther-Ester (Formel IV des Chlorids).

Dem mit Essigsäure aus seiner von der Darstellung herrührenden alkalischen Lösung gefällten rohen Triäther ist häufig Diäther beigemischt. Diese Tatsache wurde erkannt, als sich aus der benzolalkoholischen Mutterlauge des aus dem Chlorid mittels Natriumacetat ausgeschiedenen Triäther-Esters neben den feinen Blättchen desselben dicke, dunkelrote, kurze Prismen ausschieden, deren Untersuchung ergab, daß sie aus dem Ester des Diäthers bestanden. Dieselben Krystalle konnten in der Tat erhalten werden, als der Diäther in der beschriebenen Weise esterifiziert wurde. Es schieden sich lange, gelbe Nadeln des Esterchlorids aus, die nach Zersetzung mit Natriumacetat und Wasser und Umkrystallisieren des ausgefallenen roten Pulvers aus Methylalkohol denselben Körper lieferten. Die Krystalle enthalten Methylalkohol, welchen sie beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur unter Verlust von Glanz und Durchsichtigkeit verlieren. Der Schmelzpunkt wurde bei 248° gefunden. Der Ester wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.



In kaltem Wasser fast unlöslich, in heißem schwer löslich mit gelblichroter Farbe, löslich mit der gleichen Nuance in kalten verdünnten Laugen. Mit Salzsäure dagegen Bildung eines in langen, gelben Nadeln krystallisierenden Chlorids, welches durch Wasser hydrolysierbar, in verdünnter Salzsäure sehr schwer löslich und dem entsprechenden Salz des Triäther-esters zum Verwechseln ähnlich ist.

Hierdurch erklärt es sich, daß, wenn in dem rohen Triäther sich etwas Diäther befindet, eine Trennung der beiden Substanzen durch Esterifikation mit Methylalkohol und Salzsäure nicht erfolgt. Eine solche tritt jedoch ein, wenn das Gemisch der beiden durch Natriumacetat in Freiheit gesetzten Verbindungen aus Methylalkohol + Benzol umkrystallisiert wird, wobei sich der viel schwerer lösliche Triäther-Ester zuerst ausscheidet.

Salze des 2.3.6.7-Tetramethoxy-phenyl-xanthonium-11-carbonsäure-methylesters. (Tetraäther-esterchlorid, Formel VI).

5 g Triäther-ester wurden in entwässertem Nitrobenzol gelöst und bei 150° mit einem deutlichen Überschuß von frisch destilliertem Dimethylsulfat versetzt. Nach 12-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit viel Äther vermischt, wodurch das Additionsprodukt als dunkles, bald zur Krystallmasse erstarrendes Öl ausgeschieden wurde. Die Ausscheidung wurde in lauwarmem Wasser aufgenommen und viermal hinter einander mit ziemlich viel Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagen des von der wäßrigen Schicht gelösten Äthers durch einen Luftstrom wurde diese mit festem Natriumnitrat gesättigt, wodurch das Pentaäther-nitrat, gemischt mit noch etwas Tetraäther-nitrat, fast völlig in Gestalt orangegelber Krystallblättchen ausgesalzen wird. Der Extraktions-Äther enthält Triäther-ester, während die ursprüngliche Nitrobenzol-Mutterlauge an Wasser beim Durchschütteln damit noch etwas durch Natriumnitrat aussalzbares Pentaäther-Salz abgibt.

Die völlige Entfernung des nicht durch Methylsulfat angegriffenen Anteils des Triäther-esters gelingt durch so oft wiederholtes Ausschütteln kleiner Mengen, 0.5—1 g, des in viel Wasser gelösten Rohnitrats mit Äther, bis dieser farblos bleibt. Nach Entfernen des gelösten Äthers durch einen Luftstrom kann das Nitrat durch nochmaliges Aussalzen abgeschieden und durch Absaugen und vorsichtiges Waschen mit kleinen Mengen Eiswasser rein gewonnen werden. Das Salz läßt sich durch Zusatz von Äther zu seiner Lösung in Nitrobenzol in schön krystallisiertem Zustande erhalten. Auch aus Wasser läßt es sich umkrystallisieren, jedoch sind die Krystalle weniger gut ausgebildet. Eine Stickstoffbestimmung des im Exsiccator getrockneten Nitrats ergab:

$C_{25}H_{23}NO_{10}$. Ber. N 2.81. Gef. N 2.72.

Das Nitrat ist in kaltem Wasser ziemlich, bedeutend mehr in siedendem mit orangegelber Farbe und gelblichgrüner Fluoreszenz

löslich. Die Lösung reagiert ganz neutral auf Lackmus und schmeckt deutlich bitter und zugleich schwach salzig¹⁾. Auf Zusatz von Bicarbonat tritt keine Änderung ein; erst nach stundenlangem Stehen Ausscheidung eines Niederschlags. Natriumcarbonat entfärbt langsam, Natronlauge färbt zuerst blaugrün, worauf langsam Entfärbung eintritt. Der blaugrüne Körper ist offenbar ein Analogon des von v. Liebig beobachteten ersten Einwirkungsprodukts konzentrierter Laugen auf die Diäther-estersalze des Fluoresceins²⁾. Die Tatsache ist sehr interessant, daß die Salze des vollkommen methylierten Oxyhydrochinonphtaleins ähnliche Löslichkeitsverhältnisse in Wasser aufweisen, wie die Salze des Kaliums. So sind Perchlorat und Chloroplatinat sehr schwer löslich, Nitrat, Chlorat, Bichromat, Persulfat mäßig löslich, Chlorid, Bromid und Jodid leicht löslich.

Das Perchlorat scheidet sich momentan in Gestalt eines Niederschlages kleiner, glitzernder, orangegelber Kryställchen durch Zusatz einer heißen Lösung von Kaliumperchlorat zur Lösung des Nitrats aus. Es läßt sich aus siedendem Wasser umkrystallisieren. Zur Analyse wurde es bei 90° getrocknet.

$C_{25}H_{23}ClO_{11}$. Ber. C 56.12, H 4.30.

Gef. » 55.70, » 4.81.

Das Chloroplatinat fällt als orangerotes, krystallinisches Pulver aus. Es ist in heißem Wasser beträchtlich, in kaltem kaum löslich. Zur Analyse bei 110° getrocknet:

$(C_{25}H_{23}O_7Cl)_2 + PtCl_4$. Ber. Pt 15.25, C 46.94, H 3.59.

Gef. » 15.11, » 47.12, » 3.99.

Chlorat, Persulfat und Bichromat krystallisieren langsam aus durch Aussalzen einer wäßrigen Nitrat-Lösung mit den betreffenden Natrium- oder Kaliumsalzen, dagegen ließen sich Bromid, Jodid, Chlorid und Carbonat so nicht aussalzen. Versuche zur Darstellung des Carbonats in fester Form wurden wie folgt ausgeführt:

Die wäßrige Lösung des Nitrats wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Hierbei geht die Carbinol-Form der Base in den Äther über, in welchen dann sofort, nach dem Abtrennen und einmaligem Waschen mit etwas Wasser, durch Natriumbicarbonat-Lösung gewaschenes Kohlendioxyd eingeleitet wurde. Die ätherische Lösung färbt sich intensiv gelb und wird grün fluorescierend, was sich nur durch Bildung von Carbonat erklären läßt. Es gelang jedoch nicht, dasselbe durch Verdunsten krystallisiert zu erhalten, weil es sich dabei unter Selbstverseifung in Tetraäther-lacton und CO_2 spaltet.

Ferner wurde die wäßrige Lösung des Nitrats mit einem sehr großen Überschuß von einer konzentrierten Kaliumbicarbonat-Lösung

¹⁾ Die wäßrige Lösung gibt an Äther nichts ab; er bleibt farblos und färbt sich auch nicht merklich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure.

²⁾ J. pr. [2] 88, 35 [1913].

versetzt und dann sofort mit Nitrobenzol ausgeschüttelt. Letzteres nimmt aus der alkalischen Flüssigkeit das Oxonium-Salz mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz unverändert auf. Das Nitrobenzol wurde von der wäßrigen Flüssigkeit getrennt und noch einmal zur Entfernung etwa mitgerissenen Kaliumcarbonats mit etwas Wasser gewaschen. Äther fällt nunmehr aus der Nitrobenzol-Lösung einen orangegelben krystallinischen Niederschlag, welchen wir zunächst für das Carbonat hielten, der sich jedoch leider als reines Nitrat erwies. Offenbar war der als Carbonat im Nitrobenzol befindliche Anteil durch Äther nicht gefällt worden, weshalb der Versuch in der Weise variiert wurde, daß die das Nitrat enthaltende Nitrobenzol-Lösung mehrmals, etwa 6-mal, mit frischer Kaliumbicarbonat-Lösung durchgeschüttelt wurde. Farbe und Fluorescenz blieben unverändert, jedoch erzeugte Äther-Zusatz keinen Niederschlag, sondern bewirkte allmähliche Entfärbung. Aus dieser Lösung, welche also ohne jeden Zweifel zunächst das Carbonat enthält, wurde durch Abdestillieren des Äthers und Nitrobenzols mit Wasserdampf das im folgenden Abschnitt beschriebene Tetraäther-lacton erhalten. Es war also auch hier Verseifung des anfangs gebildeten Carbonats eingetreten, an dessen Existenz in Lösung nicht mehr gezweifelt werden kann. Vielleicht sind Versuche, es durch Aussalzen darzustellen, doch noch von Erfolg gekrönt, oder das Carbonat des Pentaäthyl-Derivats zeigt bessere Eigenschaften.

Lactoider Tetra-äther (Formel VII).

Eine nicht zu verdünnte wäßrige Lösung des Pentaäther-nitrats wurde kalt mit überschüssiger mäßig konzentrierter Natronlauge versetzt. Es fällt ein flockiger, schmutzig-grüner Niederschlag aus, während sich die Lösung blaugrün färbte. Nach einiger Zeit geht der Niederschlag wieder in Lösung, die grüne Farbe verschwindet und die Flüssigkeit wird hellgelb und grün fluorescierend. Sie enthält jetzt ein Natrium-Salz der Tetramethyläther-carbonsäure neben Spuren chinoider Äther. Durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt dann beim Erwärmen das Lacton als hellgelber krystallinischer Niederschlag. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol wurden farblose Prismen erhalten, welche bei 202° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol in der Hitze leicht ohne Färbung, dagegen in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe und grüner Fluorescenz löslich sind. Der Körper ist noch so stark basisch, daß diese Lösung durch Wasserzusatz kein Lacton ausscheidet¹⁾.

¹⁾ Dasselbe kommt erst nach dem Neutralisieren durch Natriumcarbonat als weißer, flockiger Niederschlag heraus.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Krystalle ergab die folgenden Zahlen.

$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 68.57, H 4.76.
Gef. » 68.18, » 4.44.

Lausanne, 25. August 1913. Org. Lab. der Universität.

396. F. Kehrmann: Zur Beurteilung der Mitteilungen H. v. Liebig's über Resorcin-benzeln und Fluorescein¹⁾.

(Eingegangen am 13. August 1913.)

I. Über Fluorescein, gemeinsam mit Emiljan Loth.

Seit einigen Jahren²⁾ veröffentlicht v. Liebig die Resultate seiner Untersuchungen über die in der Überschrift genannten Körper. Seine Ausführungen fordern in doppelter Hinsicht zur Kritik heraus. In erster Linie sind seine experimentellen Angaben sehr der Korrektur bedürftig; weit schlimmer ist es jedoch, daß er auf Grund vermeintlicher Beobachtungen sich berechtigt glaubt, mit den Resultaten anderer Forscher streng ins Gericht zu gehen. Insbesondere die von mir und meinen Mitarbeitern festgestellten Tatsachen finden wenig Gnade vor seinen Augen.

Wenn seine Behauptungen unwidersprochen blieben, könnten andre leicht zu der,³⁾ wie wir sehen werden, unbegründeten Meinung kommen, v. Liebig habe mit seiner Kritik ganz oder teilweise recht, und das um so eher, als er, wie wir gern anerkennen wollen, seine Ansichten mit bedeutender dialektischer Geschicklichkeit verflucht.

Da ich mich in letzterer Beziehung weniger gut gerüstet fühle, so werden sich meine Ausführungen in erster Linie darauf richten, diejenigen seiner Angriffe zurückzuweisen, die sich auf die von mir festgestellten Tatsachen beziehen, und ich werde nur diejenigen Folgerungen daraus ziehen, die sich mit zwingender Notwendigkeit ergeben.

Es ist jedoch durchaus notwendig, wenigstens an einem frappanten Beispiel die Art der Polemik v. Liebig's zu beleuchten und zwar

¹⁾ Der Abdruck dieser am 13. August, also zwei Tage vor der im Ferienheft dieser Berichte erschienenen letzten Mitteilung v. Liebig's über den gleichen Gegenstand bei der Redaktion eingelaufenen Abhandlung mußte aus formalen Gründen leider um ein Heft verzögert werden. Es konnte daher in derselben auf den speziellen Inhalt der letzterwähnten Mitteilung v. Liebig's nicht Bezug genommen werden, was später nachgeholt werden wird. D. V.

²⁾ J. pr. [2] 85, 97, 241 [1912]; [2] 88, 26 [1913]; Ar. 250, 403 [1912].