

Quantitäten, welche aus einer 1- und 2 procentigen Lösung diffundiren, in derselben Zeit und bei derselben Temperatur ziemlich gut übereinstimmen, aber nicht mehr bei einer 4- und 8procentigen Lösung beider Säuren; in diesen Lösungen diffundirt die Salzsäure rascher. Bei einer Vergleichung der Diffusionsgeschwindigkeiten von CaCl_2 - und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen fand er ebenso wie für die Säuren bei concentrirteren Lösungen die Quantität des diffundirten Nitrats immer geringer, während das Chlorür das Diffusionsvermögen von verdünnteren Lösungen behielt. Ebenso zeigt seine Tabelle für die Nitrate von Ca. Ba. Ag. Na eine bestimmte Abnahme von k mit grösserer Concentration an. Graham findet ebenso wie Weber auch für das Zinksulfat ein analoges Verhalten. Die einzige Substanz, wofür bis jetzt mit einer Steigerung der Concentration eine Zunahme von k endgültig erwiesen ist, scheint mir also die Salzsäure zu sein und vielleicht (nach Graham's Versuchen) ebenso die Schwefelsäure; bei den übrigen untersuchten Salzen ist entweder, wie für NaCl und vielleicht auch andere Chlorüre, die Verminderung von k mit steigender Concentration gering oder, wie für die Nitrate, viel stärker.

Die Aenderungen, welche in den Werthen von k , für dieselbe Substanz aus Lösungen von verschiedener Concentration bestimmt, gefunden sind, sind wahrscheinlich in molekularen Wirkungen zu suchen, welche bei der Lösung von festen Körpern und bei der Verdünnung dieser Lösungen eintreten und welche darin bestehen, dass durch eine weiter fortgesetzte Verdünnung die Molekülaggregate sich immer weiter zersetzen und in kleinere Gruppen von Molekülen zerfallen. Ausführlich soll deshalb an einigen Verbindungen der Einfluss der Concentration näher untersucht werden.

Veendam, April 1883.

353. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Activirung des Sauerstoffs durch freiwerdenden Wasserstoff und die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und salpetriger Säure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

In einer Mittheilung (diese Berichte XVI, 118) habe ich, um möglichst kurz und bestimmt die Unhaltbarkeit der von M. Traube aufgestellten Hypothese über die Wirkung von Palladiumwasserstoff auf den indifferenten Sauerstoff der atmosphärischen Luft nachzuweisen, 4 Reaktionen zusammengestellt, durch welche man sich überzeugen kann, dass die Oxydationen, welche aus Palladium austretender Wasserstoff in Berührung mit Sauerstoff auszuführen vermag, andere und

zwar energischere sind als diejenigen, welche durch Wasserstoffhyperoxyd geschehen, dass also die von Traube bestrittene Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff im status nascendi gar nicht gelegnet werden kann.

In einer umfangreichen Entgegnung in diesen Berichten XVI, 1201 bis 1208, sucht Hr. Traube seine Hypothese zu retten, aber nicht durch neue Versuchsergebnisse, sondern durch allerlei Anklagen, welche er gegen mich richtet, von denen aber auch nicht eine zutreffend ist. Die Reaktionen, welche ich als entscheidend hervorgehoben habe, sind von ihm nur theilweise einer kurzen und nicht geeigneten Prüfung unterworfen, meine Mittheilung selbst ist nur flüchtig gelesen und deshalb sind Missverständnisse nicht vermieden. So wird von ihm angegeben, dass ich durch Einwirkung von Rhodiumwasserstoff auf atmosphärische Luft und Ammoniak salpetrige Säure nicht erhalten habe, obwohl von mir ausdrücklich erwähnt ist, dass Rhodiumwasserstoff mit Sauerstoff dieselben Oxydationen ausführe wie Palladiumwasserstoff; meine Angabe über die spaltende Wirkung von Rhodiummohr auf Ameisensäure scheint hier verwechselt zu sein. Ein ähnliches Missverständniss kann auch nur der wiederholten Behauptung Traube's, dass ich von Wasserstoffentwicklung in lebenden Geweben gesprochen habe, zu Grunde liegen. Zu welchen Schlüssen Traube's Versuche mit Muskeln berechtigten, werde ich an einem anderen Orte zu besprechen bald Gelegenheit haben; für die hier vorliegenden Fragen sind diese Versuche ganz bedeutungslos.

Hinsichtlich der erwähnten 4 Reaktionen beanstandet Traube die sehr empfindliche erste (mit Jodkaliumamylumlösung) mehr als sie verdient. Grosse Vorsicht verlangt sie bekanntlich. Ueber die sehr charakteristische Wirkung von Palladiumwasserstoff auf Blutfarbstoff gegenüber der des Wasserstoffhyperoxyds schweigt er ganz. Die Einwirkung von Palladiumwasserstoff und Sauerstoff auf Indigosulfosäure ist nur $\frac{1}{4}$ Stunde lang, die auf Ammoniak nur während einer Stunde geprüft und in beiden Versuchen so unverhältnissmässig grosse Flüssigkeitsmengen für ein kleines Palladiumblech verwendet, dass auch bei längerer Versuchsdauer der Nachweis der Oxydation von Indigosulfosäure ebenso von Ammoniak ein mindestens viel schwieriger sein musste als bei Anwendung des hundertsten Theiles dieser Flüssigkeitsquantitäten.

Dass Traube sich von der Unhaltbarkeit seiner Einwendungen gegen meine Angaben nicht überzeugt, auch die Abhängigkeit der Wirkung des Palladiumwasserstoffs von der Menge des allmählich freiwerdenden Wasserstoffs nicht erkannt hat, ist lediglich durch die mangelhafte Ausführung dieser Versuche veranlasst.

Durchaus mit Unrecht wird mir vorgeworfen, Graham in unrichtiger Weise als Gewährsmann citirt zu haben. Graham schildert

in mehreren Versuchen¹⁾, dass bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aus damit beladenem Palladium allmählich entweicht. Er überzeugte sich, dass Palladium sein fast 1000faches Volumen Wasserstoff aufzunehmen vermag; in einem Falle fand er das 333fache Volumen Monate lang im Palladium im Vacuum zurückgehalten, hier war also der Gehalt weit von der Sättigung entfernt. Meine Versuchsergebnisse weichen von den Angaben Graham's nicht ab, wie ich auch früher²⁾ bereits sie geschildert habe.

Hr. Traube klagt ferner darüber, dass ich seine Versuche nicht genügend beachtet und einige getadelt habe, ohne anzugeben, was an ihnen mangelhaft sei. Er wirft mir sogar vor, »heftig polemische Behauptungen« gegen ihn gerichtet zu haben. Wer meine letzte Mittheilung, die einzige knapp gehaltene Vertheidigung gegen eine ganze Reihe theils umfangreicher Abhandlungen von Hrn. Traube voll von Angriffen gegen mich liest, wird, glaube ich, von der Anklage der Polemik mich freisprechen müssen. Allerdings gefällt es Hrn. Traube, es so darzustellen, als habe ich ihn angegriffen, während thatsächlich ich mich schon zum zweiten Male gegen ungenügend motivirte und von mir nicht hervorgerufene Angriffe von ihm³⁾ zu vertheidigen habe. Seine Versuche habe ich getadelt und geglaubt, dass die Bezeichnung einiger derselben zur Charakterisirung genügen würde, weil beim Lesen der Beschreibung die Mängel sofort auffallen. Im ersten derselben soll Lösung von Indigosulfosäure mit Luft, Zink und Schwefelsäure geschüttelt sein; die dann abgegossene Lösung bläut sich beim Stehen an der Luft. Ich sehe hierin den Beweis, dass gar kein Sauerstoff in der Lösung war, als sie sich entfärbte. Im Versuche II auf Seite 2431 werden Palladiumbleche mit und ohne Wasserstoff in Lösungen von Jodkaliumkleister und etwa vorhandenem Wasserstoffhyperoxyd gebracht, dann in ganz damit gefüllten Flaschen behufs Abhaltung der Luft verschlossen. Die Lösungen mussten meiner Ansicht nach Sauerstoff absorbirt enthalten, ausserdem wird bekanntlich Wasserstoffhyperoxyd durch Palladium auch als Blech unter Bildung von indifferentem Sauerstoff zersetzt. Ist es nun Polemik, dass ich es für überflüssig gehalten habe, diese sofort erkennbaren Mängel näher zu schildern?

Da nun Traube bei seinen Angaben beharrt und es nach der Darstellung, welche er in seiner letzten Mittheilung giebt, scheinen kann, als habe dieselbe vielleicht nach der einen oder anderen Seite

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Supplbd. V, S. 54, No. 3 und S. 56, No. 6; ferner VI, S. 291.

²⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. II, S. 21 und 22.

³⁾ Vergl. diese Berichte X, 510 und 1984; beantwortet von mir diese Berichte X, 693; XI, 62.

hin eine Berechtigung, so halte ich es für zweckmässig, im Folgenden eine nähere Beschreibung einiger älterer und neuerer Versuche und deren Resultate zu geben, welche über die Bildung und Zersetzung des Wasserstoffhyperoxyds und über die Bildung der salpetrigen Säure Aufschlüsse geben und weiterhin beweisen, dass der Wasserstoff im status nascendi ebenso wie andere sich leicht selbstoxydierende Stoffe den indifferenten Sauerstoff zu activen Sauerstoff umwandelt.

Ueber das Wasserstoffhyperoxyd.

Wie längst bekannt, wird Wasserstoffhyperoxyd durch Platin, Palladium, Rhodium zu indifferentem Sauerstoff und Wasser zersetzt und zwar langsam durch diese Metalle als Blech, schnell bei feiner Vertheilung als Mohr. Von gleichen Portionen einer Lösung in Wasser, welche nach der Titrirung mit Permanganat 0.4786 g H_2O_2 im Liter enthielt, wurde die eine mit Rhodiummohr, die andere mit Platinblech 24 Stunden unter Glasverschluss stehen gelassen, dann mit Permanganat titirt. Die erstere enthielt nur noch 1.407 mg H_2O_2 , die andere 0.2464 g im Liter; der Gehalt der übrigen H_2O_2 -Lösung erwies sich zu gleicher Zeit unverändert. Dieselbe Zerlegung erfolgt auch, wenn die Metalle mit Wasserstoff beladen sind. Je concentrirter die H_2O_2 -Lösung ist, desto heftiger beginnt die Zerlegung beim Einbringen der Metalle, mässigt sich allmählich und wird selbst am Rhodiummohr schliesslich kaum bemerkbar, wenn man durch Reaktionen, z. B. Chromsäure und Aether, in der Lösung noch H_2O_2 nachzuweisen im Stande ist. In einem Versuche mit ausgeglühtem Rhodiummohr hörte bei 21° die erkennbare Gasentwicklung auf, als der Gehalt der Flüssigkeit ungefähr 20 mg H_2O_2 im Liter betrug.

Wenn man unter möglichst günstigen Verhältnissen mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech mit etwas Wasser und atmosphärischer Luft schüttelt, so erreicht der Gehalt des Wassers am Wasserstoffhyperoxyd diese Höhe nicht. Mochte die Einwirkung wenige Minuten oder $\frac{1}{4}$ Stunde, $\frac{1}{2}$ Stunde oder mehrere Stunden gedauert haben, der Gehalt stieg gewöhnlich nicht höher als 2 mg H_2O_2 im Liter; das Höchste, was einmal durch Reaktionsvergleichung nicht durch Permanganat gefunden wurde, war 6 mg im Liter. Da nun solche schwache Lösungen von H_2O_2 die Blaufärbung des Aethers durch Ueberchromsäure bei der Prüfung mit Chromsäure nur undeutlich gaben, durch Platinmohr keine Entwicklung von Sauerstoffbläschen erfolgt, so habe ich von vornherein Bedenken getragen, lediglich gestützt auf die Reaktion gegen Indigosulfosäure und Eisenvitriol eine Bildung von H_2O_2 durch Palladiumwasserstoff mit voller Entschiedenheit zu behaupten. Aus den beschriebenen Bestimmungen und Reaktionen ergibt sich, dass es sich unter diesen Verhältnissen nicht, wie Traube mehrmals

angiebt, um eine reichliche H_2O_2 -Bildung handelt, sondern nur um Spuren. In meinen Angaben über die Bildung von Nitrit aus Stickstoff und Sauerstoff mittelst Wasserstoff im status nascendi glaubt Traube einen Beweis zu finden, dass ich gar nicht auf H_2O_2 untersucht habe und dieser vermeintliche Befund hat ihm so wichtig geschienen, dass er ihn durch gesperrte Schrift auszeichnet. Hätte er den Versuch selbst und mit Vorsicht ausgeführt, würde er wohl unterlassen haben, dies überhaupt zu schreiben, denn seine vorgefasste Meinung ist ebenso unrichtig wie seine Angaben über die Eigenschaften und die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds.

Bei Anwesenheit von Stoffen, welche durch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt werden, kann dasselbe, wie begreiflich, nicht entstehen oder muss nach seiner Entstehung alsbald zersetzt werden. So ist bekannt, dass Eisenvitriol von H_2O_2 schnell oxydirt wird; Wasserstoff im status nascendi verhält sich nicht wesentlich anders. Wird H_2O_2 aber unter Oxydation von Eisenoxydulsalz oder Wasserstoff zersetzt, so tritt zugleich kräftige Oxydation vorhandener oxydabler Stoffe ein. Es ist dies längst bekannt vom H_2O_2 und Eisenvitriol gegen Indigosulfosäure. Mischt man käufliches Wasserstoffhyperoxyd mit Lösung von Indigosulfosäure, streut etwas Zinkstaub in die Lösung, fügt von Zeit zu Zeit einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu und schüttelt öfters um, indem man zugleich darauf achtet, dass stets noch etwas Wasserstoffhyperoxyd vorhanden ist, so tritt zwar langsam aber allmählich sehr ausgiebige Oxydation der Indigosulfosäure ein, während diese Oxydation durch H_2O_2 allein auch bei mehrtägigem Stehen nicht erfolgt. Ebenso wirkt Wasserstoff aus Palladiumwasserstoff freiwerdend, nur wird bei diesem Versuche das H_2O_2 auch theilweise durch das Palladium unter Bildung von indifferentem Sauerstoff zerlegt, so dass sich kaum bestimmen lässt, in wie weit der letztere oder das Wasserstoffhyperoxyd zur Oxydation herangezogen wird. Bei passender Versuchsanordnung (deren Beschreibung hier zu weit führen würde) lässt sich auch durch Elektrolyse in einer Wasserstoffhyperoxyd enthaltenden Lösung mit dem an der Platinelektrode sich entwickelnden Wasserstoff Indigosulfosäure kräftig oxydiren.

Ausgeglühtes Platin- oder Palladiumblech übt auf das Verhalten von H_2O_2 zu Indigosulfosäure, wie ich früher schon beschrieben habe, auch bei mehrtägiger Einwirkung keinen Einfluss und die Geschwindigkeit der Oxydation ist nicht abhängig vom Gehalte der Lösung an H_2O_2 , sondern von der Quantität des freiwerdenden Wasserstoffs.

Ueber die Bildung von salpetriger Säure.

Viel complicirter als gegen Indigosulfosäure ist das Verhalten von Wasserstoffhyperoxyd gegen Ammoniak. Man kann zwar ziemlich

starke Lösungen von H_2O_2 mit einigen Tropfen Ammoniak oder Lösung von Ammoniumcarbonat mit oder ohne Zusatz von Aetznatronlauge oder Natriumcarbonat 24 Stunden stehen lassen, ohne dass Bildung von Nitrit erfolgt, aber beim längeren Stehen selbst mit geringen Mengen vom Hyperoxyd bildet sich salpetrige Säure. Die letztere entsteht auch, wenn eine verdünnte Lösung von H_2O_2 mit ein wenig Natriumcarbonat und Ammoniak unter einer Glasglocke über concentrirter reiner Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet wird.

Sehr schnell bildet H_2O_2 auch in sehr verdünnter Lösung Nitrit, wenn die Lösung mit wenigen Tropfen Aetzammoniak und ein wenig Natronlauge oder Natriumcarbonat in einer Retorte siedend auf sehr kleines Volumen abgedampft wird. Diese Nitritbildung aus Ammoniak und H_2O_2 kann als Vorlesungsversuch benutzt werden, da sie schnell ausführbar ist und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in der farblosen Flüssigkeit die salpetrige Säure mit den bekannten Reagentien sehr schön nachgewiesen werden kann.

Enthält eine Lösung nur geringe Spuren von H_2O_2 , so können die Reaktionen auf salpetrige Säure mit Sulfanilsäure und Naphtylamin sowie mit Phenylendiamin ohne Störung vorgenommen werden, aber schon bei weniger als 0.01 pCt. H_2O_2 gehalt werden diese Reagentien zersetzt; Phenylendiamin färbt sich zunächst schwach braun, allmählich immer dunkler werdend, Sulfanilsäure und schwefelsaures Naphtylamin geben keine Purpurfärbung, sondern Niederschlag und allmählich Braunfärbung.

Stellt man in eine verdünnte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd nach Zusatz von etwas Ammoniak ein ausgeglühtes Palladium- oder Platinblech, so ist nach 24 Stunden eine geringe Spur von Nitrit nachweisbar in der Lösung, während die nicht mit dem Metalle in Berührung gebrachte Flüssigkeit noch kein Nitrit enthält. Die gleiche Nitritbildung erhält man in wenigen Stunden durch ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech; nach 24 Stunden ist sie wohl 10 Mal so stark als ohne Wasserstoff. So wie Palladiumwasserstoff wirken auch kleine Quantitäten Zinkstaub in die Lösung gebracht und öfters durch Umschütteln aufgeführt. Der Gehalt der Mischung an H_2O_2 ist bei diesen Reaktionen ohne wesentlichen Belang; dasselbe wird zur Oxydation erst befähigt durch Einwirkung des Wasserstoffs im status nascendi.

Die Nitritbildung bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt stets nur langsam. Wird aus Palladiumblech, frisch mit Wasserstoff beladen, letzterer zunächst unter Schäumen frei, oder wird auf Zink starkes Ammoniak gebracht, so bildet sich nicht nachweisbar salpetrige Säure, ebensowenig bei Zusatz von Eisensulfat zu einer Mischung von Wasserstoffhyperoxyd und Ammoniak. Eisenoxydulhydrat und Zink oxydiren

sich viel leichter als Ammoniak, sie reduciren auch Nitrit zu Ammoniak, ebenso geschieht dies durch Palladiumwasserstoff bei Abwesenheit von Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd.

Gefälltes Schwefeleisen mit Wasser, Ammoniak und Luft geschüttelt, giebt allein Schwefel, Eisenoxydhydrat und etwas unterschwefligsaures Salz. Es entsteht hierbei keine Spur von Nitrit.

Ich habe früher¹⁾ eines Versuches Erwähnung gethan, in dem sich Bildung von salpetriger Säure durch Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Wasser, Stickstoff und Sauerstoff ergeben hatte. Dieser Versuch ist später von mir unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Cautelen zur sicheren Vermeidung des Zutritts von Ammoniak und salpetriger Säure mehrmals wiederholt. Alle bei dem Versuche benutzten Glasapparate und Kautschukschläuche waren unmittelbar vor Beginn des Versuchs ebenso wie die mit Wasserstoff beladenen Palladiumbleche mit Wasser gereinigt, welches mit etwas reiner Schwefelsäure, dann nochmals mit ein wenig reiner Natronlauge destillirt war. Die durch den Apparat gesogene Luft ging durch mehrere Flaschen mit concentrirter, reiner Schwefelsäure, darauf durch mehrere Waschflaschen mit Natronlauge, dann durch eine Waschflasche mit reinem Wasser. Aus dem Glasapparat, in welchem sich die nassen Bleche von 91 Quadratcentimeter Oberfläche und 13.2 g Gewicht befanden, ging die Luft durch eine Waschflasche mit etwas reinem Wasser, dann durch Natronlauge, zuletzt durch Schwefelsäure. Die Bleche wurden 3 Tage im Apparate gelassen und täglich nur alle zwei bis drei Stunden eine kleine neue Portion Luft mit einer kleinen Wasserluftpumpe hindurchgesaugt. Bei Beendigung jedes Versuchs wurden die Bleche und das Innere des Glasapparates mit ein paar Cubikcentimeter reinen Wassers abgewaschen, 2 bis 3 Tropfen reiner Natronlauge hinzugefügt und in tubulirter Retorte die Mischung auf sehr kleines Volumen siedend eingedampft. Nach dem Erkalten mit reiner verdünnter Schwefelsäure angesäuert und 1) mit Jodkaliumkleister, 2) mit Sulfanilsäure und schwefelsaurem Naphtylamin, 3) mit Phenylendiamin, 4) mit Indigosulfosäure, 5) mit Eisenvitriol und concentrirter Schwefelsäure auf salpetrige Säure geprüft. In derselben Weise geschah die Prüfung des Wassers in der Waschflasche, in welche die Luft beim Durchsaugen aus dem Glasapparate zunächst eintrat. Die Reaktionen mit Indigosulfosäure sowie mit Eisenvitriol und Schwefelsäure gelangen nicht deutlich, wohl aber die drei übrigen deutlich mit dem Wasser der Waschflasche, mit Jodkaliumkleister sowie mit Sulfanilsäure und Naphtylamin auch das Wasser, mit dem die Bleche und das Innere des Glasapparates abgespült waren. Da die Reagentien sorgfältig untersucht waren, weiss ich nicht anzugeben, wo

¹⁾ Diese Berichte XII, 1553.

durch eine Täuschung veranlasst sein könnte, doch werde ich weiterhin untersuchen, ob nascirender Sauerstoff im Stande ist, den Stickstoff der Luft unter günstigen Verhältnissen zu oxydiren. Die Verdächtigung, welche Traube gegen meine betreffenden Angaben ausgesprochen hat, ergaben sich als ganz hinfällig. Diese Versuche sind bereits längere Zeit vor dem Erscheinen seiner letzten Mittheilung ausgeführt.

Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht¹⁾, dass H_2O_2 durch Reduktion des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen und er hat darin wohl recht, dass es bei der Einwirkung von Wasserstoff im status nascendi auf den Sauerstoff der Luft zuerst gebildet wird, wenn leicht oxydable Stoffe gar nicht oder nur in sehr geringen Mengen zugegen sind, es ist aber hierbei die Quantität des Wasserstoffhyperoxyds nie reichlich, kann nicht reichlich sein und muss beim Vorhandensein oxydabler Stoffe durch den weiterhin freiwerdenden Wasserstoff ebenso wie der indifferente Sauerstoff selbst zersetzt und zu Oxydationen verwendet werden, wie die geschilderten Versuche beweisen. Die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds ist die höchste Oxydation des Wasserstoffs und sie erläutert ebenso wie die Oxydation der Indigosulfosäure und die Bildung der salpetrigen Säure nach den oben beschriebenen Versuchen die Richtigkeit meines Ausspruchs, dass der Wasserstoff im status nascendi dem indifferenten Sauerstoff zu kräftiger Oxydation die Befähigung verleiht, ihn activ macht.

Strassburg, 20. Juli 1883.

354. C. Böttinger: Zur Kenntniss der Anilbrenztraubensäure.

(Eingegangen am 29. Juli.)

Einige Erfahrungen, welche ich über die Bildung und das Verhalten der Anilbrenztraubensäure gegen Brom gesammelt habe, dürften vielleicht der Mittheilung werth sein.

Was die Bildung der Anilbrenztraubensäure anbelangt, so drückte ich mich über dieselbe Jahrgang X dieser Berichte S. 821 in der Weise aus, »dass bei der Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure ein Kampf zwischen den durch die Namen Säure und Keton ausgedrückten Eigenschaften stattfindet, in dessen Verlauf sich die bindende Kraft der

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. 2, S. 25.