

Untersuchungen über die Hydrogenisierung der Fette.

I. Mitteilung: Ueber den Einfluss einiger Substanzen auf Nickelkatalysator.

Von

Gen-itsu Kita und Tetsuro Mazume.

(Eingeg. am. 17. Januar 1923.)

Daß der Nickelkatalysator von verschiedenen Substanzen beeinflusst wird, ist seit der ersten Arbeit von Sabatier allgemein bekannt. Es gibt einige Substanzen, die giftig und hindernd sind, während andere seine Wirkung befördern. Von den ersten werden z. B. Schwefel, Halogen und Kohlenoxyd genannt. Von den zweiten wurden verschiedene Substanzen patentiert, um ihre beschleunigende Wirkung technisch zu verwenden. Nach einem Patent¹ der Badischen Anilin- und Sodafabrik wirken die schwer schmelzbaren und reduzierbaren Metalloxyde und Salze, besonders von Erdmetallen, beschleunigend auf den Nickel-, Cobalt-, Eisen- und Kupferkatalysator. Aluminiumoxyd, Titaniumoxyd, Calciumaluminat, Calciumphosphat, eine Spur von Ätznatron sind dahin gehörige Beispiele, und zwar wirken die Salze als solche, während die Säuren bezw. Basen getrennt keine Wirkung ausüben.

Bosch, Mittasch und Schneider² geben an, daß die Komplexsalze des Fluors, der phosphorsaure Kalk, das Boroxyd und der borsaure Kalk beschleunigend auf den Nickelkatalysator wirken.

1) E.P. 2306 (1914).

2) U.S.P. 1216933 (1917), 1215335 (1917), 1271013 (1918).

Von organischen Verbindungen schreibt Higgins,¹ daß einige flüchtige Säuren wie Ameisensäure fördernd wirken.

Bedford und Erdmann² teilen die fördernde Wirkung einiger Oxyde mit, und die Chemische Fabrik auf Aktien, vorm. E. Schering,³ schreibt von einer günstigen Wirkung einer kleinen Menge des kohlensauren Natrons.

Auch S. Ueno⁴ hat den Einfluß verschiedener Substanzen weiter Klassen untersucht. Unter seinen Resultaten ist bemerkenswert, daß Fettsäuren eine fördernde Wirkung besitzen.

Wir selbst haben den Einfluß einiger Substanzen in verschiedenen Mengenverhältnissen und unter gewissen Beimischungsumständen untersucht, um ihre Beziehung zur Wirkung zu vergleichen.

Den Resultaten nach hängt die Wirkung der Substanzen von den Bedingungen der Anwendungen ab, und es gibt hier ebenso eine optimale Menge, wie im Falle von Enzymen, und man muß darauf achten, will man die betreffende Substanz möglichst günstig auswerten.

Experimenteller Teil.

Reinigung des Wasserstoffes.

Der in den Versuchen benützte Wasserstoff war elektrolytischer und komprimiert. Er war sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit, wie man aus der beiliegenden Abbildung ersehen kann. Es ist zu bemerken, daß er schwer von einer kleinen Menge Sauerstoff zu befreien ist. Zwei Waschkolben mit Pyrogallol nach der Vorschrift von Treadwell⁵ genügen dazu

1) E.P. 18282 (1912).

2) Journ. f. prakt. Chem. **87**, 425 (1913).

3) D.R.P. 219 043, 219 044 (1908).

4) Journ. Chem. Ind. (Tokio) **21**, 898 (1918), **23**, 845, 911 (1920), **25**, 777 (1922).

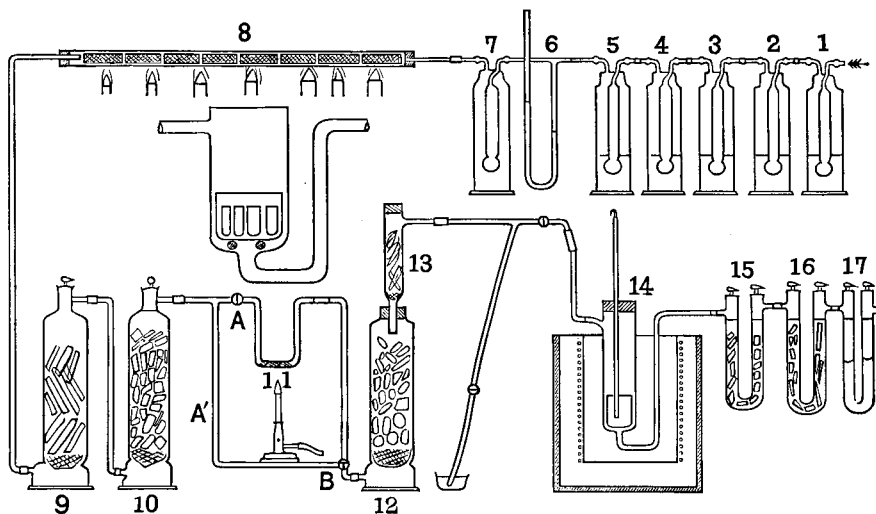
5) Treadwell, Analytische Chem. Bd. II., 665 (1921).

nicht. Daher haben wir einen Brennofen von einem Meter Länge mit Kupfernetzen und außerdem Platinasbest eingeschaltet. Um eine Explosion im Anfang der Leitung des Wasserstoffes zu verhüten, wird der Wasserstoff anfangs durch den Umweg A' und erst nach dem Auswaschen des Systems mit Wasserstoff durch Platinasbest abgeleitet.

Es ist gewöhnlich nicht nötig, den Platinasbest zu erhitzen. Trotzdem wurde er bei uns schwach erwärmt, um die Wirkung zu verstärken.

Reduktion des Nickeloxydes.

Nickeloxyd wurde aus dem kohlen-sauren Nickel, das aus salpetersaurem Nickel mit kohlen-saurem Natron gefällt, ausgewaschen, und im Dampfschrank getrocknet worden, durch dreistündiges Erhitzen bei ca. 350° C. hergestellt.



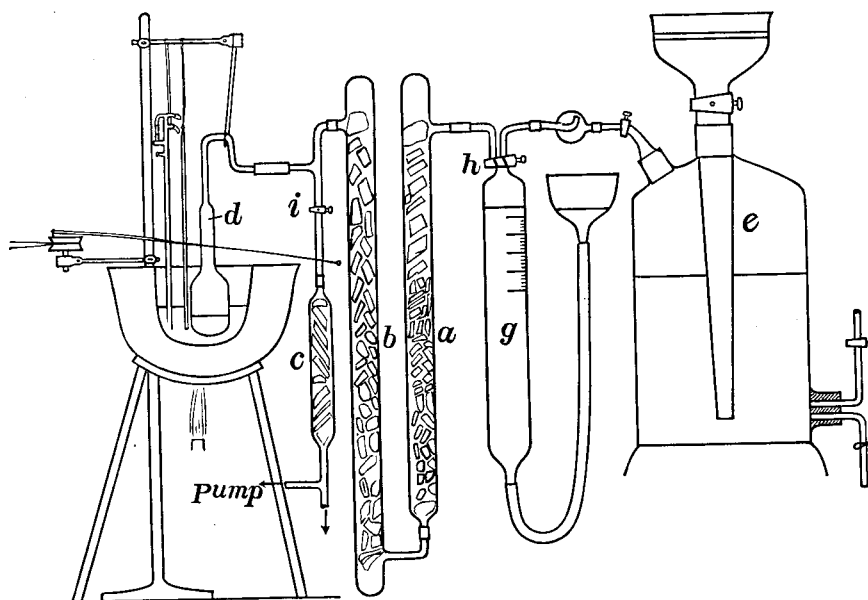
Reduktionsapparat.

- | | | |
|------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| 1. u. 2. Pyrogallol. | 7. Leere Flasche. | 12. CaCl_2 |
| 3. KmnO_4 | 8. Brennofen. | 13. Natrium. |
| 4. KOH. | 9. KOH-Stücke. | 14. Reduktionsofen. |
| 5. Konz. H_2SO_4 . | 10. CaCl_2 . | 15. u. 16. CaCl_2 . |
| 6. Druckmesser. | 11. Pt-Asbeströhrchen. | 17. Konz. H_2SO_4 . |

Bei der Reduktion wurde jede Probe in ein besonderes kleines Glasgefäß gebracht, mit dem gereinigten Wasserstoff bei ca. 350°C ., so lange Wasserbildung stattfand, erhitzt, unter dem Wasserstoffstrom gekühlt und mit den bei der Härtung zu verwendenden Öltropfen bedeckt, um Oxydation zu verhüten.

Hydrogenisierung.

Die Hydrogenisierung wurde in einem geschlossenen Glasrohr von ca. 100 ccm Inhalt ausgeführt. Der Katalysator wurde mit dem Glasgefäß zusammen hinein geworfen, das gereinigte Öl zugesetzt und dann das Glasröhrchen zugeschmolzen.



Hydrogenisierungsapparat.

- | | | |
|---------------------------|------------------|---------------------------|
| a u. b. CaCl_2 . | c. Knochenkohle. | d. Hydrogenisierungsrohr. |
| e. Wasserstoff. | g. Meßzylinder. | |

Vor der Hydrogenisierung wurde das System a-b-c-d evakuiert, mit dem auf dem ausgekochten Wasser gesammelten gereinigten Wasserstoff einige Male ausgewaschen und im evakuierten Zustande im Ölbad ungefähr 20 Minuten

auf die Hydrogenisierungstemperatur erhitzt. Dann wurde Wasserstoff zugeleitet, die Höhe im Meßzylinder abgelesen, die Schüttelmaschine in Betrieb gesetzt und die absorbierte Gasmenge alle fünf Minuten gemessen. Die Manipulationen sind aus der Abbildung leicht verständlich.

1. Aluminiumoxyd.

Aluminiumoxyd wurde aus essigsauerm Aluminium durch achtstündiges Erhitzen bei 350°C. hergestellt.

(1) Aluminiumoxyd wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt und sein Einfluß bestimmt.

Bei diesen Versuchsreihen wurden 5 ccm mit Ätzalkali gereinigten Sojabohnenöls verwendet. Seine Jodzahl betrug 130. Theoretisch sind zur vollständigen Hydrogenisierung 567 ccm Wasserstoff bei 20°C. unter 760 mm Druck nötig.

Reduziertes Nickel 0·05 g, d.h. ca. 1% des Öles.
 Hydrogenisierungstemperatur 170°C.

Die Bedingungen der Hydrogenisierung sind in diesen Versuchsreihen ganz gleich, wenn nichts Besonderes bemerkt wird.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge von Al ₂ O ₃ in Proz. des Nickels.											
0	5	9	12	14	16·5	19	23	27	30	38	43·5
2	6	11	15	19	23	25	28·5	33	38	44	49
4	3	7	10	13	15·5	18	21	24	27	32	36
6	3	6	8·5	11	12	13	16	18·5	21	24	27
8	2·5	5	7	8	9	10	13	15·5	18	20	22

Dieses Beispiel zeigt, daß 2 Proz. Aluminiumoxyd auf den Nickeltatsyator etwas fördernd wirken, während höhere Prozente genau das Gegenteil bewirken.

(2) Aluminiumoxyd wurde dem Nickeloxyd zugesetzt und dann zusammen mit diesem mit Wasserstoff behandelt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge von Al_2O_3 in Proz. des Nickels.											
0	5	10	14	18	21	25	31	38	44	53	61
2	6	11	17	26	33	40	52	63	73	87	101
4	5	10	14	18	22	26	33	40	47	56	66
6	5	7	9	10	11	12	14	16	18	20	22

In diesem Beispiel wirken 2 und 4 Proz. Aluminiumoxyd fördernd, während höhere Prozente störend sind.

(3) Aluminiumhydroxyd wurde aus Alaun mit Ammoniakwasser niedergeschlagen, gewaschen und dialysiert, um jede Spur von Sulfur zu beseitigen. Darauf wurde es mit Nickelhydroxyd im Schlammzustand gemischt, getrocknet und reduziert, wie oben angegeben.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge von Al_2O_3 in Proz. des Nickels.											
0	4	7	9	11	13	15	18	21	24	28	31
4	4	8	13	18	23	29	37	44	50	58	68
6	6	11	17	23	30	37	46	57	68	82	96
8	6	11	18	28	37	48	69	91	112	144	176
10	6	11	17	24	32	41	57	74	90	110	130

Bei diesem Beispiel ist zu bemerken, daß die Substanz eine enorme fördernde Wirkung zeigt, und daß es eine optimale Menge gibt.

2. Phosphorsaures Magnesium.

Phosphorsaures Magnesium wurde aus salpetersaurem Magnesium mit phosphorsaurem Natrium gefällt. Der zuerst dekantierte, dann auf dem Filter gründlich ausgewaschene Niederschlag wurde im Trockenschrank getrocknet.

(1) Die Probe wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. phosphorsaurem Magnesium in Proz. des Nickels.											
0	4	6	8	10	11	12	14	17	19	22	24
2	5	8	10	12	13.5	15	18	21	25	31	37
4	3	5	6	7	8	9	11	14	16	18	20
6	4	6	8	9	11	12	13	14	16	17	18
8	3	5	7	10	11	12	14	15	16	17.5	18

In diesem Beispiel wirken 2 Proz. phosphorsaures Magnesium fördernd, während ein höherer Prozentsatz schwach störend wirkt.

(2) Die Probe wurde dem Nickeloxyd zugesetzt, dann zusammen mit diesem mit Wasserstoff behandelt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. phosphorsaurem Magnesium in Proz. des Nickels.											
0	6	10	14	18	21	25	31	38	44	53	61
2	8	14	18	23	28	32	39	48	56	66	76
6	6	10	14	18	21	25	34	37	43	49	57
8	4	7	11	15	18	20	25	30	35	42	48
10	3	6	9	11	13	15	18	21	23	26	30

Bei diesem Beispiel wirken 2-6 Proz. fördernd, während ein höherer Prozentsatz störend wirkt.

3. Magnesiumoxyd.

(1) Magnesiumoxyd wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. Magnesiumoxyd in Proz. des Nickels.											
0	6	11	16	20	24	28	34	40	47	57	67
2	5	12	16	20	24	27	33	39	46	56	63
4	5	8	11	13	16	18	24	29	34	40	45
6	4.5	8.5	10	12	14	15	17	20	22	26	29
8	4	7	9	10	12	14	17	20	23	25	28

Bei diesem Beispiel wirkt Magnesiumoxyd in jedem Prozentsatz ungünstig.

(2) Magnesiumoxyd wurde dem Nickeloxyd zugesetzt und dann zusammen mit Wasserstoff behandelt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. Magnesiumoxyd in Proz. des Nickels.											
0	6	10	14	17	19	21	24	27	29	32	35
2	6	10	14	19	23	26	32	36	41	47	54
4	9	17	21	25	30	36	46	54	61	69	77
6	7	13	20	25	30	36	42	48	53	60	67
8	6	12	18	22	26	30	34	40	46	53	60

Magnesiumoxyd wirkt in allen diesen Beispielen günstig. Doch gibt es eine optimale Menge.

(3) Salpetersaures Nickel und Magnesium wurden mit verdünnter Natronlauge zusammengefällt und der Niederschlag gründlich ausgewaschen, getrocknet und reduziert, wie oben angegeben.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. Magnesiumoxyd in Proz. des Nickels.											
0	6	10	14	17	19	21	24	27	29	32	35
2	16	29	41	51	59	67	81	93	104	119	133
4	12	22	30	37	44	52	66	80	94	109	124
6	9	16	22	28	32	36	44	52	60	72	84
8	6	12	17	20	24	28	37	46	54	65	75

Auch hier wirkt Magnesiumoxyd in allen gegebenen Mengenverhältnissen günstig. Aber es gibt eine optimale Menge.

4. Borsaures Calcium.

Borsaures Calcium wurde aus salpetersaurem Calcium (Merck pur.) mit Borax gefällt und der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

(1) Die Probe wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	
Menge v. borsaurem Kalk in Proz. des Nickels.	0	4	8	11	13	15	17	20	23.5	25	28	31
	2	5	8	10.5	12.5	14.5	17	20	25	31	41	51
	4	5	9	12.5	15.0	18	21	27	31	35	45	55
	6	6	10	13	15.5	18	21	27	31	39	46	53
	8	5	8	11	14	16	18	24	29	34	41	49
	10	5	9	13	16	19	21	26	31	35	40	47

In allen diesen Beispielen wirkt borsaures Calcium fördernd. Obgleich es eine optimale Menge gibt, schadet doch eine höhere Menge nicht besonders.

(2) Die Probe wurde dem Nickeloxyd zugesetzt und dann zusammen mit diesem mit Wasserstoff behandelt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	
Menge v. borsaurem Kalk in Proz. des Nickels.	0	3	5	7	9	11	13	15	17	19	22	25
	2	4.5	9	13	17	20	23	28	34	39.5	47	55
	6	4	9	14	19	23	27	37	47	57	71	86
	8	4	12	22	34	44	55	80	104	126	154	181
	10	4	8	13.5	21	29	33	55	72	86	103	119
	12	2	5	9	13.5	18	24	35	50	65	84	104

Die fördernde Wirkung ist sehr stark, so daß die Ursache nicht nur im Mischungszustand zu suchen ist, sondern man sich nach einer besonderen Erklärung umsehen muß. Im folgenden Beispiel wurde borsaures Calcium in einem besonderen Gefäß mit Nickeloxyd und zu gleicher Zeit mit Wasserstoff behandelt und sein Einfluß untersucht mit dem Resultat, daß in diesem Falle borsaures Calcium sich ganz besonders verhält. Es darf daher wohl geschlossen werden, daß bei der Reduktion des Nickeloxydes mit borsaurem Calcium beide Substanzen auf einander reagieren.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	
Menge v. borsaurem Kalk in Proz. des Nickels.	0	2	5	7	8	11	14	17	20	23	29	34
2	3	6	8	11	13	15	17	20	22	25	28	
4	5	9	12	14	16	18	22	26	29	34	39	
6	3	5	7	9	11	13	17	20	23	25	31	
8	3	5	7	9	11	13	16	19	21	25	29	

5. Phosphorsaures Calcium.

Salpetersaures Calcium wurde mit phosphorsaurem Natrium gefällt, der Niederschlag gründlich ausgewaschen und getrocknet.

(1) Die Probe wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	
Menge v. phosphoreurem Kalk in Proz. des Nickels.	0	3	6	10	13	15	17	20	24	28	33	38
2	4.5	7	9	10.5	12.5	14.5	17.5	20.5	23.5	26	29.5	
4	4	7.5	10	12	14	16	19	23	26	30	34	
6	6	10	14	18	22	24	30	35	40	50	59	
8	3.5	6	9	12	15	18	22	23	34	43	52	

(2) Die Probe wurde dem Nickeloxyd zugesetzt und dann zusammen mit diesem mit Wasserstoff reduziert.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90	
Menge v. phosphorsaurem Kalk in Proz. des Nickels.	0	6	10	13	16	19	21	25	29	32	35	37
2	6.5	11	14.5	16	18	20	23	25	27	29	31	
4	6	9.5	12	15.5	18.5	22	25	23	31	36	41	
6	8	15	21	26	30	34	41	46	51	53	64	
8	7	13	19	21	24	27	33	33	43	49	55	
10	5.5	10.5	15	18	20	22	26	30	33	37.5	42	

(3) Phosphorsaures Calcium und kohlensaures Nickel wurden in einem besonderen Gefäß gefällt und beide gemischt. Auswaschen, Trocknen und Reduktion wurden ausgeführt wie immer.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. phosphorsauerm Kalk in Proz. des Nickels.											
0	4	7	9	11	13	15	19	23	26	29	33
4	6	10	12	14	17	20	26	32	37	44	51
6	6	11	16	21	26	33	41	48	55	65	74
8	7	15	22	28	34	39	49	58	66	76	85
12	8	24	41	56	71	85	113	139	161	197	218
16	5	10	14	18	22	27	36	45	54	66	76

Bei diesen Beispielen ist zu bemerken, daß sich bei (3) eine enorme fördernde Wirkung zeigt, während sich die übrigen Beispiele durch nichts Besonderes auszeichnen.

6. Fettsäuren.

Die folgenden zwei Fettsäuren wurden dem zu hydrogenisierenden Öl zugesetzt und mit dem Nickelkatalysator ohne Zusatz behandelt.

(1) Stearinsäure (Merck pur., Jodzahl 7.3).

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. Stearinsäure in Proz. des Öles.											
0	3	6	9	11	13	15	17	20	23	27	30
2	5	8	11	14	17	20	26	30	34	41	48
8	8	14	19	23	27	31	40	48	57	68	79
10	10	20	28	37	47	55	69	84	99	122	145

(2) Palmitinsäure. (Merck pur., Jodzahl 2.0)

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
Menge v. Palmitinsäure in Proz. des Öles.											
0	3	5	7	9	11	13	16	19	22	25	28
2	5	9	13	16	19	22	27	32	36	41	46
4	5	9	13	16	20	24	31	37	44	52	59
6	6	11	15	19	23	27	35	42	49	58	66
8	6	10	14	18	22	26	32	38	43	50	57
12	3	6	8	10	12	15	18	21	24	29	33

Diese Beispiele zeigen, daß die Fettsäuren auch eine fördernde Wirkung haben, wie Ueno bemerkt hat. Was die Mengenverhältnisse anbetrifft, so verhalten sie sich ganz gleich wie andere Reizstoffe.

7. Kohlensaures Natrium.

Verschiedene Mengen der Sodalösung wurden dem Nickeloxyde in besonderen, kleinen Glasgefäßen zugesetzt, getrocknet und reduziert wie gewöhnlich.

(1) 0.1 N. Sodalösung.

		Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.										
Dauer in Minuten.	Soda in ccm. auf 0.05 g Nickel.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
	0	4	6	8	10	12	13	16	19	22	27	32
	0.05	3	6	8	10	11	13	15	17	19	22	25
	0.1	3	4.5	6	7	8	8.5	9	10	11	14	16

(2) 0.01 N. Sodalösung.

		Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.										
Dauer in Minuten.	Soda in ccm. auf 0.05 g Nickel.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
	0	3	5	7	9	11	13	16	18	21	25	30
	0.05	3	5	7	9	11	13	15	17	17	14	19
	0.15	3	5	7	9	11	12	10	11	13	17	—
	0.25	4	4	3	3	4	5	8	11	13	15	—

Alle diese Beispiele zeigen, daß Soda ungünstig wirkt. Aber es bleibt dahin gestellt, ob eine viel kleinere Menge fördernd wirkt oder nicht. Bei Beispiel (2) sehen wir nach einer gewissen Dauer eine abnorme, negative Wirkung, deren Ursache zu finden, weitere Versuche nötig macht.

8. Feuchtigkeit.

Kohlensaures Nickel wurde mit Kaolin zusammen mittelst Soda aus salpetersaurem Nickel gefällt. Die weitere Behandlung war, wie oben angegeben. Der Nickelgehalt betrug im gerösteten Produkte 19.4 Proz.

Chrysalidenöl wurde unter den gleichen Bedingungen wie in den obigen Beispielen hydrogenisiert.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten. Proz. des Nickels auf Öl.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
1.00	14	30	43	54	68	79	95	111	123	138	153
0.75	11.5	23.5	35.5	45	53	60	75	87	97	111	125
0.50	6	15	18	21	23	26	30.5	35	38	42	47
0.25	7	9	11	13	15	16.5	19	22	26	31	36
0.125	6	14	18	24	28	34	38	44	51	60	68

In diesem Falle wurde beim Erwärmen im Evakuierungszustande im oberen Teile des Hydrogenisierungsrohres Kondensation des Wassers bemerkt. Im Folgenden wurde daher anderthalbmal so lang wie sonst erwärmt, nämlich unter fortwährendem Evakuieren anstatt einer Stunde ein und eine halbe.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Ccm.

Dauer in Minuten. Proz. des Nickels auf Öl.	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
0.75	13	25	41	53	64	73	89	101	112	125	136
0.50	11	21	32	41	48	56	68	81	93	107	117
0.25	10	24	33	42	50	57	69	78	85	98	108
0.125	8	14	22	28	33	38	48	54	64	75	83

Die beiden Beispiele zeigen, daß Feuchtigkeit den starken Katalysator nicht besonders beeinflusst, während sie auf den schwachen stark störend wirkt.

Zusammenfassung.

Aus den Resultaten gilt zusammenfassend Folgendes:

(1) Die Einwirkung der Reizsubstanz auf den Nickelkatalysator hängt von den Bedingungen der Zusammenmischung ab.

(2) Es gibt ein bestimmtes Mengenverhältnis, das am stärksten wirkt. Natürlich hängt diese optimale Menge von der Stärke des Katalysators u. a. ab.

94 *G. Kita u. T. Mazume, Untersuchungen über die Hydrogenisierung der Fette.*

(3) Die Feuchtigkeitsmenge, die auf einen schwachen Katalysator stark störend wirkt, beeinflußt einen stärkeren nicht besonders.

Die beiden letzteren Erscheinungen sind ganz analog denen, die man bei der Wirkung des Enzyms antrifft.
