

Untersuchungen über die Hydrogenisation der Fette.

1. Mitteilung: Über den Einfluß einiger Substanzen auf den Nickelkatalysator.

Von Prof. GEN-ITSU KITA und TETSURO MAZUME.

Mitteilung aus „Institute of physical and chemical Research“ der Kaiserl. Universität Kioto.

(Eingeg. am 7./3. 1923.)

Daß der Nickelkatalysator von verschiedenen Substanzen beeinflusst wird, ist seit der ersten Arbeit von Sabatier wohl bekannt. Es gibt einige Substanzen, die giftig und hindernd sind, während die anderen seine Wirkung befördern. Von den ersteren werden zum Beispiel Schwefel, Halogene und Kohlenoxyd genannt. Aus der Reihe der letzteren wurden verschiedene patentiert. Nach einem Patent¹⁾ der Badischen Anilin- und Sodafabrik wirken die schwer schmelzbaren und reduzierbaren Metalloxyde und Salze, besonders von Erdmetallen, beschleunigend auf den Nickel, Kobalt, Eisen- und Kupferkatalysator. Aluminiumoxyd, Titanioxyd, Calciumaluminat, Calciumphosphat, Spur von Ätznatron sind dahingehörige Beispiele, und zwar wirken die Salze als solche, während die Säuren oder Basen getrennt keine Wirkung ausüben.

Bosch, Mittasch und Schneider²⁾ geben an, daß Komplexsalze des Fluors, phosphorsaurer Kalk, Boroxyd und borsaurer Kalk beschleunigend auf den Nickelkatalysator wirken.

Von organischen Verbindungen schreibt Higgins³⁾, daß einige flüchtige Säuren wie Ameisensäure fördernd wirken.

Bedford und Erdmann⁴⁾ teilen die fördernde Wirkung einiger Oxyde mit und die Chemische Fabrik auf Aktien vorm. E. Schering⁵⁾ redet von einer günstigen Wirkung einer kleinen Menge des kohlen-sauren Natrons.

S. Ueno⁶⁾ hat auch den Einfluß der verschiedenen Substanzen untersucht. Unter seinen Resultaten ist bemerkenswert, daß Fettsäuren eine fördernde Wirkung haben.

Wir selbst haben den Einfluß einiger Substanzen unter verschiedenen Mengen- und Mischungsverhältnissen untersucht. Es hat sich ergeben, daß der Einfluß von den Versuchsbedingungen abhängt. Es gibt eine optimale Menge, wie im Falle von Enzymen.

Experimenteller Teil.

Reinigung des Wasserstoffes.

Der in den Versuchen benutzte Wasserstoff war elektrolytischer, komprimiert und sorgfältig von Sauerstoff und Feuchtigkeit befreit. Es ist zu bemerken, daß er schwer von einer kleinen Menge Sauerstoff zu befreien ist. Zwei Waschkolben mit Pyrogallol nach der Vorschrift von Treadwell⁷⁾ genügen dazu nicht. Daher haben wir einen Brennofen von einem Meter Länge mit Kupfernetzen und außerdem Platinasbest eingestellt.

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

Reduktion des Nickeloxys.

Nickeloxyd wurde aus dem kohlen-sauren Nickel, das aus salpeter-saurem Nickel mit kohlen-saurem Natron gefällt, ausgewaschen und im Dampfschrank getrocknet wurde, durch dreistündiges Erhitzen bei etwa 350° C bereitet.

Bei der Reduktion wurde jede Probe in ein besonderes kleines Glasgefäß gefüllt, mit dem gereinigten Wasserstoff bei etwa 350° C, solange Wasserbildung stattfand, erhitzt, im Wasserstrom gekühlt und mit einem Tropfen des bei der Härtung zu verwendenden Öles bedeckt, um die Oxydation zu verhüten.

Hydrogenisation.

Die Hydrogenisation wurde im geschlossenen Glasrohr von etwa 100 ccm Inhalt ausgeführt. Der Katalysator wurde mit dem Glasgefäß zusammen hineingeworfen, das gereinigte Öl zugesetzt und dann das Glasrohrchen zugeschmolzen.

¹⁾ E. P. 2306 [1914].

²⁾ U. S. P. 1216933 [1917]; 1215335 [1917]; 1271013 [1918].

³⁾ E. P. 18282 [1912].

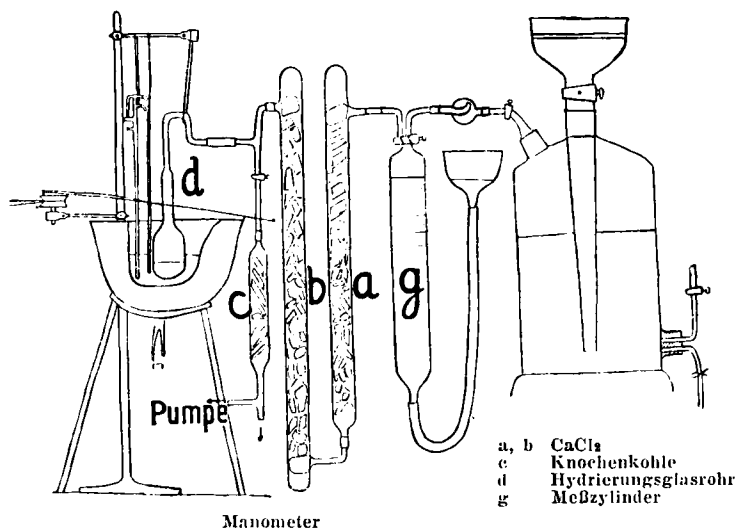
⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. 87, 425 [1913].

⁵⁾ D. R. P. 219043, 219044 [1908].

⁶⁾ Journ. chem. Ind. (Tokio) 21, 898 [1918]; 23, 845, 911 [1920]; 25, 777 [1922].

⁷⁾ Treadwell, Analytische Chem. Bd. II, 665 [1921].

Vor der Hydrogenisation 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 Hydrogenisationstemperatur erhitzt. Dann wird Wasserstoff zugeleitet, die Höhe im Meßzylinder gelesen, die Schüttelmaschine in Bewegung gesetzt und die absorbierte Gasmenge alle fünf Minuten gemessen. Die Manipulation ist aus der Abbildung leicht verständlich.



1. Aluminiumoxyd.

Aluminiumoxyd wurde aus essigsäurem Aluminium durch achtstündiges Erhitzen bei 350° C bereitet.

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

5 ccm des mit Ätzalkali gereinigten Sojabohnenöls wurden in diesen Versuchsreihen verwendet. Seine Jodzahl beträgt 130, und theoretisch sind 567 ccm Wasserstoff bei 20° C unter 760 mm Druck zur vollständigen Hydrogenisation nötig.

Reduziertes Nickel 0,05 g, d. h. etwa 1% des Öles.

Hydrogenisationstemperatur 170°.

Die Bedingung der Hydrogenisation ist in diesen Versuchsreihen ganz gleich, wenn nicht besonders bemerkt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Al ₂ O ₃ in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	13	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% Aluminiumoxyd auf Nickelkatalysator etwas fördernd einwirken, während höhere Prozente ganz das Gegenteil zur Folge haben.

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

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Al_2O_3 in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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% Aluminiumoxyd fördernd, während höhere Prozente störend sind.

(III) Aluminiumhydroxyd wurde aus Alaun mit Ammoniakwasser niedergeschlagen, gewaschen und dialysiert, um jede Spur von Sulfation zu entfernen, und dann mit Nickelhydroxyd im Schlammzustand zusammen gemischt, getrocknet und reduziert, wie oben angegeben.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Al_2O_3 in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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 es 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.

(I) Die Probe wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. phosphorsaurem Magnesium in Proz. des Nickels				Dauer in Minuten:							
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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% phosphorsaures Magnesium fördernd, während ein höherer Prozentsatz schwach störend wirkt.

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

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. phosphorsaurem Magnesium in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	31	37	43	49	57
8	4	7	17	15	18	20	25	30	38	42	48
10	3	6	9	11	13	15	18	21	23	26	30

Bei diesem Beispiel wirken 2–6% fördernd, während ein höherer Prozentsatz störend wirkt.

3. Magnesiumoxyd.

(I) Magnesiumoxyd wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Magnesiumoxyd in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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.

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

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Magnesiumoxyd in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	26	30	36	42	48	53	60	67
8	6	12	18	22	26	30	34	40	46	53	60

Magnesiumoxyd wirkt günstig in allen diesen Beispielen, aber es gibt da eine optimale Menge.

(III) Salpetersaures Nickel und Magnesium wurden mit verdünnter Natronlauge zusammen gefällt. Der Niederschlag wurde gründlich ausgewaschen, getrocknet und reduziert, wie oben angegeben.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Magnesiumoxyd in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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 zeigt Magnesiumoxyd eine günstige Einwirkung in allen gegebenen Mengenverhältnissen, aber es gibt auch da eine optimale Menge.

4. Borsaures Calcium.

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

(I) Die Probe wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. borsaurem Kalk in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	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 und es gibt eine optimale Menge, aber eine höhere Menge schadet nicht besonders.

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

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. borsaurem Kalk in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	38	55	72	86	103	119
12	2	5	9	13,5	18	24	35	50	65	94	104

Die fördernde Wirkung ist sehr stark, so daß der Grund nicht nur im Mischungs Zustand liegen kann, sondern man muß eine besondere Erklärung suchen. Im folgenden Beispiel wurde borsaures Calcium im besonderen Gefäß mit Nickeloxyd zu gleicher Zeit mit Wasserstoff behandelt, und sein Einfluß untersucht mit dem Resultat, daß in diesem Falle borsaures Calcium sich ganz besonders verhält. Es ist daher rationell zu schließen, daß bei der Reduktion des Nickeloxys mit borsauem Calcium eine Reaktion zwischen beiden stattfindet.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. borsaurem Kalk in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
0	2	5	7	8	11	14	17	20	23	29	34
2	3	6	8	11	13	15	17	20	22	25	29
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 ausgetrocknet.

(I) Die Probe wurde dem reduzierten Nickel zugesetzt.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. phosphor- saurem Kalk in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	28	34	43	52

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

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. phosphor-saurem Kalk in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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	28	31	36	41
6	8	15	21	26	30	34	41	46	51	58	64
8	7	13	19	21	24	27	33	38	43	49	55
10	5,5	10,5	15	18	20	22	26	30	33	37,5	42

(III) Phosphorsaures Calcium und kohlen-saures Nickel wurden im besonderen Gefäß gefällt und beide zugemischt. Auswaschen, Trocknen und Reduktion wurden ausgeführt wie vorher.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. phosphor-saurem Kalk in Proz. des Nickels	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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 (III) eine enorm fördernde Wirkung hat, sonst verhält es sich nicht besonders.

6. Fettsäuren.

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

(I) Stearinsäure (Merck. pnr., Jodzahl 7,3).

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Stearin-säure in Proz. des Öles	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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

(II) Palmitinsäure (Merck. pur., Jodzahl 2,0).

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Menge v. Palmitin-säure in Proz. gegen Öl	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
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, und in bezug auf die Mengenverhältnisse verhalten sie sich ganz gleich wie andere Reizstoffe.

7. Kohlen-saures Natrium.

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

(I) 0,1 N. Sodalösung.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

0,1 N. Sodalösung in ccm auf 0,05 g Nickel	Dauer in Minuten:										
	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

(II) 0,01 N. Sodalösung.

0,01 N. Sodalösung in ccm auf 0,05 g Nickel	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
0	5	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 dahingestellt, ob eine viel kleinere Menge fördernd wirkt oder nicht. Bei Beispiel (II) sehen wir eine abnorme Erscheinung der negativen Wirkung nach gewisser Dauer, was durch einen weiteren Versuch aufzuklären bleibt.

8. Feuchtigkeit.

Kohlen-saures Nickel wurde aus salpetersaurem Nickel mit Soda und Kaolin zusammen gefällt. Die weitere Behandlung geschah wie oben gegeben. Der Nickelgehalt im gerösteten Produkte betrug 19,4%. Chysalidenöl wurde hydrogenisiert unter den gleichen Bedingungen wie in obigen Beispielen.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Proz. als Nickel des Öles	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
1,0	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
0,5	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 die Kondensation der Feuchtigkeit im oberen Teil des Hydrogenisationsrohrs beim Erwärmen unter evakuiertem Zustand bemerkt. Im folgenden wurde daher die Dauer des Wärmes anderthalbmal verlängert, so daß statt 1 Stunde 1,5 Stunden lang unter fortwährendem Evakuieren erhitzt wurde.

Die absorbierte Wasserstoffmenge in Kubikzentimeter:

Proz. als Nickel des Öles	Dauer in Minuten:										
	5	10	15	20	25	30	40	50	60	75	90
0,75	13	25	41	53	64	73	89	101	112	125	136
0,5	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 der Einfluß der Feuchtigkeit auf den starken Katalysator nicht besonders ist, während er auf den schwachen stark störend wirkt.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung der Reizsubstanz auf den Nickelkatalysator hängt von der Art des Zusammenmischens ab.

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

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

Die beiden letzteren Erscheinungen stimmen mit denen bei der Einwirkung der Enzyme ganz überein. [A. 52.]

Die Mikro-Kjeldahl-Methode bei gerberei-technischen und ähnlichen Untersuchungen eiweißverarbeitender Industrien.

Von O. GERNGROSS und W. E. SCHAEFER.

Aus dem Technisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Berlin. Nach einem Vortrag, gehalten von Prof. Dr. O. Gerngroß, in der Hauptversammlung des Internationalen Vereins der Lederindustrie-Chemiker am 6. Oktober 1922 in Frankfurt a. Main.

(Eingeg. 1./5. 1923.)

Was Schiller in seinem bekannten Distichon vom besten Staat und der besten Frau sagt, daß es diejenigen sind, von denen am wenigsten gesprochen wird, läßt sich mit einer kleinen Abänderung von analytischen Methoden behaupten, daß es nämlich die zu sein pflegen, über die nicht viel publiziert wird. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus das Verfahren zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl, so muß man zu dem Schluß kommen, daß diese bekannte, viel benutzte Methode nicht voll zu befriedigen scheint. Es ist interessant, daß in den nächsten 10 Jahren nach der Kjeldahl-Veröffentlichung¹⁾ rund 60 Publikationen in der chemischen Literatur erschienen sind, die sich mit Verbesserungen und Modifikationen der Methode beschäftigten²⁾, und bis in die allerneueste Zeit hinein finden wir immer wieder Abänderungs- und Verbesserungs-

¹⁾ J. Kjeldahl, Ztschr. f. anal. Chem. 22, 366 - 382 [1883].

²⁾ J. Ephraim, Originalarbeiten über Analyse der Nahrungsmittel, Bibliothek für Nahrungsmittelchemiker 4, 21, Leipzig [1895].