

brauches eine entscheidende Bedeutung zugunsten der Eintragungsfähigkeit eines Zeichens beimesen wird, und damit ist in der Tat einem Bedürfnis entsprochen, das ja in der Literatur schon seit Jahren hervorgehoben wurde, wenn auch so lange ohne Erfolge. Bezeichnungen, wie etwa „Die goldene Hundertzehn“ für einen Kleiderladen oder „4711“ für Kölnisches Wasser, müssen als eintragungsfähig anerkannt werden, weil sie in der Tat alle Anzeichen und Erfordernisse eines Warenzeichens aufweisen. Es gibt kein kleines Mädchen, welches bei der Zahl „4711“ nicht sofort an das Kölnische Wasser von der bestimmten Herkunftsstelle denkt, sogar zweifellos mit der weiteren Erkenntnis, daß es sich nicht um das Kölnische Wasser gegenüber dem Jülichplatz handelt. Es war also durchaus verkehrt, das Zeichen nach § 4 abzulehnen, weil es nur eine einfache Zahl sei.

Im Anschluß an diese Ausführungen möchte ich nur noch einen anderen interessanten Fall erwähnen; er betrifft die Anmeldung des Versleins: „Dies Zeichen wahr erlesne Art.“ Die Anmeldung erfolgte für eine Zigarettenfirma und wurde auch von der Prüfungsstelle zunächst abgelehnt, wurde aber nach einer entsprechenden Stellungnahme doch eingetragen. Hier hatte sich zunächst das Patentamt auf den Standpunkt gestellt, daß das Zeichen „ausschließlich“ aus einer in der Reklame üblichen Anpreisung der Güte der Waren in allgemeiner Form besteht. „Es entbehre daher der Unterscheidungskraft.“ Demgegenüber ist darauf hingewiesen worden, daß doch eine gewisse Weltfremdheit der Prüfungsstelle vorzuliegen scheine, da doch gerade, namentlich in der letzten Zeit, solche Verslein zu einer Landplage geworden seien, wo man nicht gut sagen könne, solchen Versen fehle die Unterscheidungskraft.

Wenn die Industrie zum Überdruß dem Publikum an allen verfügbaren Wänden sowohl von Immobilien wie von Transportunternehmungen ihre lyrischen Ergüsse in schreienden Farben anzeigt und an den Giebeln der Häuser mit elektrischem Licht proklamiert, so tue sie das nicht in der Annahme, es würde diesen Zeichen an Unterscheidungskraft mangeln. Wenn Herr Ruhnke Alldeutschland auffordert, in allen Fällen, wo es die Augen sind, zu ihm zu gehen, so hofft er zuversichtlich, daß das Publikum nicht zu Rodenstock rennen wird, weil keine Unterscheidungskraft vorliegt. Das gleiche gilt für „das sich im Hause ausbreitende Feuer“. Die Worte genügen, um allen vor Augen zu rufen, welche Firma gemeint ist, — so wenig unterscheidungskraftig ist dieser Vers; und das gilt für eine ganze Anzahl weiterer Zeichen.

Man kann im allgemeinen mit den Erfahrungen, welche man im Warenzeichenwesen mit dem Patentamt macht, zufrieden sein. Die Beschwerdeabteilungen stehen auf der Höhe, und auch die Prüfungsstellen geben im allgemeinen wenig Anlaß zur Kritik, wenn sie der Rechtsprechung der Beschwerdeabteilungen auch nur zögernd folgen.

[A. 201.]

Adsorptive Entsäuerung von Pflanzenölen.

Von H. BECHHOLD, L. GUTLOHN und H. KARPLUS.

(Aus dem Institut für Kolloidforschung zu Frankfurt a. M.)

(Eingeg. 31./10. 1923.)

Zur Entsäuerung von Pflanzenölen versetzt man dieselben mit genügend Natronlauge, um die freien Fettsäuren zu neutralisieren, und trennt dann das entsäuerte Öl durch Filtration von der entstehenden Seife, dem Soapstock. Dieser Soapstock hält stets erhebliche Mengen Öl zurück, wodurch große Verluste bedingt werden. Auf Anregung und mit Unterstützung der „Wissenschaftlichen Gesellschaft für Öl- und Fettforschung“ (Wizöf) haben sich Herr Geh. Rat Prof. Dr. Holde und wir mit der Aufgabe befaßt, diese Verluste herabzusetzen. Ein beträchtlicher Teil der Ölverluste wird, wie Holde zeigte, vermieden, wenn man auf die völlige Entsäuerung des Öls verzichtet und nur soviel Natronlauge zufügt, um einen Teil der freien Fettsäuren zu neutralisieren. Wir haben ins Auge gefaßt, Reste von Fettsäuren durch Adsorbentien zu entfernen und haben zu dem Zweck die Adsorptionswirkung verschiedener Adsorbentien geprüft.

1. Kohle als Adsorbens.

Erdnußöl der Bremen-Besigheimer Ölfabriken mit 9,23 % freie Fettsäure (Mol. Gew. 282) wurde bei 65° mit Natronlauge teilweise neutralisiert. Auf 100 g Öl 5 ccm einer 20 %igen Natronlauge. Das Filtrat vom Soapstock enthielt noch 1,58 % freie Fettsäure. 100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 56,0 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge.

a) 10 g Öl wurden nun mit 0,5 ausgeglühter grober Holzkohle 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Das von der Holzkohle filtrierte Öl wurde sofort titriert.

I) 100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 55,28 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge. Entspricht 1,56 % freier Fettsäure.

Durch die Holzkohle war somit der Gehalt an freier Fettsäure praktisch überhaupt nicht vermindert.

b) 10 g Öl wurden mit 1 g einer andern gepulverten, frisch ge-glühten Pflanzenkohle geschüttelt.

100 g des von der Kohle filtrierte Öl verbrauchten zur Neutralisation 47,82 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge. Entspricht 1,35 % freier Fettsäure.

Durch die Adsorption an der Pflanzenkohle war somit der Gehalt an freier Fettsäure von 1,56 % nur auf 1,35 % zurückgegangen.

2. Fullererde und Hautpulver.

Erdnußöl, das 1,12 % freie Fettsäure enthielt, wurde mit je 1 g Fullererde auf 10 g Öl durch 15 Minuten in der Reibschale verrieben und sofort filtrierte.

100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 31 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, entsprechend rund 0,87 % freier Fettsäure.

Je 10 g Erdnußöl (1,12 % freie Fettsäure) wurden mit 1 g Hautpulver 15 Minuten lang in der Reibschale verrieben und sofort filtrierte.

100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 28 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, entsprechend rund 0,87 % freier Fettsäure.

Durch die Adsorption an Fullererde war somit der Gehalt an freier Fettsäure von 1,12 % auf 0,87 %, durch Hautpulver von 1,12 % auf 0,79 % zurückgegangen.

3. Magnesiumcarbonat.

a) Je 10 g Öl (1,58 % freie Fettsäure) wurden mit 1 g Magnesiumcarbonat verrieben, zentrifugiert und filtrierte.

100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 47,55 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, entsprechend 1,34 % freier Fettsäure.

b) 60 g Öl (1,34 % freie Fettsäure) wurden mit 12 g Magnesiumcarbonat in der Reibschale gut verrieben; ein Teil (I) wurde zentrifugiert und gleich filtrierte; ein Teil (II) wurde erst in der Kugelmühle einige Stunden emulgiert, dann zentrifugiert und filtrierte.

I) 100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 16,01 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge.

II) 100 g Öl verbrauchten zur Neutralisation 19,2 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge.

Durch die Adsorption an Magnesiumcarbonat war somit der Gehalt an freier Fettsäure von 1,34 % zurückgegangen:

bei Öl (I) auf 0,45 %;

bei Öl (II) auf 0,54 %.

c) Zunehmende Mengen von Magnesiumcarbonat wurden mit gleichbleibenden Mengen Erdnußöl in der Reibschale verrieben und bis zur möglichst weitgehenden Trennung zentrifugiert.

Tabelle 1.

MgCO ₃ -Menge pro 100 g Öl	Zur Neutralisation notwendige Menge NaOH $\frac{1}{10}$ n. pro 100 g Öl		Freie Fettsäure vor nach der Adsorption		Zentrifugiert
	vor de Adsorption	nach	%	%	
g	ccm	ccm			h
2	29,58	24,63	0,84	0,69	1,5
4	29,58	24,4	0,84	0,69	1,5
8	29,58	18,4	0,84	0,52	1,5
8	29,58	19,2	0,84	0,54	4,5
10,5	29,58	18,75	0,84	0,53	4,5
10,5	29,58	16,3	0,84	0,46	1,5
20	42,5	18	1,12	0,51	6

4. Calciumoxyd und Calciumhydroxyd.

a) Je 15 g Erdnußöl werden mit 10 g feingepulvertem Calciumoxyd oder Calciumhydroxyd gut verrieben und zentrifugiert.

Tabelle 2.

Verwendetes Adsorbens	Zur Neutralisation				
	Menge pro 15 g Öl g	pro 100 g Öl $\frac{1}{10}$ n. NaOH vor nach der Adsorption		Freie Fettsäure vor nach der Adsorption	
		ccm	ccm	o/o	o/o
CaO	10	28,4	21,1	0,80	0,6
Ca(OH) ₂	10	28,4	8,5	0,89	0,24

b) Abnehmende Mengen von frisch bereitetem Calciumhydroxyd, fein gepulvert, wurden in der Reibschale mit gleichbleibenden Mengen Öl verrieben und zentrifugiert.

Tabelle 3.

Ca(OH) ₂ Menge pro 100 g Öl g	Zur Neutralisation pro 100 g Öl $\frac{1}{10}$ n. NaOH		Freie Fettsäure	
	vor nach der Adsorption		vor nach der Adsorption	
	ccm	ccm	%	%
50	29,59	1,6	0,84	0,045
25	29,58	1,67	0,84	0,047
20	42,5	2,8	1,12	0,079
20	42,5	3,6	1,12	0,1 nicht zen- trifugiert
10	29,58	3,33	0,84	0,083

5. Magnesiumhydroxyd.

Erdnußöl (1,12 % freie Fettsäure) wurde mit frisch bereitetem Magnesiumhydroxyd 15 Minuten lang in der Reibschale verrieben und sofort auf gehärtetem Filter abgesaugt. In einer halben Stunde ließ sich das Öl fast völlig absaugen, der zurückbleibende Rückstand war körnig. Versuche mit weniger als 5 % Magnesiumhydroxyd gaben wohl noch hinreichende Entsäuerung, doch fiel beim Stehen im Filtrat ein weißer, wolkiger Niederschlag aus.

Tabelle 4.

Mg(OH) ₂ Menge pro 100 g Öl g	Filter- rück- stand pro 100 g: Öl + Mg(OH) ₂ g	Ölverlust pro 100 g Öl g	Zur Neutralisation NaOH $\frac{1}{10}$ n.		Freie Fettsäure	
			vor nach der Adsorption		vor nach der Adsorption	
			ccm	ccm	%	%
10	15	4	42,5	4,3	1,12	0,12
5	8,3	2,3	42,5	5,1	1,12	0,14 ¹

¹ Im Filtrat etwas Niederschlag.

Erdnußöl mit einem Fettsäuregehalt von 3,2 % wurde mit 5 g Magnesiumhydroxyd 15 Minuten lang in einer Reibschale gut verrieben und filtriert. Der Fettsäuregehalt war auf 2,6 % zurückgegangen.

5 g Magnesiumhydroxyd wurden mit 5 g Wasser zu einer Paste angerieben und mit 100 g Erdnußöl vom Fettsäuregehalt 3,2 % in einer Reibschale 15 Minuten lang gut verrieben und filtriert.

Der Fettsäuregehalt war auf 2,4 % zurückgegangen.

6. Teilweise Neutralisation und adsorptive Entfernung der nicht neutralisierten Fettsäure mit Magnesiumhydroxyd.

Je 200 g Erdnußöl wurden im Laufe von 30 Minuten 12,5 ccm einer 20 %igen Natronlauge zufließen gelassen, wobei häufig umgeschüttelt wurde. Temperatur 60–70°. Über Nacht wurde das Gemisch im Eisschrank stehen gelassen, wobei sich die Seife an der Oberfläche als halbweicher Kuchen abschied. Hierauf wurde das Öl möglichst kräftig abgesaugt. Das Filtrat vom Soapstock wurde mit Magnesiumhydroxyd in der Reibschale verrieben und sofort filtriert.

Tabelle 5.

NaOH pro 100 g Öl	Mg(OH) ₂ pro 100 g Öl	Zur Neutrali- sation nötige NaOH $\frac{1}{10}$ n. für 100 g		Freie Fettsäure		Soap- stock Trock- nen- gewicht pro 100g Öl + NaOH	Ölver- lust pro 100 g Öl	Mg(OH) ₂ Filter- rückstand Trocken- gewicht pro 100 g Öl + Mg(OH) ₂	Ölver- lust pro 100 g Öl
		vorher	nachher	vorher	nachher				
		ccm	ccm	%	%				
g	g	ccm	ccm	%	%	g	g	g	g
1,25	—	371,0	3,9	10,46	0,11	25	13,5	—	—
—	20	3,9	0,49	0,11	0,014	—	—	34	13
—	5	3,9	0,72	0,11	0,020	—	—	14	8
1,25	—	411,0	36,0	11,6	1,03	16,5	4	—	—
—	10	36,0	0,99	1,03	0,028	—	—	22	11

Aus diesen Versuchen ergibt sich folgendes: Es ist bekannt, daß Holzkohle für Säuren in wässriger Lösung ein ausgezeichnetes Adsorbens ist. Für Fettsäuren, gelöst in Öl, versagte sie vollkommen.

Als etwas bessere Adsorbentien erwiesen sich Fullererde und Hautpulver; Fullererde wird gerade bei der Klärung und

Reinigung von Fetten vielfach verwendet. Für die Adsorption von Fettsäuren aus Ölen erwies sie sich immer noch als ziemlich mittelmäßig. Bedeutend bessere Resultate wurden mit Magnesiumcarbonat erzielt. Verwendete man statt der Carbonate die Oxyde der Erdalkalien (CaO und MgO), so stieg die Adsorptionswirkung beträchtlich an. Ein Optimum der Adsorption zeigten die Hydroxyde von Calcium und Magnesium. Mit ihrer Hilfe gelang es, Öle mit einem Gehalt von mehr als 1 % freier Fettsäure praktisch völlig zu entsäuern.

Man kann die Frage aufwerfen, ob es sich bei den letztgenannten Substanzen wirklich um eine Adsorption und nicht um eine chemische Bindung handelt. Gegen letztere sprechen die Ergebnisse von Versuchen mit Ölen von höherem Fettsäuregehalt.

Es zeigte sich, daß bei Verwendung von Erdalkalihydroxyden in wechselnden, überschüssigen Mengen stets nur ein bestimmter Bruchteil der Fettsäure entfernt werden konnte.

Es erscheint uns jedoch kaum zweifelhaft, daß bei der Adsorption durch die Carbonate, Oxyde und Hydroxyde der untersuchten Erdalkalien bereits chemische Valenzkräfte in die Erscheinung treten, welche die Überlegenheit der genannten Pulver gegenüber Holzkohle usw. begründen.

Wir möchten noch auf eine eigentümliche Beobachtung hinweisen: Bei den Adsorptionsversuchen mit Magnesiumcarbonat (vgl. Tab. 1) wurde das Öl mit dem Adsorbens erst gut verrieben, ein Teil des Gemisches sofort zentrifugiert und dann auf Fettsäuregehalt geprüft; ein anderer Teil des mit Magnesiumcarbonat verriebenen Öles wurde erst noch in der Kugelmühle längere Zeit emulgiert und dann zentrifugiert und untersucht. Das Ergebnis war umgekehrt wie das, was wir erwartet hatten. Das längere Zeit in der Kugelmühle mit dem Adsorbens behandelte Gemisch zeigte einen höheren Gehalt an freier Fettsäure, wie das nur kurz mit Magnesiumcarbonat behandelte. Gleichsinnige Ergebnisse zeigten Versuche, bei denen das Öl mit dem Magnesiumcarbonat verschieden lange Zeit zentrifugiert wurde. Das längere Zeit zentrifugierte Öl zeigte stets einen deutlich höheren Gehalt an freier Fettsäure. Die nur geringe Anzahl von Versuchen gestattet keine weitergehenden Schlüsse, bei denen man etwa an adsorptionskatalytische Verseifung denken könnte.

Zusammenfassung.

Aus Pflanzenölen lassen sich kleinere Mengen freier Fettsäuren durch Adsorption weitgehend entfernen. Es erwies sich die Adsorption durch Holzkohle < Fullererde < Hautpulver < Calciumoxyd < Magnesiumcarbonat < Calciumhydroxyd < Magnesiumhydroxyd. Es ist somit nicht unwahrscheinlich, daß die Adsorption bei letzteren durch chemische Valenzkräfte beeinflusst wird.

Auf eine Erhöhung des Fettsäuregehalts bei längerer Behandlung eines fettsäurehaltigen Pflanzenöls mit Magnesiumcarbonat wird hingewiesen. [A. 213.]

Fermentwirkungen durch Nichtfermente.

Von W. BIEDERMANN, Jena.

(Eingeg. 25./10. 1923.)

Man hat sich gewöhnt, die Fermente für einheitliche chemische Individuen zu halten, für organische Zellprodukte, die man zwar vorläufig ihrer chemischen Natur nach nicht näher definieren kann, die aber durch ihre spezifischen Wirkungen scharf charakterisiert sind. Da sich diese oft nur auf eine einzige oder ganz wenige nahe verwandte Substanzen beschränken, so hat sich die Vorstellung gebildet, daß zwischen der Konstitution der Fermente und der Substrate, auf die sie eingestellt sind, nahe Beziehungen bestehen. Der oft zitierte Vergleich von E. Fischer, wonach Substrat und Ferment sich wie Schloß und Schlüssel zueinander verhalten, spricht jene Vorstellung wohl am klarsten aus. Nicht minder bezeichnend ist eine Äußerung Willstätters in dieser Zeitschrift (1920, 33, S. 200): „Wir stehen vor der Aufgabe, die spezifischen Träger der Enzymwirkungen, dieser merkwürdigsten und reaktionsfähigsten organischen Stoffe, von deren chemischen Eigenschaften uns noch jegliche Kenntnis fehlt, durch präparative Arbeit aufzusuchen, in deren Gang wir den Reinheitsgrad der Präparate Schritt für Schritt zu steigern haben, bis es möglich wird, da und dort zu Individuen vorzudringen und den Schleier von ihrer chemischen Eigenart zu lüften.“ An dieser Auffassung änderte auch die oft gemachte Erfahrung nichts, daß zum Wirksamwerden eines Fermentes noch andere Stoffe erforderlich sind, die man dann als Aktivatoren oder Kofaktoren bezeichnete. So wird das Pepsin des Magensaftes von den Drüsen in unwirksamer Form abgesondert und erst durch die freie