

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

Tabelle 3.

Ca(OH) <sub>2</sub> 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) <sub>2</sub> Menge pro 100 g Öl g	Filter- rück- stand pro 100 g : Öl + Mg(OH) <sub>2</sub> 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 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> 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) <sub>2</sub> pro 100 g Öl	Zur Neutrali- sation nötige NaOH <sup>1</sup> / <sub>10</sub> n. für 100 g		Freie Fettsäure		Soap- stock Trock- nen- gewicht pro 100 g Öl + NaOH	Ölver- lust pro 100 g Öl	Mg(OH) <sub>2</sub> Filter- rückstand Trocken- gewicht pro 100 g Öl + Mg(OH) <sub>2</sub>	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

Salzsäure „aktiviert“, während das Trypsin des Pankreassekretes erst beim Zusammentreffen mit einer zweiten an sich fermentähnlichen von der Darmschleimhaut abgesonderten Substanz, der „Enterokinase“ zu wirksamem Trypsin wird. Aber auch dann wird das Maximum der Wirkung erst erreicht, wenn im einen Falle freie Säure, im anderen freies Alkali in bestimmter Konzentration vorhanden ist. Für das ebenfalls vom Pankreas gelieferte fettsplattende Ferment bilden Cholate den Aktivator; neben diesen müssen aber auch noch Phosphate gegenwärtig sein. Es gelingt, durch bloßes Filtrieren aktive Pankreaslipase in 2 — getrennt inaktive — Fraktionen zu zerlegen, von denen die eine unlöslich und thermolabil ist und durch Zusatz der anderen löslichen thermostabilen wieder aktiviert wird; an Stelle dieses letzteren Anteiles kann auch ein Gemisch von primärem und sekundärem Alkaliphosphat treten. Der Begriff „Koferment“ wurde aus Erfahrungen abgeleitet, die man an dem Alkoholferment der Hefen (Zymase) gemacht hat, bei dem es sich übrigens um ein ganzes Fermentensystem handelt (Carboxylase, Carboligase, Phosphatase, Redukasen), zu dem sich noch das „Koferment“ gesellen muß, wenn wirklich Gärung zustande kommen soll. Durch Dialysieren läßt sich Hefepreßsaft in 2 Fraktionen zerlegen, die, für sich allein unwirksam, bei ihrem Zusammentreffen Gärung erregen. Auch in diesem Falle erweist sich das Koferment kochfest, während der Zymasekomplex durch Aufkochen des Saftes zerstört wird. Durch Veraschen verliert aber auch das Koferment seine Wirkung. An Stelle desselben kann, wie C. Neuberg fand, ein Gemisch von Salzen verschiedener  $\alpha$ -Ketonsäuren zusammen mit  $K_2HPO_4$  treten. Es ist lange bekannt, daß auch Diastaselösungen (zuerst erwiesen bei Speichel- und Pankreasamylase) durch Dialysieren wirkungslos und durch Zusatz gewisser Salze wieder aktiviert werden. Am besten geeignet erweisen sich die Chloride der Alkali- und Erdmetalle (besonders Chlornatrium), ferner Bromide und Rhodanide; viel weniger Jodide, Nitrate und Sulfate. Es sind hauptsächlich die Anionen, welche hier in Frage kommen, doch sind auch die Kationen beteiligt. Jedes einzelne der betreffenden Neutralsalze kann für sich allein aktivieren, doch zeichnen sich Kombinationen mit annähernd neutralen Gemischen von primärem und sekundärem Alkaliphosphat durch besonders kräftige Wirkung aus. Ganz wie bei Diastase gelingt es, wie Haehn gezeigt hat, auch Tyrosinase durch Dialyse in eine an sich inaktive, organische und eine diese aktivierende anorganische Komponente zu zerlegen, welche letztere auch in diesem Falle durch verschiedene Neutralsalze dargestellt wird. Haehn fand nicht nur die Salze der Alkali- und Erdmetalle, sondern auch solche von Schwermetallen wirksam. Im Gegensatz zur Diastase sind es aber in erster Linie die Kationen, welche die Wirkung bedingen (besonders Zink und Cadmium). In allen den angeführten Fällen sehen wir also, daß es sich bei den wirksamen Fermenten nicht um einheitliche chemische Individuen, sondern um mehr oder weniger komplizierte Systeme von Stoffen handelt, unter denen die organische Komponente zwar ausschlaggebend ist, aber für sich allein doch völlig inaktiv bleibt; sie bedarf immer eines oder mehrerer „Komplemente“, wie man die aktivierenden Stoffe wohl am besten nennen könnte, um zu wirklichen Fermenten zu werden. So sehr demnach die erfolgreichen Bemühungen Willstätters und H. v. Eulers um die Reindarstellung der organischen Fermentbestandteile zu begrüßen sind, so darf man doch nicht vergessen, daß gerade im Zustande vollkommenster Reinheit die Fermente im bisherigen Sinne aufhören, solche zu sein.

Es ist nun eine sehr auffallende Tatsache, daß es Fälle gibt, wo in einem System mit fermentativer Wirkung es gerade die Komplemente sind, welche diese für sich allein auszuüben vermögen. Es ist längst bekannt, daß verdünnte Säuren Eiweißkörper, wenn auch nur sehr langsam, hydrolytisch zu spalten und in Albumosen resp. Peptone überzuführen imstande sind, was für das Pepsin an sich nicht gilt. Man bringt den Sachverhalt daher ganz richtig zum Ausdruck, wenn man sagt, das Pepsin beschleunigt die katalytische Wirkung der freien Wasserstoffionen. Ein offenbar ganz analoger Fall liegt nun auch bei den diastatischen Fermenten vor. Das Sekret der menschlichen Ohrspeicheldrüse bietet die Möglichkeit, die organische Komponente eines solchen in fast absoluter Reinheit darzustellen, eine Tatsache, die bisher merkwürdigerweise kaum Beachtung gefunden hat. Außer Spuren von Eiweiß enthält das Sekret keine andere organische Substanz als „Ptyalin“ (Speichelamylase). Beim Fällen mit Alkohol wird das Eiweiß unlöslich, während das ebenfalls gefällte Ferment ohne Verlust seiner Wirksamkeit in Wasser leicht wieder löslich ist. In der Lösung findet man dann ein eigenartiges Protein, dessen Eigenschaften es zwischen genuine Eiweißstoffe und Albumosen in die Mitte stellen; es gibt

Eiweißreaktionen, zeigt aber zugleich das charakteristische Verhalten einer Albumose, wird aber nicht nur mit Salpetersäure oder Pikrinsäure, sondern außerdem durch Salzsäure gefällt; die entstehende Trübung verschwindet beim Erhitzen, um beim Erkalten wiederzukehren. Als Träger der Fermentwirkung oder richtiger als „Bestandteil“ des Fermentes ist diese „Speichelalbumose“ um so sicherer zu bezeichnen, als sich die gleichen, ganz typischen Reaktionen in allen Fällen nachweisen lassen, wo immer es sich um ausgeprägte diastatische Wirkungen handelt (Malzauszüge, Eiereiweiß, Pankreassaft), auch wenn die betreffenden Lösungen mit anderen organischen Stoffen stark verunreinigt sind. Auch läßt sich speziell für menschlichen Mundspeichel leicht zeigen, daß die diastatische Kraft jeweils der nach der Intensität der durch Alkohol bewirkten Trübung bemessenen Menge vorhandener Speichelalbumose proportional ist.

Für die meisten Fermente gilt die Regel, daß sie durch Erhitzen ihrer Lösungen bis zum Sieden völlig zerstört werden. Auch für Diastaselösungen wurde dies bisher allgemein angenommen, trifft aber keineswegs zu. Wenn man recht kräftig wirkenden filtrierten Speichel oder besser eine entsprechend konzentrierte Lösung von Speichelalbumose erhitzt, so beobachtet man zwischen 70 und 80° eine Trübung durch teilweise Koagulation des „Zymogens“ und damit Hand in Hand gehend ein starkes Absinken der diastatischen Kraft, die aber auch dann nicht völlig schwindet, wenn man bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Eine Probe der nicht filtrierten, trüben Flüssigkeit mit dem gleichen Volum einer nach meiner Vorschrift<sup>1)</sup> bereiteten Amyloselösung noch heiß vermischt, bleibt mit Toluol überschichtet bei 40° zwar ganz unverändert und reagiert mit Jod auch nach Tagen noch rein blau, das ändert sich aber, wenn man eine zweite ganz gleiche Probe nach dem Abkühlen einige Minuten kräftig mit Luft schüttelt und dann bei 40° hält. Diesfalls schwindet die Jodreaktion schon nach so kurzer Zeit ( $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde), daß an eine etwaige Bakterienwirkung gar nicht gedacht werden kann. Dieser einfache Versuch lehrt, daß das Ferment durch Erhitzen bis zum Sieden nicht völlig zerstört wird. Es bleibt ein Rest erhalten, der zwar nicht an sich (auch nicht bei Vorhandensein der erforderlichen Salze) wohl aber bei Hinzutreten von Sauerstoff noch eine relativ kräftige Wirkung auszuüben vermag. Da die filtrierte Lösung noch deutlich Albumosenreaktion gibt, so liegt es nahe, jenen Rest von diastatischer Wirkung auf den thermostabilen Anteil der Speichelalbumose zu beziehen. Erwärmt man nicht bis zum Sieden, sondern nur bis 80°, so ist die „Regeneration“ beim Schütteln mit Luft noch viel auffälliger. In beiden Fällen macht sich ein sehr merkwürdiger Unterschied bemerkbar, je nachdem die Flüssigkeit unfiltriert oder filtriert zur Verwendung kommt. Ersterenfalls erfolgt die Regeneration sehr viel rascher und erreicht einen wesentlich höheren Grad, so daß eine fördernde Wirkung des Koagulates außer Zweifel steht. Vielleicht handelt es sich um eine adsorptive Bindung des Sauerstoffes. Es drängt sich bei dieser Sachlage fast unwillkürlich die Frage auf, ob es nicht vielleicht von großer Bedeutung ist, wenn Diastasen sowohl bei Pflanzen wie bei Tieren fast immer von Sauerstoff übertragenden Fermenten begleitet vorkommen.

Lange bevor ich auf die vorläufig noch kaum verständliche Rolle des Sauerstoffes für das Speichelferment aufmerksam wurde, hatte ich die nicht minder überraschende Beobachtung gemacht, daß auch eine wässrige Lösung von Speichelasche imstande ist, Stärke (Amylose) bei allerdings wesentlich längerer Einwirkung bis zu Zucker abzubauen. Es bedarf auch gar nicht einmal des ganzen Gemisches von Salzen, wie es in der Speichelasche gegeben ist, sondern einfache Salzlösungen genügen schon. Dabei ist es bemerkenswert, daß es dieselben für die Aktivierung salzfreier Diastase unerläßlichen Ionen sind, welche auch die „Salzhydrolyse“ bewirken. Wieder stehen die Chloride (besonders NaCl) in erster Reihe, fast ebensogut wirken Bromide, während Jodide, Nitrate und besonders Sulfate fast ganz ungeeignet sind. Die relativ stärksten Wirkungen erzielt man mit Mischungen von NaCl mit einem nahezu neutralen Gemenge von primärem und sekundärem Alkaliphosphat (etwa 0,5 g NaCl, 0,8  $Na_2HPO_4$  und 0,3 g  $NaH_2PO_4$  auf 50 ccm  $H_2O$ ). Unerläßliche Vorbedingung für sicheres Gelingen der Versuche ist aber wieder möglichst ausgiebige Berührung mit Sauer-

<sup>1)</sup> Durch Erhitzen von 1 g Weizenstärke mit 100 ccm dest. Wasser auf nur 80° und Absetzenlassen erhält man eine wasserklare Amyloselösung.

stoff. Die behufs Sterilisierung aufgekochten und wieder abgekühlten Proben müssen 10–15 Minuten kräftig mit Luft geschüttelt werden, auch erscheint es zweckmäßig, während der ganzen Dauer der darauffolgenden Erwärmung auf 40° filtrierte Luft durchzuleiten. Hat dann die Salzlösung die entsprechende Konzentration (2–3 % NaCl), und ist nicht zu viel Amylose vorhanden (gleiches Volum 0.5 % Lösung), so darf man in 2–3 Stunden auf das Verschwinden der Jodreaktion rechnen. Die Wirkungszeit ist demnach bei einfacher Salzhydrolyse noch erheblich größer als bei einer erhitzten Fermentlösung. Was sich bei Anwendung eines gut wirksamen frischen Speichels in wenigen Sekunden abspielt, erfordert bei Salzhydrolyse Stunden. Demungeachtet halte ich es für sicher, daß diese in einer direkten Beziehung zur Fermentwirkung steht, ein Teilglied ist, dessen Bedeutung für das ganze System dadurch nicht verringert wird, daß es sich in demselben für gewöhnlich nur wenig bemerkbar macht, indem zur Aktivierung salzfreier Diastase außerordentlich kleine Mengen von Salzen genügen. Mit der Entfernung der letzten Spuren hört aber auch die Fermentwirkung auf.

Wir stehen also vor der überraschenden Tatsache, daß von allen Bestandteilen eines Systems, wie es in einem diastatischen Ferment gegeben ist, nur allein die anorganischen Salze oder deren Ionen imstande sind, im Verein mit Sauerstoff Stärke bis zu Zucker abzubauen, während die organische Komponente dies an und für sich nicht zu leisten vermag und dazu nur durch das Hinzutreten von gewissen Salzen und Sauerstoff befähigt wird. Man fühlt sich fast versucht, die bisherige Ausdrucksweise geradezu umzukehren und dem organischen Fermentbestandteil die Rolle eines Aktivators zuzuschreiben. Für eine solche Auffassung ist es meines Erachtens von grundsätzlicher Bedeutung, daß die Wirkung der Salze nicht nur durch das spezifische albumosenartige Proteid, sondern auch durch an sich ebenfalls ganz unwirksame Abbauprodukte von Eiweißkörpern in auffallender Weise verstärkt und beschleunigt wird. In hohem Grade fördernd wirkt schon ein Zusatz von Aminosäuren (Glykokoll, Leucin u. a.), ganz besonders aber gewisse albumosenartige Spaltprodukte, die merkwürdigerweise auch in ihren Reaktionen große Übereinstimmung mit der „Speichelalbumose“ zeigen. Durch Behandlung von Fibrin mit gespannten Wasserdämpfen gewinnt man Lösungen, welche nach Zusatz von Chlornatrium oder einer passenden Phosphatmischung Amylose bei ausreichender Durchlüftung in so kurzer Zeit ( $\frac{1}{2}$ –1 Stunde) bis zum Verschwinden der Jodreaktion abbauen, daß es vielleicht nicht zu gewagt erscheint, von einer künstlichen Fermentsynthese aus Nichtfermenten zu sprechen, namentlich wenn man in Erwägung zieht, daß man durch entsprechende Verdünnung typischer Amylaselösungen Flüssigkeiten erhält, die nicht nur hinsichtlich des zeitlichen Verlaufes der Stärkespaltung, sondern auch bezüglich der Art derselben mit dem Erfolg der Salzhydrolyse übereinstimmen.

Der Umstand, daß bei kräftiger Fermentwirkung neben Dextrinen fast sofort auch Zucker nachweisbar ist, hat zu der Annahme geführt, daß bei der fermentativen Spaltung aus dem Stärkemolekül schon im Beginn des Abbaues Zucker abgesprengt wird, wobei gleichzeitig Dextrine entstehen, die dann ihr Molekül durch weitere Zuckerabsprengungen verkleinern, bis schließlich der ganze Abbau zu Zucker vollzogen ist. Dieser Annahme steht eine andere gegenüber, wonach die Stärke zuerst in Dextrine und diese nach und nach in Zucker übergehen. In unvereinbarem Widerspruch mit der ersteren Auffassung steht nun die Tatsache, daß jene Regel vom Vorhandensein von Zucker gleich im ersten Beginn der Stärkespaltung eine Ausnahme erleidet, wenn sehr verdünnte Fermentlösungen zur Verwendung kommen. Läßt man auf gleiche Mengen Amylose immer verdünntere Fermentlösungen einwirken, so wachsen die zur Erreichung des achromischen Punktes (Verschwinden der Jodreaktion) erforderlichen Zeiten proportional mit der Verdünnung und sind daher den Fermentmengen umgekehrt proportional. Die gebildeten Zuckermengen nehmen dabei immer mehr ab und schließlich findet sich in jenem Stadium der Reaktion gar kein Zucker mehr. Es kann also Stärke (Amylose) in Dextrine übergeführt werden, ohne daß dabei notwendig immer auch Zucker entsteht. Auf ähnliche Beobachtungen gestützt, hatte man schon früher in der Diastase zwei verschiedene Fermente angenommen, eines, welches die Stärke in Dextrine überführt (Amylase) und ein anderes, das die weitere Verarbeitung zu Maltose vollzieht (Dextrinase). Man muß zugeben, daß auch gerade das Verhalten hochverdünnter Speichellösungen sehr zugunsten einer solchen

„Zweienzymtheorie“ zu sprechen scheinen. Bewiesen ist sie dadurch allerdings ebensowenig, wie durch alle anderen dafür geltend gemachten Erfahrungen. Bei dieser Sachlage erscheint es nun sehr erwünscht, daß die Salzhydrolyse die Möglichkeit gewährt, eine sichere Entscheidung zu treffen, indem auch in diesem Falle die Dextrin- und Zuckerbildung zeitlich völlig getrennt voneinander ablaufen, ohne daß natürlich an der Einheitlichkeit der bewirkenden Ursache hier gezweifelt werden könnte.

Wenn in diesem Punkte die Salzhydrolyse mit der Wirkung sehr verdünnter Fermentlösungen völlig übereinstimmt, so ist das doch nicht so aufzufassen, als ob bei der Verdünnung der Einfluß der organischen Komponente des Fermentes allmählich bis zum Verschwinden abnimmt, so daß schließlich nur noch die vorhandenen Salze allein zur Wirkung kommen, denn deren Konzentration in der hochverdünnten natürlichen Fermentlösung würde bei weitem nicht ausreichen, um den beobachteten Erfolg zu vermitteln. Man darf also wohl mit gutem Grunde sagen, daß, von einer gewissen Grenze der Verdünnung ab, kleinste Mengen des ganzen Systems der Speicheldiastase genau so wirken, wie unter der Voraussetzung genügender Konzentration die als „Komplement“ fungierenden anorganischen Salze für sich allein. [A. 209.]

## Ist ein Bleichen der Hauswäsche notwendig?

Von Fabrikdirektor Ed. W. ALBRECHT, Piatra-Neamt, Rumänien.

(Eingeg. 16./10. 1923.)

In dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> hat Prof. Dr. Heermann vom staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin über „Neuere Forschungen über Faserschädigungen durch Wasch- und Bleichmittel“ in sehr ausführlicher Weise berichtet, und ich bin überzeugt, daß wohl jeder Fachmann diese auf eine sehr große Zahl von systematischen Versuchen gestützte lehrreiche Arbeit mit Interesse gelesen haben wird.

Wenn auch ich mich keineswegs mit allen Behauptungen Prof. Heermanns einverstanden erklären kann — vor allem muß ich die von ihm stark empfohlene Chlorbleiche, besonders beim Waschen im Hause, unbedingt ablehnen — so bin ich andererseits doch der Ansicht, daß sich eine so fleißige Arbeit nicht so einfach abtun läßt, wie das in derselben Zeitschrift<sup>2)</sup> Dr. K. Gaab versucht hat.

Viel interessanter sind jedenfalls die auch wissenschaftlich wertvollen Veröffentlichungen von Dr. Thiess<sup>3)</sup> und besonders von Prof. Dr. Ebner<sup>4)</sup>.

Ich beabsichtige nun keineswegs, auch in die Polemik über den Wert oder Unwert des „Persils“ bezüglich anderer Sauerstoff abspaltende Salze enthaltende Waschmittel einzutreten oder zu erörtern, welches andere Bleichverfahren vorzuziehen sei, sondern ich will mich nur kurz zu der in der Überschrift dieser Zeilen bereits aufgeworfenen Frage äußern: Ist ein Bleichen der Hauswäsche überhaupt notwendig, um ein tadelloses Weiß der gewaschenen Wäschestücke zu erzielen? Prof. Ebner sagt ja, ebenso auch Dr. Kind<sup>5)</sup>. Ich behaupte dagegen: nein, und zwar nicht auf Grund von mehr oder weniger umfangreichen Versuchen im Laboratorium, sondern auf Grund etwa zehnjähriger ständiger Beobachtung in meinem eigenen Haushalte.

Den Anstoß zu diesen Beobachtungen gab die Tatsache, daß ich selbst in den von mir geleiteten Betrieben seit nun etwa 20 Jahren Seifen und Waschpulver herstelle. Ich war also stark an der Lösung der Frage interessiert, ob die Verwendung von irgendwelchen, eine Bleichwirkung ausübenden Stoffen bei der Herstellung von Waschmitteln zweckmäßig, bezüglich ob sie überhaupt notwendig sei.

Nachdem mich die in einer langen Reihe von Laboratoriumsversuchen gewonnenen Resultate nicht befriedigt hatten, schritt ich zu einer eingehenden Beobachtung der im eigenen Haushalte unter strengster Kontrolle vorgenommenen Reinigung meiner Hauswäsche.

Ich stellte mir zunächst die Frage: Ist es möglich, ohne Anwendung irgendeiner Bleiche, nur mittels Seife und Soda, eine einwandfreie, saubere und weiße Wäsche zu erzielen? Erst darauf wollte ich vergleichende Versuche mit den einzelnen Bleichmitteln in derselben Weise vornehmen.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 36, 101 [1923].

<sup>2)</sup> Ebenda, 304.

<sup>3)</sup> „ 312 ff.

<sup>4)</sup> „ 323 ff.

<sup>5)</sup> Seifensiederzeitung, 59, 769 [1922].