

**19. Richard Willstätter und Heinrich Kraut:**  
**Zur Kenntnis der Tonerdehydrate.**  
**(I. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele.)**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 4. November 1922.)

Für die Anwendung der Tonerde zur Adsorption von Enzymen sucht man die geeigneten Sorten. Dabei beobachteten wir Unterschiede der Wirksamkeit, die keinen einfachen Zusammenhang mit der Dispersität der Hydrogele erkennen lassen. Es soll deshalb untersucht werden, ob die Sorten der Tonerde, die aus ihren Salzen gefällt werden, verschiedene Aluminiumoxydhydrate sind, nämlich verschiedene chemische Verbindungen, und ob Beziehungen bestehen zwischen den Adsorptionswirkungen auf Enzyme und den chemischen Eigenschaften der Tonerde-Sorten, die mehr, als man annahm, differieren.

**I. Darstellungsweisen und Sorten von Aluminiumhydroxyd.**

Aluminiumhydroxyd A (mit konz. Ammoniak gefällt, lange erhitzt). Für die Isolierung von Peroxidase<sup>1)</sup> und von Invertin<sup>2)</sup> wurde adsorptionstüchtiges Aluminiumhydroxyd durch Einwirkung von Ammoniak auf Aluminiumsulfat und sehr lang dauerndes Erhitzen des Niederschlags gewonnen. Es war für diese Fälle von Enzym-Adsorption ohne Belang, ob das Aluminiumhydroxyd noch etwas SO<sub>4</sub>-haltig blieb oder nicht. Der SO<sub>4</sub>-Gehalt ist unvermeidlich und kann auch erheblich werden (z. B. 4% SO<sub>4</sub>), wenn das Ammoniak beim langen Kochen mehr und mehr vertrieben und das Aluminiumhydroxyd mit dem entstandenen Ammoniumsulfat erhitzt wird. Man erkennt eine Spur von SO<sub>4</sub> im Hydroxyd am leichtesten mit einer kleinen Probe der Suspension, die auf Lackmuspapier gebracht wird. Für die Untersuchung des chemischen Verhaltens und des Wassergehaltes ist es nötig, diese Sorte gänzlich SO<sub>4</sub>-frei zu erhalten, was bei frühzeitigem Verdrängen des Ammoniumsulfats durch frisches Ammoniak gelingt. Auch das Adsorptionsverhalten wird bei dieser Vorsicht sicherer reproduzierbar, wenn auch in einigen untersuchten Fällen nicht günstiger.

---

1) R. Willstätter, A. 422, 47 u. zw. S. 72 [1920—21].

2) R. Willstätter und F. Racke, A. 425, 1 u. zw. S. 69 [1920—21].

500 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$  erhitzt man mit  $1\frac{1}{2}$  l Wasser zum Sieden und läßt die Lösung in dünnem Strahl unter lebhaftem Rühren in 5 l auf  $50^\circ$  erwärmtes 20-proz. Ammoniak einlaufen. Dann leiten wir unter mäßigem Erhitzen des Emailletopfes 5 Stdn. (wohl besser kürzere Zeit) einen langsamnen Strom von Wasserdampf ein, so daß nicht zu viel Ammoniak entweicht. Von dem Niederschlag, der sich gut absetzt, wird die Aluminiumsulfat-Lösung dekantiert und weiter 4-mal durch Anröhren und Dekantieren mit destilliertem Wasser (12—20 l) vollends von der Mutterlauge befreit. Darauf spülen wir die Tonerde mit 3 l 20-proz. Ammoniak, in einen Kolben und erhitzten 48 Stdn. am Rückflußkühler zu gelindem Sieden, wobei von Zeit zu Zeit noch etwas Ammoniak nachgefüllt wird, im ganzen  $1\frac{1}{2}$  l. Das Aluminiumhydroxyd wird schließlich durch 7-maliges Dekantieren ausgewaschen, was etwa 5 Tage dauert. Die ersten 4 Male setzt sich das Gel gut ab, vom 5. Mal an langsam und nicht mehr klar; es bildet nun eine zähe Masse, die sich kolloid zu verteilen beginnt. Schon das 6. Waschwasser ist völlig sulfat-frei.

Die Sorte A stellt eine gelbliche, plastische Masse dar.

Aluminiumhydroxyd B (mit konz. Ammoniak gefällt, ohne längeres Erhitzen). Ein von dem beschriebenen chemisch wesentlich verschiedenes, für die Adsorption von Invertin und Lipase überlegenes Präparat<sup>1)</sup> gewinnen wir unter Vermeiden des längeren Erhitzens. Die Eigenschaften werden von der Weise, wie man Aluminiumsulfat und Ammoniak zusammenbringt, so erheblich beeinflußt, daß es nötig ist, diesen Umstand gegenüber der Vorschrift A etwas abzuändern und eindeutig zu bestimmen.

Die siedende Lösung von 500 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$  in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser tragen wir auf einmal und unter kräftigstem mechanischem Rühren in 5 l 20-proz. Ammoniak ein, die im Emailleopf auf  $50^\circ$  erwärmt sind. Die Temperatur geht auf  $70^\circ$ ; man fährt mit dem Rühren noch  $1\frac{1}{2}$  Stde. fort und läßt die Temperatur auf  $60^\circ$  sinken. Dann wird die Sulfatlauge von frischem Ammoniak verdrängt, indem man sie dekantiert, noch 3-mal ebenfalls unter Dekantieren mit Wasser nachwäscht und dann durch 4 l 20-proz. Ammoniak ersetzt. Mit diesem erwärmt man wieder im Emailleopf unter lebhaftem Rühren nur  $1\frac{1}{2}$  Stde. auf  $60^\circ$ . Nach dem Erkalten gießt man die Suspension in einen gläsernen Filterstutzen von 12 l Inhalt und wäscht sie unter möglichst vollständigem Dekantieren häufig mit Wasser, nämlich bis sie sich nicht mehr klar absetzt, und auch dann noch 2 weitere Male; dies gelingt im ganzen 10—12-mal.

An den Eigenschaften und dem Adsorptionsvermögen ändert sich nichts, wenn bei der Darstellung das Ammoniak zum Aluminiumsulfat zugefügt wird, statt umgekehrt. Zwischen den Sorten A und B steht ein Präparat (b), das für Enzym-Reinigung

---

<sup>1)</sup> Es wurde angewandt für die Versuche der IV. Abhandlung über Invertin von R. Willstätter und W. Wassermann, H. 123, 181 [1922], und in der Arbeit über Pankreaslipase von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz, II., im Druck.

Anwendung gefunden hat<sup>1)</sup>. Es ist in chemischer Beziehung dem Präparat B, im Adsorptionsverhalten mehr der Sorte A verwandt. Es wird aus Aluminiumchlorid-Lösung durch Dialyse gegen fließendes Wasser unter häufigem Eintragen von kleinen Mengen Ammoniak gewonnen.

Die Sorte B ist eine schwach gelbliche, zähe, plastische Masse.

**Aluminiumhydroxyd C** (mit verd. Ammoniak gefüllt, ohne längeres Erwärmen). Ein Präparat von ganz anderem physikalischem Habitus und anderen kolloid-chemischen Eigenschaften und von merkwürdig ungleichem Adsorptionsverhalten gegenüber verschiedenen Enzymen gewannen wir durch größere Verdünnung des Ammoniaks beim Fällen. Von den divergierenden Einflüssen des Verdünnens ist der Faktor der geringeren Hydroxyl-ionen-Konzentration überwiegend und für die Eigenschaften des ausfallenden Aluminiumhydroxyds bestimmend.

Vom 20-proz. Ammoniak werden nur  $1\frac{1}{2}$  l angewandt und mit 6 l Wasser von 70° verdünnt, oder  $7\frac{1}{2}$  l 4-proz. Ammoniak auf 60° erwärmt. Unter sehr starkem Rühren wird in das Fällungsmittel die 65° warme Lösung von 500 g Aluminiumsulfat in  $1\frac{1}{2}$  l Wasser auf einmal eingegossen, und das Rühren ohne weiteres Erhitzen  $\frac{1}{4}$  Stde. fortgesetzt. Das Aluminiumhydroxyd setzt sich gut ab; es wird nach dem Abgießen der Mutterlauge durch 5-maliges Dekantieren mit Wasser vom Sulfat befreit, um mit frischem Ammoniak behandelt zu werden. In 4 l 4-proz. Ammoniak von 70° trägt man den Tonerdebrei ein und röhrt  $\frac{1}{4}$  Stde. Beim Auswaschen setzt sich das Präparat völlig klar, aber langsam ab und bildet eine höhere Schicht als die Sorten A und B. Erst nach etwa 10–12-maligen Dekantieren wurde die Waschlüssigkeit trübe, ohne daß der Niederschlag seine Beschaffenheit änderte.

Die Sorte C ist rein weiß, voluminos und äußerst feinpulvrig.

**Aluminiumhydroxyd D** (aus Alkalosalz gefällt). Zum Vergleich der mit Ammoniak gefüllten Sorten in den chemischen Eigenschaften und im Adsorptionsvermögen stellten wir eines der viel angewandten Präparate aus Aluminat-Lösung dar. Tonerde aus Aluminat ist das einzige Präparat, das J. M. van Bemmelen<sup>2)</sup> Betrachtung von vielen untersuchten als bestimmtes Hydrat  $\text{Al}[\text{OH}]_3$  übrig lassen wollte.

Wir gewannen die Sorte D mit Kohlensäure aus Aluminat. 130 g von reinem Aluminiumhydroxyd des Handels lösten wir mit 140 g Ätzkali (80-proz.) in 900 ccm heißem Wasser, verdünnten auf 1 l und nach dem Filtrieren weiter auf 10 l. Zum Fällen leiteten wir 2 Tage lang einen schwachen Kohlensäure-Strom ein. Den Niederschlag, der sich in einer

<sup>1)</sup> In der III. Untersuchung über Peroxydase: R. Willstätter und A. Pollinger, A., im Druck.

<sup>2)</sup> R. 7, 75 [1888]; Die Absorption, gesammelte Abhandlungen: Dresden 1910, S. 14 u. bes. S. 50.

niedrigen Schicht grobkörnig absetzte, befreiten wir von der Mutterlauge durch Dekantieren und 12-maliges Auswaschen mit kohlensäure-haltigem Wasser, zum Schlusse mit destilliertem Wasser, das bei den letzten Malen trübe blieb.

Die Sorte D ist rein weiß und grobpulvrig.

## II. Chemisches Verhalten der verschiedenen Präparate.

Alle beschriebenen Sorten Aluminiumhydroxyd reagieren auf Lackmus neutral. Die von der Suspension bedeckte Stelle Lackmus-papier färbt sich unter Bildung des Farblackes dunkler blau und umgibt sich mit einer hellen Zone.

Alle Präparate lösen sich beim Kochen rasch in 30-proz. Natronlauge, und alle sind beim Erwärmen im Wasserbade in anfangs 35-proz. Salzsäure löslich, allerdings A erst nach Stunden. Charakteristische Unterschiede treten erst beim Vergleich mit verd. Säuren und Alkalien auf (vergl. Tabelle 1).

A: In 1-proz. Salzsäure werden nur sehr geringe Spuren peptisiert, in 15-proz. wird auch in der Wärme keine klare Lösung erzielt, mit 35-proz. Salzsäure erst nach Stunden.

Von 12-proz. Essigsäure wird es in der Wärme vollständig peptisiert.

B: In 1-proz. Natronlauge beim Kochen in wenigen Minuten klar und ohne Tyndall-Effekt gelöst. In 1-proz. Salzsäure entsteht rasch eine stark opalisierende, kolloide Lösung, die durch einen Tropfen verd. Schwefelsäure sofort koaguliert wird. In 15-proz. Salzsäure wird erst bei längerem Erwärmen im Wasserbad eine klare, nicht kolloide Lösung erhalten, etwas rascher (in  $\frac{1}{4}$  Std.) mit 35-proz. Salzsäure.

12-proz. Essigsäure zeigt dieselbe Wirkung wie 1-proz. Salzsäure.

C: In 1-proz. Salzsäure in Kälte und Wärme nur zum geringsten Teile kolloid löslich, in 15-proz. erst in der Wärme in etwa 15 Min., mit 35-proz. Salzsäure in der Wärme sehr leicht löslich ohne Tyndall-Effekt

Von 12-proz. Essigsäure wird das Hydroxyd auch in der Wärme nicht peptisiert; das Präparat hat viel geringere Dispersität als A und B.

D: In 1-proz. Salzsäure nicht löslich, aber in 15-proz. schon in der Kälte, allerdings langsam (ohne Tyndall-Kegel) löslich, rasch beim Erwärmen. In 35-proz. Salzsäure allein von allen Sorten schon in der Kälte (in etwa 10 Min.) und warm sofort löslich.

Diese Unterschiede im Verhalten sind nicht kolloid-chemisch allein und nicht chemisch allein zu verstehen. Es gibt chemisch verschiedene Typen, aber sie sind in diesen einleitenden Versuchen noch nicht genügend vollzählig mit präparativen Mitteln herausgearbeitet. Aus den Salzen der Säure Tonerde ist hier basische Tonerde C, aus den Salzen der Base Tonerde ist die Säure Tonerde B erhalten worden. Ein kolloides D, ein krystallines B fehlen.

Die mit konz. Ammoniak gefällte Sorte B verhält sich gegen Natronlauge am entschiedensten sauer, beim längeren Kochen (Umwandlung in A) büßt sie die sauren Eigenschaften ein.

Infolge ihres hohen Dispersitätsgrades wird sie von sehr verd. Säure peptisiert, ohne aber ausgesprochen basische Eigenschaften zu besitzen. Die basischen Eigenschaften von B sind im Gegen teil gering, die von A am allerschwächsten.

Die basischen Eigenschaften sind entwickelter bei C, am ausgeprägtesten bei dem aus Aluminat mit Säure gefällten Präparat D.

Zwischen den äußerlich einander ähnlichen Sorten A und B gibt es zweierlei Unterschiede; in kolloid-chemischer Beziehung: B ist noch höher dispers als A; in chemischer Hinsicht: B ist viel mehr sauer und merklich basischer.

Die Unterschiede zwischen B und D zeigen am besten, daß die kolloid-chemische Betrachtung nicht ausreichen würde. Sie erklärt nicht das leichte Reagieren von D mit Säure. D ist kein Gel, sondern es ist mikrokristallin. Daher wird es, obwohl es mit Säure viel leichter als B reagiert, von 1-proz. Salzsäure nicht peptisiert.

Tabelle I.  
Chemisches Verhalten der Tonerde-Präparate.

	1-proz. Natronlauge	12-proz. Essigsäure in der Wärme	1-proz. Salzsäure	15-proz. Salzsäure	35-proz. Salzsäure
Sorte A:	unlöslich	vollständig peptisierbar	unlöslich	unlöslich	beim Erwärmen sehr schwer löslich
» B:	beim Erwärmen allmähl. löslich, kein Tyndall-Effekt	vollständig peptisierbar	schon kalt leicht peptisierbar, starker Tyndall-Effekt	beim Erwärmen langsam löslich, kein Tyndall-Effekt	beim Erwärmen langsam löslich
» C:	unlöslich	unlöslich	unlöslich	beim Erwärmen langsam löslich, kein Tyndall-Effekt	beim Erwärmen rasch löslich
» D:	unlöslich	unlöslich	unlöslich	schon kalt langsam löslich	schon kalt löslich

### III. Trocknung der Tonerdehydrate.

In den Hydraten von Tonerde, Kieselsäure und Zinnsäure pflegt man nach J. M. van Bemmelen nicht mehr bestimmte und verschiedene Hydroxyde anzunehmen. Den Wasser gehalt dieser Gele erklärte van Bemmelen als »Absorptionswasser«, als »eingeschlossenes (capillares)« und als »micellares Imbibitionswasser«. Die kolloiden Verbindungen der Oxyde mit Wasser werden »nicht als chemisch bestimmte Individuen, sondern als unbestimmte Verbindungen in einem besonderen Aggregatzustand« betrachtet<sup>1)</sup>. »Das Kolloid hat in einem trocknen Mittel oder in gesättigtem Wasserdampf bei keiner Temperatur eine bestimmte Zusammensetzung.«

»Die Natur liefert uns«, sagt<sup>2)</sup>, van Bemmelen, »wirkliche Hydrate der Tonerde, krystallisiert, von bestimmter Zusammensetzung und innerhalb gewisser Temperaturgrenzen stabil.« »Die Tonerde hingegen, welche man aus den wäßrigen Lösungen seiner<sup>3)</sup> Salze mittels Alkalibasen oder Dialyse erhält, ist kolloid, von unbestimmter Zusammensetzung.«

Da uns die kolloid-chemische Betrachtung weder für die Erklärung der chemischen Unterschiede, noch der Unterschiede im Adsorptionsverhalten der Hydrogele zu genügen scheint, beginnen wir, die verschiedenen Tonerde-Präparate auch hinsichtlich der Abgabe von Wasser zu untersuchen. Die ersten Beobachtungen, die wir weiter zu verfolgen für nötig halten, lassen schon deutlich erkennen, daß in den beschriebenen Gelen eine Anzahl verschiedener chemischer Hydrate enthalten ist.

**Trocknung im Exsiccator über Schwefelsäure:** Im nicht evakuierten Exsiccator dauert die Trocknung bis zur Konstanz monatelang. Es wird zwar im allgemeinen angenommen, aber es ist nicht genügend gestützt, daß die Hydrogele im Exsiccator Adsorptionswasser behalten. Die Beobachtungen scheinen uns vielmehr die Auffassung zu stützen, daß das kolloid gebundene Wasser, da der Wasserdampfdruck der Schwefelsäure sehr niedrig ist, im Exsiccator in genügend langer Zeit vollständig oder fast vollständig abgegeben wird, und daß wirkliche Trocknungsstufen erreicht werden. Es zeigt sich, daß die plastischen Tonerde-Sorten A und B exsiccator-trocken viel wasserärmer sind, als die pulvriegen und mikrokristallinischen Sorten C und D.

Präp. A, exsiccator-trocken: 1. 0.2195 g lieferten beim Glühen 0.1750 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
 Ber. für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{O}$  26.5 %. Gef.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 25.5 \% \text{ H}_2\text{O}$   
 2. 0.3533 g lieferten beim Glühen 0.2821 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
 Gef.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 25.2 \% \text{ H}_2\text{O}$ . (2. Darstellung von Präparat A.)

<sup>1)</sup> Die Absorption, Dresden 1910, S. 38. Vergl. dazu besonders die zusammenfassenden Bemerkungen von A. Zsigmondy, Kolloidchemie, III. Aufl., Leipzig 1920, S. 209 und 214.

<sup>2)</sup> Ebenda S. 44. <sup>3)</sup> Nämlich des Gibbsits ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ ).

Präp. B, exsiccator-trocken: 0.1502 g lieferten beim Glühen 0.1107 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Ber. für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{O}$  35.3 %. Gef.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 35.7 \%$   $\text{H}_2\text{O}$

Präp. C, exsiccator-trocken: 0.4529 g lieferten beim Glühen 0.3153 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Ber. für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{O}$  44.1 %. Gef.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 43.7 \%$   $\text{H}_2\text{O}$

Präp. D, exsiccator-trocken: 0.2551 g lieferten beim Glühen 0.1671 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
Ber. für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{H}_2\text{O}$  52.9 %. Gef.  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 52.6 \%$   $\text{H}_2\text{O}$

Aus den gefundenen Werten sollen noch keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden. Die Ergebnisse können dadurch kompliziert werden, daß auch Gemische von Hydraten vorkommen, und daß gewisse Hydrate sich während der Trocknung in andere umwandeln oder umzuwandeln beginnen.

Das von W. Ramsay<sup>1)</sup> zum Nachweis bestimmter Hydrate eingeschlagene Verfahren, die Beobachtung der Wasserabgabe in gleichen Zeitabständen, ist wegen der zu langen Versuchsdauer nicht empfehlenswert. Die Alterungserscheinungen werden nach einem anderen Trocknungsverfahren leichter vermieden, wenn man nämlich die Substanz in einem Strom von bekanntem und konstantem Dampfdruck steigenden Temperaturen aussetzt, und wenn man dabei für jede höhere Temperatur von frischen Proben der Substanz ausgeht, wie es uns das Vorbild der sorgfältigen Untersuchung von A. Beutell über »die Wasserbindung im Heulandit«<sup>2)</sup> zeigt.

Für die stufenweise Trocknung hat G. Stoklossa<sup>3)</sup> in seiner Arbeit »über die Natur des Wassers in den Zeolithen« unter der Leitung von A. Beutell eine Apparatur angegeben, die in der darauffolgenden Untersuchung Beutells mit geringen Änderungen übernommen wurde. Die Substanz befand sich in einem Schiffchen, das man in einer Röhre erhitzte. Die Anordnung hat einige Nachteile: Der Luftstrom bespült, wie Beutell selbst bemerkte, die Substanz nur bei sehr langsamer oder sehr rascher Strömung in einigermaßen genügender, sonst aber in ganz unzuverlässiger Weise. Auch wirkt die Heizung ungleichmäßig, und die Messung der Temperatur ist nicht genau. Diese Mängel werden in einer durch die Figur veranschaulichten Apparatur vermieden, in der die Substanz, ganz flach auf einen Teller ausgebreitet, in vollkommener Weise von einem Luftstrom bespült wird, dessen Temperatur sich zuverlässig messen läßt.

<sup>1)</sup> Soc. 32, 395 [1877].

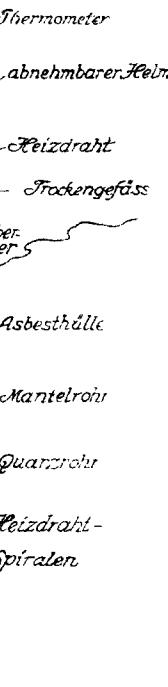
<sup>2)</sup> Zentralblatt für Mineral., Geol. u. Paläontol. 1921, S. 694 u. 721.

<sup>3)</sup> Neues Jahrbuch für Mineral., Geol. u. Paläontol., Beil.-Bd. 12.  
S. 1 [1917].

Der silberne Teller von 4 cm Durchmesser ruht auf 3 Glaszapfen in einem unten trichterförmig verjüngten Glasgefäß, das einen aufgeschliffenen Helm trägt. Dieses Gefäß wird mit einem Heizdraht eben so stark erhitzt, daß kein Wärmeverlust durch die Gefäßwände eintritt.

Das Gefäß ist auf eine Heizröhre aufgesetzt, durch die der Luftstrom an Nichrom-Drähten entlang streicht. Er wird durch einen Befeuchter von konstanter Temperatur (180°) auf gleichbleibende Wasserdampf-Tension gebracht, oder durch einen Trockenapparat entwässert und mittels eines Strömungs-Manometers bei konstanter Geschwindigkeit gehalten.

Substanzproben von 0.1-0.2 g trockneten wir, und zwar 4 gleichzeitig in nebeneinander geschalteten Apparaten, 24 Stdn. lang, d. i. um etwa 8 Stdn. länger, als zur Erreichung der Konstanz notwendig war. Die Temperatur wurde von 10 zu 10° gesteigert, der Trocknungsgrad ergab sich durch Verglühen der Proben im Platin-Tiegel. Die Wägung des Platin-Tiegels geschah im Wägegläschen mit eingeschliffenem Stopfen. Die Ausschläge bei wiederholten Versuchen betrugen unter diesen Umständen etwas mehr als  $\pm 0.5\%$  vom Gewicht der geglühten Tonerde.



Unsere Versuche sind insofern unvollkommen, als die Adsorption von Luftgasen und Feuchtigkeit durch die feinen Pulver nicht vermieden war. Die Bestimmungen sollen daher unter Anwendung eines trocknen Luftstroms und unter Wägung im Vakuum fortgesetzt werden. Die vorläufigen Ergebnisse haben die Bedeutung, daß sie, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, bei der stufenweisen Trocknung der verschiedenen Tonerde-Präparate einige bestimmte Haltepunkte anzeigen.

Die Tonerde A ergab bei 70—80° anschließend eine Trocknungsstufe mit 24.5% H<sub>2</sub>O, bezogen auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und einen viel deutlicheren Haltepunkt bei 100—140° mit 22—21% H<sub>2</sub>O (ber. für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 1 $\frac{1}{4}$ H<sub>2</sub>O 22.0%).

Tabelle 2.  
Trocknung der Tonerde-Präparate in einem mit Wasserdampf bei 18° gesättigten Luftstrom.

Temperatur	Präparat				Temperatur	Präparat				$\frac{\% \text{ H}_2\text{O}}{\text{das Trockengewicht}}$
	A	B	C	D		A	B	C	D	
40°	31.8	50.0	—	56.5	130°	21.6	27.0	—	47.3	
50°	30.2	39.6	—	53.5	140°	21.3	26.2	—	47.0	
60°	26.9	39.6	—	52.9	150°	20.1	26.1	—	—	
70°	24.5	36.2	—	52.2	160°	—	—	38.9	45.4	
80°	24.3	34.1	—	52.0	170°	—	23.6	38.5	43.2	
90°	22.9	31.5	—	50.0	180°	—	24.1	38.0	42.6	
100°	22.1	29.8	—	49.6	190°	—	23.1	37.9	34.8	
110°	21.9	29.8	—	49.5	200°	18.9	21.6	26.6	27.2	
120°	21.6	26.8	42.0	48.8	210°	—	—	25.6	—	

Das Tonerde-Präparat B weist einen zweifelsfreien Haltepunkt bei 50° und 60° auf mit einem Wassergehalt von 39.6 %, bezogen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ber. für  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}$  39.8 %). Auch der weitere Verlauf der Trocknung von B weist auf gewisse Stufen des Hydrat-Zerfallens hin.

#### IV. Adsorptionsverhalten der Tonerde-Präparate gegen Enzyme.

Der Vergleich der beschriebenen Tonerde-Sorten betrifft die Frage, ob sie sich im Adsorptionsverhalten in demselben Sinne und Maße unterscheiden, wie hinsichtlich der Dispersität. Die Adsorption der Enzyme kann entweder nur in einfacher Abhängigkeit von der Entwicklung der Oberfläche des Aluminiumoxyd-Gels stehen, oder es gesellt sich zu dieser zweifellos bestehenden Abhängigkeit ein zweiter maßgebender Faktor: die chemische Natur, die stoffliche Spezifität der verschiedenen Hydrate des Aluminiumoxyds.

##### Adsorption von Invertin.

Bedingungen der Adsorption: das Adsorptionsvermögen der Tonerde kennzeichnet man nach dem Vorschlag von R. Willstätter und F. Racker<sup>1)</sup>, der in der vierten Abhandlung über Invertin<sup>2)</sup> verbessert wurde, durch den »Adsorptionswert« (A.W.), das ist die Enzymmenge (ausgedrückt durch M. Z. Q.), die 1 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unter bestimmten Bedingungen aufnimmt.

<sup>1)</sup> A. 425, 1 u. zw. S. 66 [1920/21].

<sup>2)</sup> H. 123, 181 u. zw. S. 184 [1922].

Der Vergleich der Tonerde-Sorten droht dadurch gestört zu werden, daß die Kolloid-Teilchen sich beim Aufbewahren der Suspension zu größeren Aggregaten zusammenklumpen. Dadurch wird die Oberfläche der eingeschlossenen Submikronen schwerer erreichbar und schlechter ausgenützt. Diese Störung wird in unseren Versuchen dadurch vermieden, daß die Tonerde-Suspension unmittelbar vor der Verwendung mit Glasperlen auf der Maschine geschüttelt wird. Der Vergleich des Adsorptionsvermögens einer auf diese Weise fein zerteilten und dann eine Woche unberührt aufbewahrten Suspension mit einer von neuem zerschüttelten ergab einen deutlich günstigeren Adsorptionswert für die frisch zerteilte Suspension (3.3 statt 2.8). Bei der Adsorption von Peroxydase färbt sich nur das frisch und aufs feinst zerteilte Tonerde-Gel homogen an<sup>1)</sup>.

Die Mehrzahl der Versuche ist mit einem 10 Monate alten Hefe-Autolysat (aus 1 Tl. Hefe mit 2 Tln. Wasser), das mit Kaolin<sup>2)</sup> und zwar ohne Zusatz von Aceton vorbehandelt war, zu annähernd gleicher Zeit ausgeführt. Ein solches Autolysat läßt sich leider nicht für Vergleichszwecke aufbewahren; es unterliegt fortlaufenden Veränderungen, ohne daß sich der Invertin-Gehalt ändert. Mit demselben Tonerde-Präparat, für das ein 10 Monate altes Autolysat den A. W. 2.5 ergeben hatte, beobachteten wir nach weiteren 1½ Monaten 3.3, nach 3 Monaten 1.0, nach 4 Monaten 0.6.

Der Temperaturkoeffizient der Adsorption ist so klein, daß Schwankungen der Zimmertemperatur belanglos sind. Dagegen ist natürlich der Adsorptionswert abhängig vom Grad der Adsorption, der bei jeder Bestimmung in Betracht zu ziehen ist. Die Abhängigkeit ist aber zahlenmäßig nicht so groß, wie bei vielen bekannten Adsorptionsversuchen, und sie ist keine einfache, da die Adsorption des Enzyms aus den Gemischen mit großen Mengen von Begleitstoffen vorgenommen wird:

Tonerde A		Tonerde B	
Adsorptionsgrad %	A. W.	Adsorptionsgrad %	A. W.
16	1.0	18	1.7
39	1.3	49	2.5
59	1.3	82	2.1
81	1.4	97	1.5
99	1.1	99	1.2

<sup>1)</sup> vergl. III. Abhandlung über Peroxydase. II. Abschn. (A., im Druck).

<sup>2)</sup> siehe II. Abhandlung über Invertin. Kap. B, Abschn. II; ferner IV Abhandl. S. 185.

### Einfluß der Verdünnung.

In den Versuchen, die den Vergleich verschiedener Tonerde-Sorten vorbereiteten, stellte sich ein unerwartet großer Einfluß der Verdünnung auf die Adsorption durch Tonerde und andere Mittel heraus, der für präparative Zwecke von Bedeutung ist. Aus verdünnter Lösung wird Invertin in viel größerer Menge und Reinheit adsorbiert. Die Methode der vierten Abhandlung über Invertin beruht darauf. Dieser Einfluß der Verdünnung auf die Adsorption ist keine einfache Erscheinung und nicht allein durch das Verhalten des Enzyms selbst bedingt. Die Beimengungen des Invertins in den Autolysaten wirken nämlich der Adsorption stark entgegen. Durch Verdünnen wird eine Annäherung an das Verhalten des reinen Enzyms erreicht, für das die Adsorption der Tonerde außerordentlich hoch ist. Daher sind für die Adsorption des Invertins aus verdünnten Autolysaten die Bedingungen andere, als für die Adsorption der letzten Invertin-Anteile aus den unverdünnten Autolysaten.

Die Begleitstoffe in den Autolysaten wirken durch Bildung von Assoziationsprodukten. Durch ihre hydrolytische Spaltung, die beim Verdünnen erfolgt, wird der Einfluß der Begleiter abgeschwächt. Die Bildung jener Aggregate mit den Begleitstoffen und das Adsorptionsverhalten des Enzyms werden auf die nämliche Ursache zurückgeführt: auf die stark entwickelten Restaffinitäten des Invertins, worin dieses viele andere hochmolekulare Stoffe aus der Hefe übertrifft.

Tabelle 3.

Einfluß der Verdünnung auf die Adsorption des Invertins aus Hefe-Autolysat.  
(Die Versuche Nr. 1—5 sind mit Tonerde-Präparat B, Nr. 6—7 mit Sorte A ausgeführt.)

Nr.	Verdünnung des Autolysats	Verdünnung des M. Z. Q. 1 cem	Invertin- Menge M. Z. Q.	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Adsorptions- grad	A. W.
1	Autolysat aufs $2\frac{1}{2}$ -fache verdünnt	550	0.046	0.0372	43	0.5
2	»      »      5-      »	1100	0.046	0.0372	50	0.6
3	»      »      10-     »	2200	0.046	0.0372	99	1.2
4	»      »      10-     »	2200	0.046	0.0093	49	2.5
5	»      »      20-     »	4400	0.046	0.0093	80	4.0
6	Autolysat aufs $2\frac{1}{2}$ -fache verdünnt	550	0.046	0.402	67	0.08
7	»      »      10-     »	2200	0.046	0.0402	99	1.1

In einigen Versuchen über den Einfluß der Verdünnung, die in der Tabelle 3 wiedergegeben sind, wird der Adsorptionswert des Aluminiumhydroxyds auf das 8-fache bis 12-fache gesteigert

Für die präparative Ausgestaltung des Adsorptionsverfahrens kommt zu dieser Erkenntnis in der vierten Abhandlung über Invertin noch die Beobachtung hinzu, daß gewisse Alterungsvorgänge in den Autolysaten auf die Adsorbierbarkeit des Enzyms einen wesentlichen, fördernden Einfluß ausüben.

#### Vergleich der Tonerde-Sorten.

Von den unter gleichen Bedingungen geprüften Tonerde-Präparaten zeigt D geringes Adsorptionsvermögen, wie es nach der physikalischen Beschaffenheit des mikrokristallinen, groben Pulvers zu erwarten war. Von den hinsichtlich der Dispersität sehr geeigneten und einander ähnlichen Sorten A und B besitzt die letztere, die chemisch reaktionsfähiger, nach den in der Tabelle 4 mitgeteilten Versuchen ohne Zweifel überlegenes Adsorptionsvermögen. Überraschend ist die Adsorptionswirkung der Sorte C. Nach dem physikalischen Habitus des Präparats, das nicht plastisch, sondern feinpulvrig ist, war zu erwarten, daß das Präparat hinter A und B weit zurückstehe. Indessen übertrifft dieses Präparat C, das gegen Mineralsäuren deutlich basisch ist, die Sorte A wesentlich, und es ist gegenüber Invertin sogar dem besten Adsorbens B gleichwertig.

Es besteht also keine einfache Beziehung zwischen den kolloiden Eigenschaften und dem Adsorptionsvermögen der Tonerde-Gele, sondern es gesellt sich zu dem bedingenden Umstand der günstigen Oberflächen-Entwicklung noch ein weiterer spezifischer Faktor, die auf Grund stofflicher Verschiedenheit der Aluminiumhydroxyde differierende chemische Reaktionsfähigkeit. Die beiden Faktoren sind aber bei verschiedenen Enzymen in ungleichem Verhältnis für das Resultat der Adsorption verantwortlich. Das Güteverhältnis der Tonerde-Sorten nämlich, wie es für die Adsorption des einen Enzyms (Invertin) beobachtet wird, gilt nicht ebenso für ein zweites Enzym (Lipase). Die Enzym-Adsorption erweist sich als ein Merkmal, das für die Spezifität der Aluminiumoxydhydrate spricht.

Von L. Michaelis und M. Ehrenreich<sup>1)</sup> ist Tonerde als entschieden und einsinnig positive Ladung tragendes Adsorbens angesehen worden; es wird aber nun nachzuprüfen sein, ob wirklich die verschiedenen Tonerde-Sorten allein als elektropositive Adsorbenzien wirken.

---

<sup>1)</sup> Bio. Z. 10, 283 [1908].

Tabelle 4.  
Adsorption des Invertins durch verschiedene Tonerde-Sorten.

Angewandte Invertin-Lösung	Verdünnung des Autolysats	Tonerde-Präparat	Adsorptionsgrad	Adsorptionswert
Autolysat 10 Monate alt dasselbe dasselbe dasselbe dasselbe	2 $\frac{1}{2}$ -fach verdünnt	A	67.5	0.08
	ebenso	B	43	0.5
	10-fach verdünnt	A	59	1.3
	ebenso	B	49	2.5
	ebenso	D	63	0.03
Autolysat 14 Monate alt dasselbe dasselbe dasselbe	10-fach verdünnt	B	20	1.0
	ebenso	C	30	1.3
	20-fach verdünnt	B	75	2.4
	ebenso	C	81	2.3

### Versuche mit Lipase.

Einige Versuche mit Pankreas-Lipase wurden im Zusammenhang mit einer Untersuchung von R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz<sup>1)</sup> mit dem Material und der Methode derselben ausgeführt, um zu prüfen, ob die Absorbenzien gleiche Wirkung auf verschiedene Enzyme ausüben.

An der rohen Enzym-Lösung, dem Glycerin-Auszug aus getrockneten Pankreasdrüsen, zeigt sich beim Verdünnen nicht das Ansteigen des Adsorptionswertes; es wird zwar verhältnismäßig mehr, aber der absoluten Menge nach weniger Enzym aus verdünnter Lösung von der Tonerde aufgenommen. Die Begleitstoffe der Lipase wirken also nicht ebenso, wie die Beimischungen des Invertins der Adsorption entgegen.

Während ein unverdünnter Glycerin-Auszug mit Tonerde B den A. W. 540 ergab (d. h. es wurden 540 Lipase-Einheiten von 1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbiert), betrug der A. W. beim Verdünnen mit Glycerinwasser (von der Glycerin-Konzentration des Extraktes) aufs 5-fache nur 215.

Die Tonerde-Sorten weisen nach ihrem Adsorptionsvermögen für Lipase nicht dieselbe Abstufung auf wie für Invertin. Die Sorte B adsorbiert auch Lipase — und auch Peroxydase — am besten, aber der Abstand gegen A ist hier weniger bedeutend. Die Sorte D adsorbiert nicht wieder 100-mal, sondern nur 12-mal schlechter als B. Die Tonerde C steht im Adsorptionswert für

<sup>1)</sup> II. Abhandlung über Pankreas-Enzyme, II., im Druck

Lipase erheblich gegen B zurück, während sie dieser Sorte gleichwertig ist im Verhalten gegen Invertin.

Die Versuche wurden mit 20 ccm Glycerin-Auszug ausgeführt, den wir mit 10 ccm Wasser, enthaltend 1.2 ccm *n*-Essigsäure, verdünnten.

Tabelle 5.

			Adsorptionsgrad	Adsorptionswert
März 1922	Tonerde A	0.1338 g	76	277
» 1922	• B	0.0580 »	48	400
» 1922	» D	0.5922 »	33	27
Juli 1922	» B	0.0580 »	46	293
» 1922	» C	0.0580 »	27	172

## 20. Franz Schütz: Zur Kenntnis des Urteers. (I. Abhandlung.)

(Eingegangen am 21. November 1922.)

Bei der Abteilung Schalke (Hochöfen) der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G. befindet sich seit Anfang Juni dieses Jahres eine Drehofenanlage zur Gewinnung von Urteer aus Steinkohlen (Bauart der Maschinenfabrik von Fellner & Ziegler, Frankfurt a. M. West) in dauerndem Betriebe. Diese Anlage ist als Versuchsanlage größeren Stils errichtet worden, um die Verschmelzung der Steinkohle nach dem Vorgang von Fischer und Gluud, jedoch im kontinuierlichen Drehrohröfen zu studieren. Die bis jetzt verarbeitete Kohle entstammt der Zeche Fürst Hardenberg bei Dortmund und ist eine jüngere Steinkohle, welche bei dem Schwelprozeß 23% flüchtige Produkte und 77% Halbkoks ergibt. Die Schweltemperatur beträgt 500—600°; die täglich durchgesetzte Kohlmenge bis 54 t. Die Ausbeute an Teer beläuft sich auf etwa 7%, an Schwelwasser auf etwa 6%, der Rest, etwa 10%, ist das Schwelgas, welches in einer Menge von 110 cbm je Tonne gebildet wird.

Die Untersuchung der Bestandteile des Urteers befindet sich heute noch immer im Anfangsstadium. Auf Grund der bis jetzt vorliegenden Arbeiten besteht der Urteer aus 40—50% Phe

<sup>1)</sup> vergl. F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 1—5, Berlin 1917—1922. — W. Gluud, Die Tiefstemperatur-Verkokung, 2. Aufl., Halle 1921, sowie zahlreiche Abhandlungen der letzten Jahre in der einschlägigen Literatur, z. B. d. Z. f. Brennstoffchemie, den Abhandlungen der Gesellschaft für Kohletechnik u. a. m.