

alterte Gel das 1.6-fache im Vergleich zum rasch isolierten, frischen Präparat, während die Oberfläche von β diesem gegenüber als wenig vermindert erschiene. Solche öfters angewandten Verfahren zur Beurteilung der Teilchengrößen sind also nur brauchbar, wenn die chemische Identität der zu vergleichenden Stoffe feststeht.

Der Vergleich dieser Hydrogele an einem Enzym-Gemisch (Saccharase und Maltase), der in der VIII. Abhandlung dieser Reihe mitgeteilt wird, zeigt ferner, daß β die Maltase mehr auswählend adsorbiert als α .

Tabelle 3.

Vergleich der Invertin-Adsorption durch α -, β -, γ -Tonerde. Anfangskonzentration 20 S.-E. in 1 l; angewandt für jeden Versuch 5 ccm, enthaltend 0.01 S.-E.

Tonerde- Präparate	angewandt g Al_2O_3	adsorbierte S.-E.	Konzentration	
			A.-W.	der Restlösung S.-E. in 1 l
α	0.00320	0.0645	20.2	7.2
	0.00213	0.0545	25.7	9.3
	0.00107	0.0300	28.2	14.1
	0.00053	0.0180	33.7	16.6
β	0.00213	0.0475	22.4	10.7
	0.00107	0.0275	25.8	14.7
	0.00053	0.0155	30.0	16.1
γ	0.00180	0.0591	32.8	8.3
	0.00090	0.0550	39.0	13.2
	0.00060	0.0250	41.7	15.2
	0.00030	0.0165	55.0	16.9

445. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Otto Erbacher: Über ein Tonerde-Gel von der Formel AlO.OH . (VIII. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Um für die Isolierung von Enzymen wirksame und auswählende Adsorbentien zu suchen, begannen wir die Hydrogele der Tonerde zu analysieren. Das Ortho-hydroxyd, das bei vorsichtiger und rascher Darstellung erhalten wird, und weiter die spontan aus ihm entstehenden Modifikationen wurden in der VII. Mitteilung beschrieben. Dem Zweck unserer Untersuchung dient noch besser ein unter entgegengesetzten Versuchsverhältnissen, nämlich bei sehr hoher Temperatur und bei langer Versuchsdauer entstehendes Aluminiumhydroxyd. Werden die Ortho-hydroxyde des Aluminiums und andere Tonerde-Gele mit Ammoniak unter rascher Steigerung der Temperatur auf 250° erhitzt, so bildet sich aus den ganz verschiedenen Gelen dasselbe neue, dessen Zusammensetzung mit guter Annäherung der Formel des Meta-hydroxyds entspricht. Dieses Kolloid ist theoretisch von Bedeutung, da es die in unseren Arbeiten vertretene Auffassung von der Existenz bestimmter chemischer Verbindungen unter den Hydrogelen stützt, und für die Anwendung bei den Enzymen ist es durch sein in besonderem Maße auswählendes Adsorptionsvermögen von großem Nutzen.

Bei der Trocknung im erhitzten Luftstrom verlieren die α -, β - und γ -Hydrogele Wasser, und zwar in einem großen Temperaturbereich ohne Haltestrecke, was mit den Bemerkungen in unserer VI. Mitteilung „Wirkung der Temperaturerhöhung auf die Hydrate und die Hydrogele“ in Einklang steht. Erst über 200° wird bei dem Entwässern des α -Ortho-hydroxyds eine Zusammensetzung erreicht, die in einem bemerkenswerten Temperaturgebiete, nämlich von $212-239^{\circ}$, konstant bleibt. Diese Substanz enthält hier 16.5 bis 16.6% H_2O (ber. auf Al_2O_3), während für AlO_2H 17.6% berechnet sind. Ein anderes Verhalten zeigt das aus α -Hydroxyd beim Erwärmen mit Ammoniak gewonnene, fast ebenso zusammengesetzte pulvrige Hydroxyd. In diesem Falle verläuft die Wasser-Abgabe, die erst über 150° beginnt, bis über 250° gleichmäßig ohne Haltestrecke. Die Dampfdruck-Differenz zwischen dem mineralisierten Ortho-hydroxyd und dem Meta-hydroxyd ist anscheinend zu gering. Ist aber der Dampfdruck des Ortho-hydroxyds infolge der größeren Oberfläche erhöht, wie es beim Gel der Fall ist, so erfolgt die Anhydrierung in deutlichen Stufen. Es scheint im Bereiche konstanter Zusammensetzung bei $210-240^{\circ}$ das Meta-hydroxyd vorzuliegen, möglicherweise mit einer gleichmäßigen Beimischung von Oxyd. Es ist freilich zu berücksichtigen, daß die Fehler dieser Bestimmungen sich auf $\pm 1\%$ zu belaufen pflegen.

Beim Erhitzen des β -Hydrogels wird derselbe Konstanzbereich (214 bis 239°) mit etwas höherem Wassergehalt (19.1–19.5%) gefunden. Auch hier scheint die Hauptmenge in AlO_2H übergegangen zu sein, aber zugleich ein Teil in Poly-aluminiumhydroxyd. Auch die γ -Modifikation gibt eine Haltestrecke, und zwar bei $242-272^{\circ}$ (Wassergehalt 14.5–15.4%); in diesem Falle dürfte aber die Nebenreaktion der Oxydbildung einen größeren Anteil haben.

Wäßriges Ammoniak mineralisiert langsam bei 100° die α - und γ -Hydrogele ohne wesentliche Änderung der Zusammensetzung, während β Gel bleibt und wasserarm wird. Wird diese Temperatur beim Erhitzen mit 10-proz. Ammoniak im Einschlußrohr rasch überschritten, so sinkt der Wassergehalt von α und β in 6 Stdn. bei 175° auf die Hälfte, bei 250° auf 20% H_2O . Der Wasser-Austritt führt in 8–9 Stdn. zu einem Endwert, der auch in 16 Stdn. nicht unterschritten wird. Die verschiedenen Hydroxyde behalten Gel-Struktur und ergeben (Tab. 2) bei der Aceton-Trocknung übereinstimmende Wassergehalte von ungefähr 18%, gut für das Meta-hydroxyd stimmend.

Das Aluminium-meta-hydroxyd bildet ein graustichiges, eher plastisches als flockiges Gel ohne basische oder saure Eigenschaften.

Die Reaktionsträgheit des γ -Hydroxyds und des Poly-aluminiumhydroxyds (A) wird noch übertroffen. Weder in der Kälte noch in der Wärme löst sich das Meta-hydroxyd in Salzsäure, auch nicht in konzentrierter, oder in 4-proz. Natronlauge, während Tonerde A immerhin von heißer Säure, γ -Hydrogel auch von heißer Lauge gelöst werden. Die Indifferenz gegen Säuren und Alkalien hat keinen Zusammenhang mit der Dispersität des Meta-aluminiumhydroxyds; das mineralisierte α -Hydroxyd ist viel reaktionsfähiger als dieses schöne Meta-Gel.

Die Frage, ob das in einem derartigen Gel nach der Aceton-Trocknung enthaltene Wasser chemisch gebunden ist, läßt sich beim Aluminium-meta-hydroxyd klar entscheiden. Während Tonerde C (vergl. Mitt. V; angewandt war ein 2 Monate altes Präparat von γ -Hydroxyd) in trockenem Luftstrom nur von $10-20^{\circ}$ konstante Zusammensetzung besaß, bleibt der Wassergehalt

des neuen Hydrogels in trockener Luft in einem Bereich von mehr als 200° unverändert. Das Präparat Nr. 4 der Tabelle 2 enthielt nach 24-stdg. Erhitzen in trockenem Luftstrom auf 221° 17.6% H₂O.

Tabelle 1.
Trocknung der Tonerde-Gele in warmem, trockenem Luftstrom.

Nr. des Pröp.	Sorte	Wassergehalt vor Beginn %	Temp. (°)	erreichte Zusammensetzung		
				Substanz g	Al ₂ O ₃ g	H ₂ O %
1	α	51.9	57	0.13149	0.08523	54.3
2		63.4	106	0.11989	0.08730	37.3
3		55.7	155	0.12446	0.09809	26.9
2		63.4	212	0.10838	0.09306	16.5
4		62.4	239	0.07389	0.06337	16.6
1		51.9	270	0.10532	0.09454	11.4
1	β	43.2	57	0.12699	0.08629	47.2
2		45.0	107	0.11129	0.08107	37.3
3		—	158	0.11123	0.08581	29.6
2		45.0	214	0.11456	0.09615	19.1
4		44.6	239	0.11599	0.09710	19.4
1		43.2	270	0.10285	0.09400	9.4
5	γ	49.9	50	0.20581	0.13876	48.3
			108	0.17059	0.11735	45.4
			151	0.17788	0.12336	44.2
			180	0.14627	0.10446	40.0
			204	0.09961	0.07900	26.1
			212	0.16291	0.13589	19.9
			242	0.15646	0.13662	14.5
	270	0.11415	0.09894	15.4		
1	α mineralisiert	48.5	55	0.09549	0.06476	47.5
			104	0.12200	0.08254	47.8
			154	0.12013	0.08127	47.8
			211	0.07643	0.06072	25.9
			243	0.10492	0.09357	12.1
			269	0.08781	0.08069	8.8

Tabelle 2.

Bildung von Aluminium-meta-hydroxyd aus verschiedenen Tonerde-Gelen mit Ammoniak bei 250° (AlO₂H enthält 17.6% H₂O, berechnet auf Al₂O₃).

Nr.	Sorte	Wassergehalt vor Beginn %	Dauer des Erhitzens Stdn.	erreichte Zusammensetzung		
				Substanz g	Al ₂ O ₃ g	H ₂ O %
1	α zentr.	ca. 53	16	0.20734	0.17491	18.5
2	α dekant.	60.6	9	0.13332	0.11225	18.8
3	β zentr.	43.2	7 ¹ / ₂	0.11332	0.09577	18.3
4	β dekant.	54.4	16	0.10429	0.08794	18.6
5	A	ca. 26	16	0.27223	0.23175	17.5

Adsorptionsvermögen.

Aluminium-meta-hydroxyd ist ein sehr schlechtes Adsorbens für Invertin. Zu den Versuchen, bei deren Ausführung uns Hr. Dr. E. Wenzel in dankenswerter Weise unterstützt hat, diente Invertin vom S.-W. 2.5 und 5.3. Der Adsorptionswert des Meta-Gels war höchstens $1/100$ von dem der gealterten Tonerde C.

1. Invertin vom S.-W. 2.5.

Angew. 0.10 S.-E. in 5 ccm; 0.032 und 0.059 g Adsorbens, 13 und 19 % adsorbiert, A.-W. 0.37 und 0.32. Aus derselben Enzym-Lösung adsorbierte ein Präparat von Tonerde C bei gleichem Adsorptionsgrad mit A.-W. 32—49.

2. Invertin vom S.-W. 5.3.

Angew. 0.02 S.-E. in 10 ccm; 0.179 g Adsorbens, 33 % adsorbiert, A.-W. 0.038.

Ein besseres Bild von der eigentümlichen Adsorptionswirkung dieses Gels gibt die Prüfung mit Hefe-Autolysaten, die, unter bestimmten Bedingungen gewonnen, alle Maltase der Hefe zusammen mit Saccharase enthalten. Hier bestätigte sich der Satz unserer ersten Mitteilung „Über Hydrate und Hydrogele“: „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)“. Nach einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung von R. Willstätter und E. Bamann¹⁾ adsorbiert aus einer solchen viel weniger reinen Lösung das Meta-hydroxyd die Saccharase 25-mal, die Maltase aber nur 5-mal schlechter als ein gewöhnliches Tonerde-Gel. Daher gelingt es, wie einige Beispiele der folgenden Tabelle 3 zeigen, aus dem Enzym-Gemisch etwa $2/3$ der Maltase zu adsorbieren, ohne daß eine meßbare Menge von Saccharase in das Adsorbat mitgeht. Durch Elution desselben mit Diammoniumphosphat erhält man die Maltase in enzymatisch einheitlichem Zustand.

Von den anderen Tonerde-Gelen kommt dem Meta-hydroxyd die β -Modifikation sehr nahe. In geringerem Maße wird die Maltase vom α -Ortho-hydroxyd bevorzugt, und am wenigsten auswählend adsorbiert das γ -Hydrogel aus dem Gemische. Es nahm neben schätzungsweise $2/3$ — $4/5$ der Maltase immerhin 7—12 % der Saccharase auf.

Die adsorbierten Enzym-Mengen werden in der Tabelle 3 für Saccharase in Prozenten angegeben, für Maltase nur nach einfachen Bruchteilen geschätzt; die Mengen der adsorbierten Maltase, ausgedrückt in scheinbaren Maltase-Einheiten ($M \cdot [e_1]$), lassen sich nämlich wegen der Veränderlichkeit ihrer Reaktionskinetik aus der gemessenen Wirkung nur ungefähr ableiten.

Die selektive Adsorptionswirkung des Aluminium-meta-hydroxyds erlaubt daher, zwei einander so nahestehende Carbohydrasen wie das rohrzucker-spaltende und das malzzucker-spaltende Enzym quantitativ zu trennen. Für die Beurteilung des Wertes von Adsorbenzien verdient die Methode den Vorzug, statt der Lösung eines Enzyms Enzym-Gemische anzuwenden, und zwar Mischungen einander sehr nahestehender Enzyme.

Es ist also dem Tonerde-Gel, welches weder in der Kälte noch in der Wärme merklich mit Säuren oder verdünnten Alkalien reagiert, die günstigste auswählende Adsorptionswirkung eigen. Daher genügt die einfache Anschauung, nach der ein Adsorbens vermöge seiner sauren oder basischen

¹⁾ VII. Abhandl. über Maltase, H., im Druck.

Tabelle 3.
Adsorption von Saccharase und Maltase aus Hefe-Autolysaten durch
Tonerde-Gele.

Nr.	Auto- lysat	Enzym-Menge in		Adsorbens	Angew. Menge g Al ₂ O ₃	Adsorbierte Menge	
		angew. M.-[e ₁]	10 ccm S.-V.-E.			Maltase ungefähr	Saccha- rase %
5	I	0.0426	0.5350	AlO ₂ H	0.6400	> ⁶ / ₁₀	0
6	I	0.0426	0.5350	AlO ₂ H	1.2800	⁸ / ₁₀	0
3	I	0.0385	0.5350	β	0.0995	⁷ / ₁₀	0.3
10	II	0.0377	0.6600	AlO ₂ H	0.6400	> ⁶ / ₁₀	0
13	III	0.0490	0.5190	β	0.1500	⁹ / ₁₀	4.8
11	III	0.0490	0.5190	γ	0.1560	⁸ / ₁₀	12.5
26	IV	0.0311	0.3160	AlO ₂ H	0.1600	⁶ / ₁₀	2.6
27	IV	0.0189	0.3160	AlO ₂ H	0.4800	⁸ / ₁₀	3.7
24	IV	0.0222	0.3160	β	0.0995	> ⁸ / ₁₀	6.0
21	IV	0.0329	0.3160	α	0.1322	⁸ / ₁₀	9.8
22	IV	0.0329	0.3160	α	0.1990	> ⁹ / ₁₀	50.2
16	IV	0.0262	0.3160	γ	0.0800	² / ₃	27.2

Eigenschaften auf die Enzyme von entgegengesetzter elektrochemischer Natur wirken soll, nicht mehr, um die an den verschiedenen Tonerde-Gele beobachteten Unterschiede zu erklären. Weder elektropositive oder -negative Art, noch Oberflächenwirkung ist bestimmend, sondern es sind Affinitätsverhältnisse, die noch nicht genau definiert werden können, für so ausgeprägt selektive Adsorption verantwortlich.

446. Richard Willstätter, Heinrich Kraut und Karl Lobinger:
Zur Kenntnis der Kieselsäure.
(IX. Mitteilung über Hydrate und Hydrogele.)

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften.]
(Eingegangen am 1. Oktober 1925.)

Nach dem Vorbild des Mono-aluminiumhydroxyds und der Mono-zinn-säure begannen wir eine Untersuchung der einfachsten Kieselsäure. Daraus ergibt sich für Kieselsäure das Bild einer molarlöslichen, sehr leicht dialysierenden, mit Wasserdämpfen etwas flüchtigen, sich leicht kondensierenden Säure. Bei der Prüfung der Literatur findet man die Mehrzahl dieser Eigenschaften (nur nicht die Flüchtigkeit) schon bemerkt, und zwar ist die Kieselsäure in einer ausgezeichneten Arbeit von F. Mylius und E. Groschuff¹⁾ am besten beschrieben. Allein in bekannten Lehrbüchern der anorganischen Chemie und der Kolloidchemie fehlt eine diese Arbeit berücksichtigende Erklärung der Kieselsäure. Es ist üblich geworden, die Beschreibung von der chemischen Natur der Kieselsäure abzulenken auf die beim Austrocknen einer Gallerte beobachteten physikalischen Erscheinungen. Das verdienstvolle Lehrbuch der anorganischen Chemie von K. A. Hofmann²⁾ vertritt die Auffassung, daß die Kieselsäure-Lösungen nur Sole von SiO₂ seien. Die Kolloidchemie von R. Zsigmondy³⁾ erwähnt in dem Abschnitt „Hydrosol

¹⁾ B. 39, 116 [1906].

²⁾ 5. Aufl. (1924), S. 349.

³⁾ 3. Aufl. (1920), S. 210.