

Der einzige Weg zur Darstellung der b-Zinnsäure führt über die a-Zinnsäure, die erst durch Erwärmen b-Zinnsäure liefert (R. Weber, Reaktion zwischen Salpetersäure von 1,35 spez. Gewicht und gehämmertem Zinn). Es bildet sich also stets zunächst eine Zinnsäurelösung mit kleineren Teilchen (a-Zinnsäure).

Der langsame Uebergang von der a- zur b-Säure kann nach J. Löwenthal¹⁾ messend verfolgt werden durch Prüfung der Adsorptionsfähigkeit (Fällungskraft) von Zinnsäure-(Zinnchlorid-)Lösung für $K_4Fe(CN)_6$ in wässriger Lösung. Die Abnahme dieser Fällungskraft (Adsorptionsfähigkeit) mit dem Alter deutet auf Größerwerden der Teilchen hin (vgl. oben), d. h. auf allmählichen Uebergang der „a-“ in die „b“-Form.

Für die geringere Teilchengröße der a-Zinnsäure spricht ferner ihre größere Reaktionsfähigkeit in einer Anzahl von Beispielen sowie die Möglichkeit, die a-Zinnsäure leichter in kristalloide Lösungen zu überführen, als die b-Form.

Die Zinnsäure bildet in saurem, alkalischem und vermutlich auch in neutralem wässrigen Medium kolloide Lösungen von verschiedener Teilchengröße, in keinem Falle aber eigentliche Salze.

Experimentelles. Verfasser stellte sich fünf Standardzinnsäuren in der Weise her, daß er Stannisulfat ($Sn[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$) (in stark schwefelsaurer Lösung) in ein bestimmtes Quantum Wasser bei bestimmter Temperatur eintropfen ließ. Später wurde dann das gewonnene Präparat zur Vervollständigung der Hydrolyse (Abscheidung des Oxyhydrates) mit viel Wasser verdünnt, gewaschen usw. Als Herstellungstemperaturen wurden für die fünf Präparate gewählt: 1. 0–20° C, 2. 25+10° C, 3. 52+10° C, 4. 74–77° C, 5. etwas mehr als 100° C. Diese kurzweg als 0, 25, 50, 75 und 100°-Säuren bezeichneten Produkte mußten vermutlich (nach der Arbeitshypothese des Verfassers) sich lediglich durch ihre Teilchengrößen unterscheiden, wobei dieselben von der 0 zur 100°-Säure zunehmen, eine Tatsache, die durch mehrere umfassende Versuche Bestätigung fand: 1. Die Reaktionsfähigkeit der Präparate gegenüber konzentrierter Salzsäure ist derart, daß die bei höherer Temperatur entstandenen Zinnsäuren sich quantitativ von den bei niedrigerer Temperatur gebildeten durch ihre schwerere Angreifbarkeit unterscheiden. 2. Die Adsorptionsfähigkeit der fünf Säuren für Phosphorsäure nimmt in der genannten Reihenfolge (0–100°-Säure) ab, wie die in einfachem Zusammenhange stehenden Adsorptionsisothermen des Zinnphosphorsäurekomplexes beweisen, welche der Verfasser aufnahm. Wieder ein Beweis dafür, daß die fünf Sn-Säuren sich nur hinsichtlich ihrer Korngröße unterscheiden, qualitativ dagegen gar nicht. Verfasser untersucht weiterhin die Peptisierung der fünf Zinnsäuren durch Salzsäure, ferner die Fällbarkeit ihrer Sole durch Natriumsulfat, deren Maß der sog. „Sulfatwert“ darstellt, welchen man durch graphische Interpellation als Abszissenwert zur Ordinate 100 (Sekunden) aus den vom Verfasser aufgenommenen Trübungskurven (Ordinate: Sekunden, die bis zur Erreichung einer gewissen Trübung vergehen; Abszisse: $cm \frac{1}{2}$ molares Na_2SO_4 , einwirkend auf immer 5 cm^3 Zinnsäuresol) erhält. Die interessanten Beobachtungen des Verfassers über die Abhängigkeit der Sulfatwerte von den verschiedensten Faktoren, wie dem Alter der Sole, der Peptisierungsdauer der Ausgangspräparate (bei Gleichheit des SnO_2 - und HCl -Gehaltes), der bei der Peptisierung angewandten HCl -Konzentration (bei gleichlanger Peptisierung usw.), und vieles andere mehr müssen im Original nachgelesen werden.

Eine Zinnsäurelösung ist um so mehr „b-Zinnsäure“, je leichter sie unter konstant gehaltenen Bedingungen durch Na_2SO_4 gefällt wird; die „b-Charaktere“ treten um so deutlicher hervor, je höher die Temperatur bei der Darstellung der fünf festen Zinnsäuren gewesen war.

Ähnliches wie für die Sulfatwerte gilt für die gleichfalls ermittelten „Salzsäurewerte“.

Auch im Verhalten gegen andere Reagenzien findet sich eine Bestätigung obigen Satzes.

Weiterhin schließen sich an optische Messungen der Eigentrübung der Sole und ihrer Abhängigkeit von z. B. der Peptisierungsdauer, ferner Messungen der Trübungsänderung mit dem Alter usw., die mit Hilfe eines eigens zu diesem Zweck konstruierten Apparates, dem „Tyndallometer“, ausgeführt wurden.

Ein Zusammenhang zwischen Beständigkeit der Lösungen und Trübungsgrad wurde nicht festgestellt.

Parallelität zwischen den Eigen-Trübungs- und Sulfatwerten ist nicht vorhanden.

Die Prüfung des Verhaltens verdünnterer Zinnsäurelösungen ergab u. a. ein Wachsen des Sulfatwertes (unter sonst gleichen Bedingungen) mit dem Sinken der SnO_2 -Konzentration.

Von großer Wichtigkeit für die Entscheidung des Zinnsäureproblems sind sodann die Versuche, welche Verfasser mit willkürlich hergestellten Gemischen der 100 und 0°-Säuren vornahm, und welche quantitativ bestätigen, was frühere Forscher auf Grund qualitativer Versuche vermutet hatten, daß es nämlich eine definierte a- und eine definierte b-Zinnsäure nicht gibt, sondern eine ganze Reihe individueller Zinnsäuren, die nach ihrem Verhalten zwischen einer hypothetischen „reinen b-Zinnsäure“ und einer „reinen a-Zinnsäure“ rangieren. In den fünf Standardzinnsäuren liegen also keine Gemische zweier definierter Zinnsäuren vor.

Zum Schlusse gibt Verfasser eine neue Theorie der Zinnsäuren, welche alle an ihnen beobachteten Phänomene durch die Annahme zweier Arten von Teilchen, der „Primär-“ und „Sekundärteilchen“, erklärt macht.

W. Bachmann.

Vermorel, V. und Dantony, E., Ueber die benetzenden antikryptogamen Brühen. (Compt. rend. 152, 972–974, 1911.)

Die zur Vertilgung von Pilzen und besonders des Mehltaus beim Wein dienenden Brühen müssen die Eigenschaft haben, das Blattwerk und die Trauben gut zu benetzen, um wirksam zu sein. Das kann durch Zusatz von Seife bewirkt werden. Die Verf. gehen von einer Lösung von 2 kg Kupfersulfat in 50 Litern Wasser und einer solchen von 2 kg Handels-soda in 50 Litern aus. Sie erhalten die Brühe A dadurch, daß sie die Sodallösung auf einmal und rasch der Kupfersulfatlösung zusetzen; sie beobachten die Bildung eines Niederschlags, aber ohne Entwicklung von Kohlensäure, so daß die so hergestellte Brühe schließlich unlösliches Kupferhydrokarbonat- und lösliches Kupferbikarbonat enthält. Die Brühe B dagegen entsteht durch allmählichen Zusatz des Sodas unter Kohlensäureentwicklung; sie enthält neben unlöslichem Kupferhydrokarbonat Soda im Ueberschuß.

¹⁾ J. Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 77, 321 (1859).

Ein Zusatz von 1000 g weißer Seife, die frei von Alkalikarbonat und sehr reich an Natriumoleat ist, zu A ergibt eine Mischung von solcher Oberflächenspannung, daß 5 ccm 85 Tropfen liefern (destilliertes Wasser gibt unter gleichen Umständen 66 Tropfen). Diese Oberflächenspannung ändert sich nicht mit der Zeit. Zu B braucht man nur 100 g dieser Seife zuzusetzen, um dieselbe Oberflächenspannung zu erhalten, doch ändert sich diese hier mit der Zeit; nach 3 Stunden erhält man nur 83 Tropfen. Fügt man zu B 1000 g Seife, so erhält man gleich nach der Herstellung 151 Tropfen, nach 20 Minuten 139, nach 1 Stunde 125, nach 3 Stunden 113, nach 6 Stunden 100 Tropfen und so immer weniger nach dem Grenzwert von 85 Tropfen hin, wie ihn A aufweist. Es zeigt sich also, daß je nach der Geschwindigkeit, mit der die Sodaaflösung zugesetzt wird, dieselbe Benetzungsfähigkeit mit 100 oder mit 1000 g Seife auf 100 Liter Brühe erhalten werden kann, und daß bei 1000 g Seife die Brühe A praktisch keine, B dagegen schon eine viel bessere Benetzungsfähigkeit haben wird; diese benetzt die Trauben, wenn sie frisch hergestellt verwendet wird, jedoch nach 20 Minuten schon nicht mehr. Direkte Messungen zeigten, daß die Trauben von Gamay vollständig durch Seifenlösungen benetzt wurden, die 150 Tropfen auf 5 ccm gaben. Um Oberflächenspannungen von dieser Größenordnung zu erhalten, muß man der Brühe A 8 kg Seife für 100 Liter zusetzen, bei B nur 2 kg. Diese gibt gleich nach der Zubereitung 172 Tropfen nach 30 Minuten 166, nach 2 Stunden 156 und nach 6 Stunden 150 Tropfen; erst nach 10 Stunden benetzt sie nicht mehr. Die Versuche sind bei 15–18° ausgeführt worden; die Wärme beschleunigt den Rückgang in der Benetzungswirkung. Bei genau neutraler Lösung spielt die Geschwindigkeit des Sodazusatzes keine Rolle mehr, da sich Kohlensäure immer entwickelt; die Seifenmengen müssen aber dann gleichweise größer sein als bei B. E. M.

Vermorel, V., und Dantony, E., **Antikryptogame Brühe aus kolloider Kupferseife**. (Compt. rend. 152, 1263–1265, 1911.)

Die Verfasser lösen 500 g Kupfersulfat in 50 Liter Wasser und, je nach der Reinheit der Seife, 2000 g Seife, frei von Alkali, in 50 Liter Wasser und gießen die Kupferlösung in die Seifenlösung, nicht umgekehrt. So erhalten sie eine klare, blaugrüne Flüssigkeit von so geringer Oberflächenspannung, wie die der gewöhnlichen Seifenlösungen, die die Trauben wie Alkohol benetzt. Die dialysierte und einer Potentialdifferenz von 110 Volt unterworfenen Flüssigkeit konzentriert sich an der Anode. Nach mehrstündigem Zentrifugieren und selbst nach fünfmonatiger Ruhe ist keine Spur einer Abscheidung zu beobachten. Die Oberflächenspannung bleibt konstant. Die so hergestellten kolloiden Kupferseifen werden nach dem Dialysieren unter dem Einfluß mehrwertiger Metallsalze, besonders des Aluminiums, ausgefällt. Gelatine wirkt als Schutzkolloid. Vor dem Dialysieren findet praktisch keine Ausfällung unter dem Einfluß der Elektrolyte statt. Das Rezept gilt für Regenwasser; bei kalkhaltigem Wasser muß die Menge der Seife erhöht werden. Arbeitet man in der Wärme, so erhält man leicht konzentriertere Kupferseifen. Durch Ausfrierenlassen gewinnt man die Kupferseife in fester Form; getrocknet und gepulvert löst sie sich in der Wärme wieder zu kolloiden Lösungen. Die verwendeten Seifen sind weiße Seifen, so reich als möglich an Natriumoleat

und ohne Soda oder Alkalihydrate im Ueberschuß. Natriumstearat eignet sich nicht. E. M.

Arbeiten über Biochemie und Physiologie.

Maraghini, F., **Experimentelle Untersuchungen über die Oberflächenspannung des Blutserums**. (Arch. di Farmacol. 13.)

Aus den Ergebnissen der Ultrafiltration scheint zu erhellen, daß die geringere Oberflächenspannung des Serums hauptsächlich auf das Vorhandensein von Eiweißkörpern zurückzuführen ist. Der der Ultrafiltration unterzogene Teil des Blutserums weist eine Oberflächenspannung auf wie das Wasser und übertrifft sogar die Werte des letzteren in den eiweißfreien Fraktionen, so daß die Oberflächenspannung nunmehr der von Salzlösungen sich nähert.

Bei der Gerinnung ist das Resultat ein entgegengesetztes, denn nach Abscheidung der Eiweißkörper nimmt die Oberflächenspannung nicht zu, sondern ab. Dieses Ergebnis beeinträchtigt jedoch keineswegs das Resultat nach der Ultrafiltration, da es sich bei letzterer um einen rein physikalischen, bei der Gerinnung hingegen um einen physikalisch-chemischen Prozeß handelt. Es können sich übrigens beim Erwärmen im Serum Substanzen bilden, die den Verlust an Kolloiden ersetzen und sogar die Oberflächenspannung noch weiter erniedrigen. Es bleibt jedoch erwiesen, daß im Normalserum die Verminderung der Oberflächenspannung auf die Eiweißkolloide zurückzuführen ist. Ascoli.

Salvioli, J., und Sabbatani, L., **Studien über die Verkalungs- und Verknöcherungsprozesse**. I. Ueber das in Gegenwart von Kolloiden sich bildende Kalziumkarbonat.

Die Verfasser studieren die Gesamtbedingungen, unter denen die Ablagerung von Kalziumsalzen bei Verkalungs- und Verknöcherungsprozessen stattfindet. Von dem Standpunkte ausgehend, daß sich im Tierorganismus derartige Erscheinungen in Gegenwart von Kolloiden abspielen, versuchen sie es, in vitro gleiche Bedingungen nachzuahmen. Die erzielten Resultate waren dabei folgende: Läßt man in Gegenwart von Eiereiweiß (mit drei Teilen Wasser verdünnt) Na_2CO_3 auf eine equimolekulare CaCl_2 -Lösung einwirken, so erhält man anstatt der rhomboedrischen Kalzitkristalle ganz neue charakteristische Formen, und zwar ganz kleine, isolierte Sphären, die gepaart oder gehäuft auftreten, bei fortschreitender Reaktion immer größer werden und kokonähnliche Gestalt annehmen. Bei schwacher Konzentration der Eiweißlösung erzielt man außer den sphärischen Formen rhomboedrische Kristalle.

Gleiche Resultate erhielten die Verfasser mit Blutserum; bei stark konzentrierter flüssiger Gelatine wurden sphärische Formen erhalten, bei 1,97 prozentiger Gelatine waren rundliche Gebilde äußerst selten. Die gleiche Reaktion wurde auch mit erstarrter Gelatine, die eine gewisse Menge 0,1 n CaCl_2 -Lösung und solcher, die 0,1 n Na_2CO_3 -Lösung enthält, beobachtet. Kokonähnliche Gebilde wurden auch in Gegenwart von Gummiarabikum und von Pepton nachgewiesen. Sowohl die kokonähnlichen als die sphärischen Formen sind aus Kalziumkarbonat und Kolloidverbindungen zusammengesetzt und zeigen dem polarisierten Lichte gegenüber das gleiche Verhalten wie die Knochensubstanz. Im Falle des Eiereiweißes bestehen sie aus 15,5 Proz. organischer Substanz und 84,5 Proz.