

So werden sie in einem spezifischen Organ, dem Ovar, gebildet und unter physiologischen Bedingungen sezerniert; allerdings nicht in die Blutbahn, sondern ins Meerwasser, wo der Befruchtungsvorgang sich abspielt. Da die Symplexe vom Weibchen erzeugt werden, können wir hier von Gynogamonen sprechen. Im übrigen scheint auch die Existenz von Androgamonen bei Seeigeln sichergestellt zu sein. Nach einer Arbeit derselben Forschergruppe<sup>1</sup> werden Stoffe von den Spermatozoen der Seeigel sezerniert, die imstande sind, die Beweg-

lichkeit der Spermien einzuschränken, die aktivierende wie auch die agglutinierende Wirkung des Echinchromosymplexes aufzuheben und schließlich die Eiggallerten zu lösen. Ob diesen vier verschiedenen Wirkungen auch vier verschiedene Androgamone zuzuschreiben sind, steht noch nicht fest, da über die Natur der Androgamone bisher noch nichts bekannt geworden ist.

(Fortsetzung folgt)

<sup>1</sup> M. HARTMANN, R. KUHN, O. SCHARTAU und K. WALLENFELS, Naturwiss. 28, 144 (1940).

## Brèves communications – Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni – Brief reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. – Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. – Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. – The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

### Untersuchungen an Bariumtitanat-Einkristallen

In letzter Zeit sind verschiedene Arbeiten<sup>1–5</sup> über das interessante Verhalten der dielektrischen und strukturellen Eigenschaften eines aus  $\text{BaCO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  zusammengesinterten polykristallinen Bariumtitanats erschienen. Da das dielektrische und piezoelektrische Verhalten einer Substanz im Zusammenhang mit der Kristallstruktur aber nur an Einkristallen studiert werden kann, versuchten wir, Einkristalle von Bariumtitanat durch Züchtung aus einem geeigneten Lösungsmittel herzustellen<sup>6</sup>.

Es ist uns nun gelungen, Kristalle dieser Substanz in verschiedenen Modifikationen zu erhalten: neben einer vermutlich hexagonalen und einer niedriger symmetrisch kristallisierenden Modifikation haben wir auch die von uns gewünschten Kristalle von kubischem Habitus hergestellt.

Das Aussehen dieser Kristalle hängt sehr von ihrer Nachbehandlung ab; durch Tempern kann man die schwarzen, metallisch glänzenden Kristalle in eine rotbraun durchscheinende Form überführen. Die Bariumtitanat-Einkristalle entstehen meist als quadratische Plättchen und Würfel, hie und da auch als Kubooktaeder von der Größe bis zu einigen mm Kantenlänge (siehe Fig.).

Vorläufige Messungen der Dielektrizitätskonstanten (DK) an diesen schwarzen Einkristallen haben sowohl die außergewöhnlich hohen Werte der DK bei Zimmertemperatur als auch das schon früher von andern Autoren<sup>1,2,5</sup> am Pulver bei höheren Temperaturen gefundene Maximum bestätigt. Allerdings fanden wir das Maximum bei ca.  $+80^\circ\text{C}$  statt  $127^\circ\text{C}$ , wie von RUSHMAN angegeben wird. (Dieser Unterschied kann vielleicht von Verunreinigungen im gesinterten Pulver verursacht werden.) Außerdem fanden wir aber bei sich bis  $-180^\circ\text{C}$

erstreckenden Messungen noch zwei weitere ausgeprägte Maxima der DK (bei  $-4^\circ\text{C}$  und  $-74^\circ\text{C}$ ), worauf dann die DK bei sehr tiefer Temperatur normalen Werten zustrebt.



Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß das Bariumtitanat sehr stark piezoelektrisch ist. Dies äußert sich darin, daß auch an kleinsten Kristallplättchen Resonanzfrequenzen gemessen werden können. Der Temperaturverlauf der piezoelektrisch erregten Resonanzfrequenzen zeigt einen ähnlichen Charakter wie beim Seignettesalz, indem bei den Temperaturen der zwei untern DK-Maxima die Frequenz scharfe Minima durchläuft. Anders scheinen die Verhältnisse beim dritten Maximum ( $+80^\circ\text{C}$ ) zu liegen; denn von Zimmertemperatur an aufwärts nimmt die Frequenz stetig zu, ohne daß ein Abfall stattfinden würde. Am Umwandlungspunkt selbst kann keine Resonanzfrequenz mehr festgestellt werden. Dies kann entweder die Folge einer Strukturänderung in eine nicht piezoelektrische Modifikation sein oder aber der sehr starken Dämpfung infolge der großen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit zugeschrieben werden.

An den gezüchteten Bariumtitanat-Einkristallen lassen sich mit der Schaltung von SAWYER und TOWER<sup>1</sup> bei Zimmertemperatur sehr schöne Hysteresiskurven beobachten. Bis zur Temperatur der flüssigen Luft ändert sich die Größe und Form der Hysteresiskurven nicht wesentlich, jedoch können an der Steilheit der Flanken die zwei Spitzen der DK bei  $-4^\circ\text{C}$  und

<sup>1</sup> B. WUL, Nature 156, 480 (1945).

<sup>2</sup> B. WUL, Nature 157, 808 (1946); PHILIP R. COURSEY und K. G. BRAND, Nature 157, 297 (1946).

<sup>3</sup> HELEN D. MEGAW, Nature 155, 484 (1945).

<sup>4</sup> HELEN D. MEGAW, Proc. phys. Soc. 58, 133 (1946).

<sup>5</sup> D. F. RUSHMAN und M. A. STRIVENS, Farad. Trans. (1946).

<sup>6</sup> H. BLATTNER, B. MATTHIAS und W. MERZ, Helv. phys. acta 20 (1947), demnächst.

<sup>1</sup> C. B. SAWYER und C. H. TOWER, Phys. Rev. 35, 269 (1930).

– 74° C sehr gut verifiziert werden. Die Größe der Polarisierung entspricht nach vorläufigen provisorischen Messungen ungefähr derjenigen von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Bei Erwärmung über Zimmertemperatur werden die Hysteresiskurven immer weniger ausgeprägt und nehmen ellipsenförmige Gestalt an. Am Umwandlungspunkt, bei 80° C, scheint die Hysteresis zu verschwinden, doch ist die genaue Feststellung dieses Vorganges wegen der starken Zunahme der Verluste im Kristall erschwert.

Es darf angenommen werden, daß Bariumtitanat-Einkristalle ferroelektrische Eigenschaften zeigen (Verlauf der DK und der Resonanzfrequenz, Hysteresis). Andererseits ist aber eine Ähnlichkeit zu den Halbleitern nicht abzusprechen (Leitfähigkeit, Farbänderung der Kristalle beim Tempern). Genauere Untersuchungen der erwähnten Eigenschaften der Einkristalle, unter anderem auch ihre Richtungsabhängigkeit, sind im Gange.

H. BLATTNER, B. MATTHIAS, W. MERZ, P. SCHERRER

Physikalisches Institut der ETH., Zürich, den 7. März 1947.

#### Summary

It was possible to produce bariumtitanate monocrystals with ferroelectric qualities, which is shown in the temperature curve of the dielectric constant, in the resonance frequency, and also in hysteresis phenomena.

### Die Kristallstruktur von $\text{K}(\text{CdCl}_3)$

Nach H. BRAND<sup>1</sup> läßt sich aus dem Schmelzfluß ein Doppelchlorid  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2$  in Form feiner Nadeln von vermutlich orthorhombischer Symmetrie gewinnen. In Anlehnung an diesen Befund gelang die Herstellung nadeliger Kristalle von einigen Millimetern Länge, welche die Bestimmung von Symmetrie und Kristallstruktur des  $\text{KCl} \cdot \text{CdCl}_2 = \text{K}(\text{CdCl}_3)$  gestatteten.  $\text{K}(\text{CdCl}_3)$  besitzt in der Tat orthorhombische Symmetrie und gehört zum Strukturtyp  $\text{E}_2 2_1^2$ , ist also isotyp mit dem entsprechenden Doppelchlorid des Ammoniums. Die Gitterkonstanten des  $\text{K}(\text{CdCl}_3)$  betragen

$$a = 8,78 \pm 0,01 \text{ \AA}, \quad b = 14,56 \pm 0,05 \text{ \AA}, \quad c = 3,99 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

$a:b:c$  somit 0,603:1:0,274 bzw. 0,603:1:0,822. Röntgenometrische Dichte 3,33. Bemerkenswert und in voller Übereinstimmung mit der Kristallstruktur dieser Doppelchloride ist die Tatsache, daß das  $(\text{NH}_4)(\text{CdCl}_3)$  verglichen mit dem  $\text{K}(\text{CdCl}_3)$  nur in den Richtungen  $a$  und  $b$  eine Gitteraufweitung zeigt (in beiden Gitterkonstanten eine Vergrößerung um etwas mehr als 2%), während die Gitterkonstanten  $c$  bei den beiden Doppelchloriden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

E. BRANDENBERGER

Laboratorium für technische Röntgenographie und Feinstrukturuntersuchung am Mineralogischen Institut der ETH. und an der EMPA., Zürich, den 3. März 1947.

#### Summary

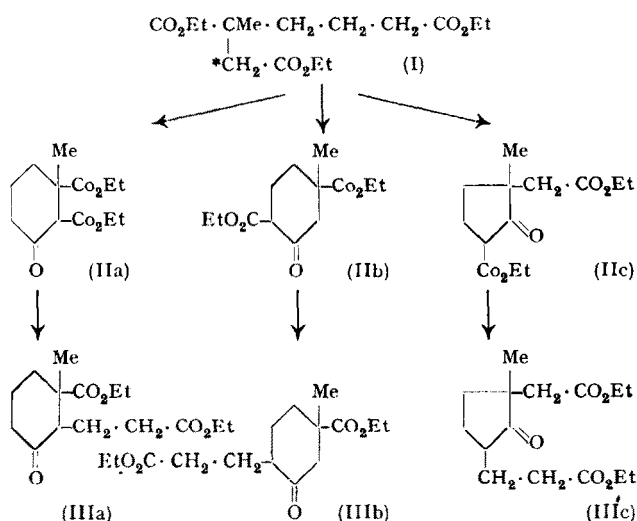
$\text{K}(\text{CdCl}_3)$  has a structure of the  $\text{E}_2 2_1^2$ -type. In comparison with the isotype  $(\text{NH}_4)(\text{CdCl}_3)$  only two of the three lattice constants have noticeably different values. They are  $a$  and  $b$  which show a contraction of about 2%, whereas the constant  $c$  is about the same for both salts.

<sup>1</sup> H. BRAND, N. Jb. Mineral., B. B. 32, 627 (1911).

<sup>2</sup> Strukturbericht 6, 13 und 79 (1938), und H. BRASSEUR und L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. 60, 2886 (1938).

### Alkyl Substituents and the Cyclisation of Esters

In a recent paper (awaiting publication elsewhere) the effect of alkyl substituents on the course of cyclisation of esters has been discussed in detail with the conclusion that the sodium condensation of a substituted  $\beta$ -alkyl adipic or pimelic ester leads to a ketonic ester in which the reactive methylene group adjacent to the alkyl radical remains unaffected when there is an alternative way of ring formation. The recent unsuccessful attempt for the synthesis of 8-methyl-0:3:4-bicyclononan-1:4-dione by GOLDBERG and his collaborators<sup>1</sup> deserves comment in this respect.



According to the above postulation the methylene group marked (\*) in (I) can be expected to remain unchanged during cyclisation so that the cyclised product is either (IIb) or (IIc) but not (IIa). This is supported by the failure in cyclising their final product, since (IIIb) and (IIIc) are not suitable for DIECKMANN condensation.

BANERJEE'S synthesis of 7-methyl-0:3:3-bicyclo-octanone<sup>2</sup> was based on the erroneous findings<sup>3</sup> of BAKER, and it has been proved beyond doubt that his ketone should be correctly represented as 6-methyl-1:3:2-bicycloheptane-1-one<sup>4</sup>.

R. N. CHAKRAVARTI

Dyson Perrins Laboratory, Oxford, February 15, 1947.

#### Zusammenfassung

Die kürzlich von GOLDBERG und Mitarbeitern erhaltenen Resultate bei einer Esterkondensation nach DIECKMANN zeigen erneut, daß bei dieser Reaktion die einer Alkylgruppe benachbarte aktive Methylengruppe nicht in Reaktion tritt, falls anderweitige Ringbildungsmöglichkeiten vorliegen.

<sup>1</sup> GOLDBERG, HUNZIKER, BILLETER and ROSENBERG, Helv. chim. acta 30, 200 (1947).

<sup>2</sup> BANERJEE, Indian chem. Soc. 17, 423 (1940).

<sup>3</sup> BAKER, J. chem. Soc. London 1548 (1931). – CHAKRAVARTI, Indian chem. Soc. 20, 173, 189, 243, 399 (1943).

<sup>4</sup> CHAKRAVARTI, Indian chem. Soc. 20, 248 (1943).

### Ringschlußversuche mit halogenierten Naphthalinthioglykolsäuren

Es ist bekannt, daß sich  $\alpha$ -halogensubstituierte Naphthalin-2-thioglykolsäuren vom Typus I nach Überführung in das Säurechlorid II mit Aluminiumchlorid