injiziert. Die 6 Gehirne wurden gleichfalls gemeinsam in eine einzige Raupe implantiert. Von 36 Tieren mit implantierten Postcerebralganglien und Corpora allata wurden 16 zu normalen Puppen, 12 zu Puppen mit Einsprengungen von Raupenhaut und 8 zu Mischformen zwischen Raupe und Puppe. Von 36 Implantatträgern mit je 6 Gehirnen wurden 34 zu normalen Puppen, 2 zu Puppen mit Einsprengungen von Raupenhaut; Mischtypen entstanden nicht. Dieses Ergebnis zeigt, daß in erster Linie der Komplex von Corpora allata und Postcerebralganglien für die Abgabe der verpuppungshemmenden Stoffe verantwortlich ist. Auf Grund ihrer histologischen Struktur kommen als sekretorische Organe nur die Corpora allata in Frage. Da die in 2 Fällen festgestellte geringe Wirkung der Gehirne wohl kaum darauf beruhen kann, daß doch ein Corpus allatum nicht oder nicht völlig entfernt wurde, muß auch mit einer sehr schwachen Wirkung des Gehirns gerechnet werden; sie tritt indessen gegenüber der Wirkung der Corpora allata ganz zurück. Bounhiols Experiment an der Seidenraupe, eine vorzeitige Verpuppung von Jungraupen durch Herausnahme der Corpora allata hervorzurufen, und die oben mitgeteilten eigenen Versuche an Galleria-Raupen machen es nunmehr sehr wahrscheinlich, daß die Corpora allata im Normal-geschehen während der Raupenzeit auf stofflichem Wege

eine Hemmung der Verpuppung bewirken.

Die große Zahl der experimentell erzeugten Mischtypen (53 Tiere) und der relativ hohe Prozentsatz, in welchem sie in der obigen einfachen Versuchsanordnung bei Galleria entstehen, ermöglicht es, Homologiefragen etwa der Mundteile

von Raupe und Puppe auch mit experimentellen Methoden anzugehen. Ferner wird es sich durch Aufzucht von Puppen des in Fig. 1 wiedergegebenen Mischtyps feststellen lassen, ob die Raupenmandibeln der Puppe Scheiden für imaginale Mandibeln vom Raupentyp darstellen, ob sich mithin auf experimentellem Wege Verhältnisse herstellen lassen, wie sie bei niederen Schmetterlingsgruppen bestehen.

Köln, Zoologisches Institut der Universität, den 10. September 1939. HANS PIEPHO.

- C. r. Soc. Biol. Paris 126 (1937). Bull. Biol. Fr. Belg. Suppl. 24 (1938).

- Biol. Zbl. 58 (1938). VII. Intern. Kongr. Ent. Berlin 1938. Fräulein Hilde Keller bin ich für ihre Mitarbeit zu Dank verpflichtet.

Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse III.

(Die Bindung im Quarz.)

Mittels der bereits beschriebenen Versuchsmethode1) haben wir auf Anregung von Prof. Dr. GRIMM das Gitter von α-Quarz untersucht in der Absicht, einen Einblick in die Bindungsart bei diesem Körper zu gewinnen.

Für die Untersuchung verwandten wir zunächst möglichst klare und reine Quarzeinlinge. Es stellte sich jedoch heraus, daß derartige Kristalle eine für unseren Zweck viel zu große primäre Extinktion besitzen. Wir versuchten die primäre Extinktion abzuschwächen dadurch, daß wir den Kristall mit flüssiger Luft abschreckten in ähn-

licher Weise wie wir beim Hexamethylentetramin die Mosaikstruktur vergrößert hatten1). Derartige Versuche waren jedoch erfolglos. Ebenfalls ließ sich die Extinktion durch Verwendung einer schwingenden Quarzplatte nicht in hinreichendem Maße herabdrücken. Ein geeignetes Material fanden wir schließlich in einem Milchquarz²). Die Extinktion dieses Kristalles war zwar auch noch ziemlich hoch, sie ließ sich jedoch durch Vergleich mit Pulverreflexen auf graphischem Wege

Die Beantwortung der eingangs gestellten Frage ist nur möglich durch Wahl einer Projektionsebene, die eine SiO-Bindung vollkommen oder nahezu voll-kommen enthält. Zufällig genügt die einzig mögliche Projektionsrichtung im α-Quarz (die der zweizähligen Achse) dieser Bedingung, da eine SiO-Bindung mit der entsprechenden Projektionsebene einen Winkel von nur etwa 30' einschließt.

Zur Berechnung der Elektronendichte wurden etwa 170 Reflexe der Zone hohl an einer nach 1210 geschliffenen Platte von etwa 1 mm Dicke gemessen²). Das Ergebnis der Rechnung ist in Fig. 1 dargestellt. Parallel zur Projektionsebene liegt die Bindung vom Si-Atom c zum Sauerstoffatom 2, ebenso von b nach 2' (vgl. Fig. 2). Vergleicht man die Elektronendichte längs dieser Linien mit der bei Diamant und bei Steinsalz gefundenen Elektronenverteilung, so hat man zunächst den Eindruck, daß hier eine Bindung ähnlich wie in Diamant, also eine homö-opolare Bindung vorliegt.

Berechnet man jedoch die Höhe der Elektronendichte im Sattelpunkt zwischen den beiden genannten Atomen, so ergibt sich, daß sie fast genau mit der Elektronendichte übereinstimmt, die man erhält, wenn sich ein kugelförmig gedachtes Silizium und ein ebensolches Sauerstoffatom bis auf die im Quarzgitter vorliegende Entfernung nähern. Da eine ähnliche Betrachtung beim Diamant einen

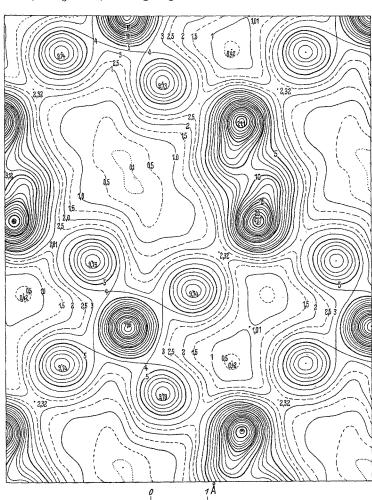
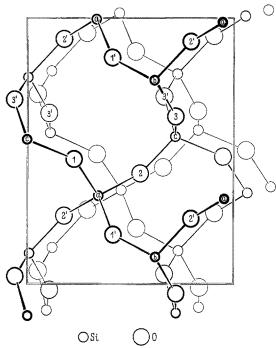


Fig. 1. Quarz, Elektronendichte projiziert nach der Richtung der zweizähligen Achse.

deutlichen Elektronenüberschuß am Sattelpunkt ergibt, so möchten wir aus unserem Befund schließen, daß im Quarz ein Übergangszustand zwischen homöo- und heteropolarer



Quarz, Projektion der Gitter nahezu parallel der rigidal, Flojektion der Gitter nahezu parahet der zweizähligen Achse. Neigungen φ der Verbindungslinien gegen die Projektionsebene von Fig. 1 sind: $\varphi = 34'$ für c-2 und b-2'; $\varphi = 6^{\circ}$ 43' für c-1 und b-1'; $\varphi = 36^{\circ}$ für a - 1, a - 1', a - 2 und a - 2'.

Bindung vorliegt. Welche Bindungsart hierbei überwiegt, können wir nicht angeben, da die Versuche, die Zahl der zu den einzelnen Atomen gehörigen Elek-

tronen aus unseren Daten zu berechnen, bisher fehlgeschlagen sind.

Die aus unserer Analyse folgenden Parameter sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Ergebnissen von P. H. WEI3):

	Wei	Wir
$egin{array}{c} x_{\mathrm{Si}} \ x_{0} \ y_{0} \ z_{0} \ \end{array}$,465 ± 4 ,417 ± 10 ,278 ± 10 ,111 ± 10	,465 ± 3 ,415 ± 3 ,272 ± 3 ,120 ± 2

Ludwigshafen a. Rh., I.G. Farbenindustrie A.-G., Forschungslaboratorium Oppau, den 15. September 1939. R. Brill. C. Hermann. Cl. Peters.

1) Ann. Physik 24, 393 (1939).
2) Herrn Prof. Dr. Himmel, Heidel-

berg, danken wir bestens für die Über-lassung des Materials und das Schleifen der Quarzplatte.
3) P. H. Wei, Z. Krist. 92, 355 (1935).

Studien über chemische Bindung mittels Fourieranalyse IV.

(Die Sauerstoffbindung im Oxalsäuredihydrat.)

Strukturuntersuchungen von Oxalsäuredihydrat sind ausgeführt worden von Zachariasen1) und von Robertson und Woodward2).

Zachariasen fand, daß ein Ionengitter vorliegt, gebildet aus $(COO)_2^{\,2}$ - und H_3O+ -Ionen. Robertson und Woodward hingegen kamen zu dem Ergebnis, daß

1. der Abstand der beiden Kohlenstoffatome nur 1,43 Å

2. das eine der beiden am gleichen Kohlenstoffatom befindlichen Sauerstoffatome einen Abstand von 1,24, das andere einen solchen von 1,30 Å besitzt, so daß zwischen doppelt und einfach gebundenen Sauerstoffatomen unterschieden werden kann;

3. dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom ein Wassermolekül näher benachbart ist, als es eigentlich nach der Raumbeanspruchung des Sauerstoffes sein dürfte. Aus diesem Befund wird geschlossen, daß im Oxalsäure-

dihydrat eine Resonanz zwischen den folgenden beiden Strukturen vorliegt3):

so daß das Wassermolekül durch Wasserstoffbindung mit dem doppelt gebundenen Sauerstoffatom der Oxalsäure verknüpft ist.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen Elektronendichte und chemischer Bindung hat uns dieser Körper besonders interessiert, und wir haben daher in gleicher Art wie früher eine verfeinerte Fourieranalyse an ihm durchgeführt⁴).

Für unsere Untersuchungen verwandten wir Kristalle, die aus Lösungen abgeschieden und säulenförmig nach der b-Achse gewachsen waren. Den Säulen wurde eine annähernd zylindrische Gestalt gegeben, die eine bequeme Berücksichtigung der Absorption und Extinktion ermöglichte. Zur Fourieranalyse wurden etwa 220 Reflexe der Zone hol benutzt. Das Ergebnis unserer Untersuchung ist in Fig. 1 dargestellt.

Vergleicht man unser Ergebnis mit dem von Robertson und Woodward, so ergibt sich zunächst infolge der größeren Zahl berücksichtigter Reflexe, daß bei uns der gesamte Untergrund glatter ist. Außerdem aber ist der Abstand der beiden C-Atome deutlich größer. Dies dürfte seine Erklärung darin finden, daß Robertson und Woodward die Fourierreihe zu früh abgebrochen haben. Auch in den Abständen C-O finden sich Unterschiede gegenüber Robertson und WOODWARD.

Da die Molekülebene in unserer Projektion nicht parallel zur Projektionsebene ist, kann man genaue Zahlen für die

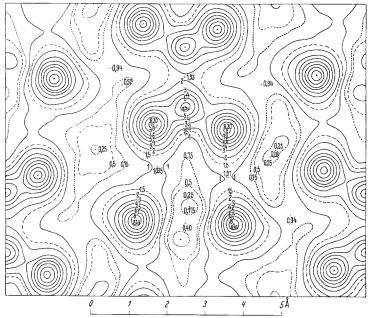


Fig. 1. Oxalsäuredihydrat, Elektronendichte projiziert nach der Richtung der zweizähligen Achse.