

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1935, Nr. 8.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

7. August.

283. Olaf Weider: Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Kgl. Tierärztl. u. Landwirtschaftl. Hochschule in Kopenhagen.]
(Eingegangen am 29. Mai 1935.)

Übersicht.

Da es sowohl für die rein chemischen wie für die praktisch-medizinischen und pharmazeutischen Untersuchungen von Bedeutung ist, die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure zu kennen, ist diese Konstante wiederholt Gegenstand von Bestimmungs-Versuchen gewesen. Die früher gefundenen Werte stelle ich in der nachstehenden Übersicht mit den von mir ermittelten zusammen:

| | | | |
|-----------|------------------------------|---------|------------------------------------|
| t = 0° | $K_2 = 2.29 \times 10^{-11}$ | } | eigene Bestimmungen |
| t = 18° | $K_2 = 4.01 \times 10^{-11}$ | | |
| — | $K_2 = 6 \times 10^{-11}$ | | Auerbach und Pick ¹⁾ |
| — | $K_2 = 6.2 \times 10^{-11}$ | | Menzel ²⁾ |
| — | $K_2 = 4.4 \times 10^{-11}$ | | Kolthoff und Bosch ³⁾ |
| t = 24.2° | $K_2 = 6.4 \times 10^{-11}$ | | Shields (s. Auerbach und Pick) |
| t = 25° | $K_2 = 6 \times 10^{-11}$ | | McCoy (s. Auerbach und Pick) |
| — | $K_2 = 4.27 \times 10^{-11}$ | | Seyler und Lloyd ⁴⁾ |
| t = 38° | $K_2 = 6.03 \times 10^{-11}$ | | Hastings und Sendroy ⁵⁾ |

Stieglitz (s. Kolthoff und Bosch) berechnete, ausgehend von McCoy's Messungen, $K_2 = 5.4 \times 10^{-11}$, und Bodländer (s. Auerbach und Pick), welcher seine Berechnungen auf Shields Arbeit aufbaute, fand: $K_2 = 1.3 \times 10^{-11}$. Lewis und Randall⁶⁾ äußern sich mit Bezug auf die zweite Konstante der Kohlensäure: „The uncertainty in this constant has been due not so much to the experiments as to the difficulty of interpreting them.“ Aus McCoy's Daten berechneten Lewis und Randall $K_2 = 3.7 \times 10^{-11}$, wobei sie für eine annähernde Ionen-Stärke = 0.1 dieselben Aktivitäts-

¹⁾ F. Auerbach u. H. Pick, Arb. Reichs-Gesundheitsamt **38**, 243 [1911].

²⁾ H. Menzel, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 276 [1922].

³⁾ I. M. Kolthoff u. W. Bosch, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **47**, 819 [1928].

⁴⁾ C. A. Seyler u. P. V. Lloyd, Journ. Amer. chem. Soc. **111**, 994 [1917].

⁵⁾ A. B. Hastings u. J. Sendroy, Journ. biol. Chem. **65**, 450 [1925].

⁶⁾ G. N. Lewis u. M. Randall, Thermodynamics [1923], S. 577.

koeffizienten für HCO_3^- und CO_3^{--} benutzten wie für NO_3^- und SO_4^{--} und 3.5×10^{-7} als Wert für K_1 annahmen.

Sowohl Menzel wie Kolthoff und Bosch berechneten ihre K_2 -Werte aus elektrometrischen Messungen. Im Gegensatz zu Menzel geben Kolthoff und Bosch in ihrer Arbeit nicht die Art ihrer Elektroden-Kette oder die Größe der gemessenen Potentiale an, dagegen aber p_{H} -Werte „based on Sørensen's values“. Vergleicht man diese p_{H} -Werte mit den von Menzel nach der Gleichung:

$$-\log [\text{H}^+] = \frac{E - 337}{57.7} \dots \dots \dots (1)$$

berechneten, so erhält man beispielsweise:

| NaHCO_3 | Na_2CO_3 | $-\log [\text{H}^+]$ (Kolthoff und Bosch) | $-\log [\text{H}^+]$ (Menzel) |
|------------------|--------------------------|--|----------------------------------|
| 0.05 | 0.05 | 9.872 | 9.97 |
| 0.05 | 0.025 | 9.702 | 9.80 |

Die von mir in Tabelle 3 angegebenen Werte von $-\log [\text{H}^+]$ liegen ebenfalls etwas höher als die entsprechenden p_{H} -Werte von Kolthoff und Bosch. Bei Berechnung von K_2 benutzen diese Autoren Debye-Hückels Aktivitätsformeln und geben als Wert für $K_2 = 4.4 \times 10^{-11} \pm 0.3 \times 10^{-11}$ an. Auerbach und Picks, sowie Menzels colorimetrisch bestimmte p_{H} -Werte scheinen für mehrere Konzentrationen gut übereinzustimmen; Menzels colorimetrische p_{H} -Werte liegen meistens etwas höher als seine elektrometrischen. Sowohl Auerbach und Pick, als auch Menzel korrigierten bei der Berechnung von K_2 für die Dissoziationsgrade von Hydrocarbonat und Carbonat. Betreffs der Größe der Dissoziationsgrade bemerkt Menzel: „Man ist auf Mutmaßungen und Abschätzungen angewiesen“, und über K_2 und eine Hydrolysenkonstante K_{II} sagt er: „Beide Werte sind noch mit der Unsicherheit der benutzten Dissoziationsgrade behaftet.“ Menzel berechnete K_2 aus der Gleichung:

$$K_2 = [\text{H}^+] \cdot \frac{b}{a} \cdot \frac{\beta}{\alpha},$$

wo a und b die ursprünglichen Konzentrationen von Hydrocarbonat bzw. Carbonat, und α und β die entsprechenden Dissoziationsgrade bedeuten.

Die früher bestimmten K_2 -Werte zeigen keine systematische Temperatur-Abhängigkeit zwischen 18° und 38° , während die von mir bestimmten Werte sich mit der Temperatur verändern. Aus der Temperatur-Abhängigkeit der Dissoziationskonstanten zwischen 0° und 18° kann man die Dissoziationswärme berechnen mit Hilfe der Formel:

$$Q = -R \cdot T^2 \frac{d \ln K}{dT} \dots \dots \dots (2)$$

Benutzt man hier die im experimentellen Teil berechneten Werte von $K_{2,0}$, so erhält man für unendlich verdünnte Lösungen $Q = -4.93 \text{ Cal.}$, was bedeutet, daß bei der Dissoziation des Hydrocarbonat-Ions im Temperatur-Intervall 0° — 18° eine Wärmemenge von der Größe 4.93 Cal. gebunden wird.

Zum Vergleich mag eine Berechnung der Dissoziationswärme aus den alten calorimetrischen Bestimmungen von Julius Thomsen⁷⁾ erwähnt

⁷⁾ J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Band I [1882].

werden. Thomson fand die Neutralisationswärme für $\text{NaOH} + \text{HCl}$ ($\text{OH}^- + \text{H}^+$) = 13.740 Cal. und für $\text{NaOH} + \text{NaHCO}_3$ ($\text{OH}^- + \text{HCO}_3^-$) = 9.168 Cal. Die Differenz zwischen diesen gibt: $\text{CO}_3^{--} + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- = 4.57$ Cal.

Dieser Wert entspricht den von Thomsen benutzten Konzentrationen: $\text{NaOH} + 200 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaHCO}_3 + 200 \text{H}_2\text{O}$, während der aus Gleichung (2) berechnete Wert unendlicher Verdünnung entspricht. Bei steigender Konzentration nimmt die Anzahl der Calorien ab. Man sieht also, daß die Werte einander sehr nahe liegen.

Beschreibung der Versuche.

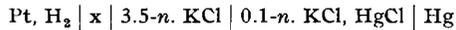
Die Methode, welche ich zur Bestimmung der zweiten Dissoziationskonstante der Kohlensäure benutzt habe, beruht auf der Extrapolierung der in den gemessenen Lösungen gefundenen Konzentrations-Dissoziationskonstanten zuerst zu Werten in reinen Natriumchlorid-Lösungen mit derselben Natrium-Ionen-Konzentration und darauf zu Werten in reinem Wasser. Bezeichnet man die Konzentrations-Dissoziationskonstante mit K_2 und die wirkliche Dissoziationskonstante mit $K_{2,0}$, so können diese Konstanten ihren Ausdruck finden in den Gleichungen:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} \dots\dots\dots (3)$$

$$K_{2,0} = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{--}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \dots\dots\dots (4)$$

$K_{2,0}$ ist der Wert von K_2 bei unendlicher Verdünnung.

Die Bestimmungen gründen sich auf elektrometrischen Messungen, zu denen ich folgende Elektroden-Kette benützte:



Das gemessene Potential kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$E = E_0 + E_D + \frac{R \cdot T}{F \cdot \log e} \cdot \log a_{\text{H}^+} \dots\dots\dots (5)$$

in welcher E_0 eine Konstante ist und E_D das Diffusions-Potential. Der Wert von E_0 wurde früher wiederholt bestimmt. Guggenheim und Schindler⁸⁾, die ihre Bestimmungen auf Bjerrum und Unmacks⁹⁾ Messungen gründen, berechnen E_0 bei 0° und 18° zu 334.2. Der Unterschied zwischen diesem E_0 -Wert und dem von Bjerrum und Unmack berechneten ist größtenteils durch eine andere Überführungszahl für das Kalium-Ion in Kaliumchlorid verursacht.

Die Unsicherheit betreffs E_0 habe ich dadurch zu umgehen versucht, daß ich eine Methode benutzte, welche sich auf die obengenannte Arbeit von Bjerrum und Unmack stützt. Diese Autoren haben eine Reihe von Messungen in Mischungen von Natriumchlorid und Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen und bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Mißt man die Wasserstoff-Elektroden-Potentiale in Mischungen, in welchen die

⁸⁾ E. A. Guggenheim u. T. D. Schindler, Journ. physical Chem. **88**, 533 [1934].

⁹⁾ N. Bjerrum u. A. Unmack, Kgl. Danske Videnskabernes Selskab, København. Mathematisk-fysiske Meddelelser IX, 1 [1929].

Salzsäure-Konzentration gering ist im Verhältnis zu derjenigen des Natriumchlorids, so finden Bjerrum und Unmack, daß man mit genügender Genauigkeit setzen kann:

$$E = E_{0,c} + E_D + \frac{R \cdot T}{F \cdot \log e} \cdot \log [H^+] \dots\dots\dots (6)$$

wo $E_{0,c}$ eine Größe ist, welche in Mischungen von Natriumchlorid und Salzsäure mit gleicher Chlor-Konzentration, c , gleichen Wert besitzt. Die durch Versuch gefundenen Werte von $E_{0,c}$ sind in Bjerrum und Unmacks Arbeit angeführt. Die experimentell gefundenen Werte von $E_{0,c}$ können zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in allen Lösungen, die hauptsächlich Natriumchlorid enthalten, benutzt werden.

Das Diffusionspotential E_D wurde nach Hendersons Formel¹⁰⁾ berechnet, wobei 0.497 als Überführungszahl für das Kalium-Ion in Kaliumchlorid benutzt wurde. Verwendet man eine andere Überführungszahl (s. Guggenheim und Schindler), so müssen die $E_{0,c}$ -Werte auf diese Zahl umgerechnet werden.

Das gemessene Potential wurde auf 760 mm trocknen Wasserstoff umgerechnet (E_{760}).

Tabelle 1.

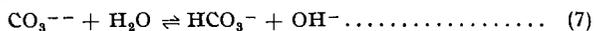
$t = 18^\circ$.

| [Na ⁺] | NaCl | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | E_{760} | $E_{0,c}$ | E_D | $-\log[H^+]$ | pK_{H_2O} | pK_2 |
|--------------------|---------|--------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-------|--------------|-------------|--------|
| 0.1 | 0.0625 | 0.0125 | 0.0125 | 912.9 | 339.3 | +0.15 | 9.944 | 14.101 | 9.948 |
| 0.1 | 0.085 | 0.0050 | 0.0050 | 911.95 | 339.3 | +0.38 | 9.931 | 14.098 | 9.942 |
| 0.03 | 0.01875 | 0.00375 | 0.00375 | 920.7 | 338.5 | -0.16 | 10.087 | 14.103 | 10.109 |
| 0.03 | 0.0255 | 0.0015 | 0.0015 | 918.8 | 338.5 | -0.03 | 10.056 | 14.105 | 10.108 |
| 0.01 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 925.55 | 338.1 | -0.36 | 10.175 | 14.134 | 10.213 |
| 0.01 | 0.00625 | 0.00125 | 0.00125 | 923.3 | 338.1 | -0.31 | 10.137 | 14.137 | 10.208 |

$t = 0^\circ$

| | | | | | | | | | |
|------|---------|---------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 0.1 | 0.0625 | 0.0125 | 0.0125 | 891.7 | 338.4 | +0.14 | 10.211 | 14.804 | 10.213 |
| 0.1 | 0.085 | 0.0050 | 0.0050 | 889.9 | 338.4 | +0.36 | 10.182 | 14.804 | 10.186 |
| 0.03 | 0.01875 | 0.00375 | 0.00375 | 898.7 | 337.3 | -0.15 | 10.355 | 14.809 | 10.363 |
| 0.03 | 0.0255 | 0.0015 | 0.0015 | 897.0 | 337.3 | -0.03 | 10.326 | 14.809 | 10.345 |
| 0.01 | 0.0025 | 0.0025 | 0.0025 | 904.5 | 336.6 | -0.34 | 10.465 | 14.840 | 10.480 |
| 0.01 | 0.00625 | 0.00125 | 0.00125 | 902.6 | 336.6 | -0.29 | 10.437 | 14.846 | 10.464 |

Bei Berechnung der Konzentration von CO_3^{--} und HCO_3^- wurde die Hydrolyse berücksichtigt:



pK_2 kann alsdann Ausdruck finden durch die Gleichung:

$$pK_2 = -\log [H^+] + \log \frac{c_1 + [OH^-]}{c_2 - [OH^-]} \dots\dots\dots (8)$$

in welcher c_1 und c_2 die gelösten Stoffmengen (in Mol. pro Liter) von Natriumhydrocarbonat bzw. Natriumcarbonat sind.

$[OH^-]$ ist berechnet aus der Formel:

$$[OH^-] \cdot [H^+] = K_{H_2O}$$

¹⁰⁾ A. Stählers Handbuch d. Arbeitsmethoden d. anorgan. Chem. III, 863 [1914].

in welcher K_{H_2O} mit Hilfe von Bjerrum und Unmacks Gleichungen bestimmt wurde:

$$t = 0^\circ: pK_{H_2O} = 14.926 - 0.972\sqrt{\mu} + 1.81 \mu.$$

$$t = 18^\circ: pK_{H_2O} = 14.222 - 0.998\sqrt{\mu} + 1.90 \mu.$$

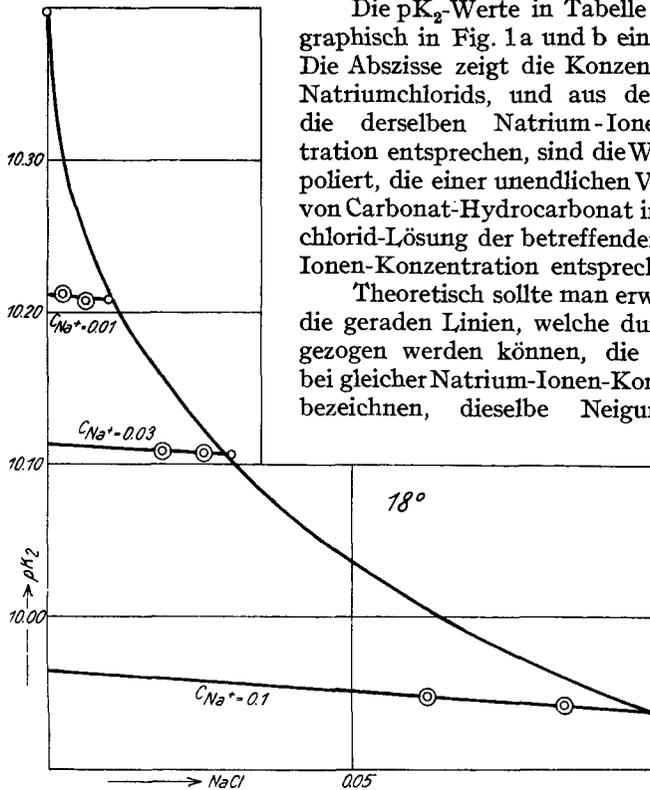


Fig. 1 a.

Die pK_2 -Werte in Tabelle 1 habe ich graphisch in Fig. 1 a und b eingezeichnet. Die Abszisse zeigt die Konzentration des Natriumchlorids, und aus den Werten, die derselben Natrium-Ionen-Konzentration entsprechen, sind die Werte extrapoliert, die einer unendlichen Verdünnung von Carbonat-Hydrocarbonat in Natriumchlorid-Lösung der betreffenden Natrium-Ionen-Konzentration entsprechen.

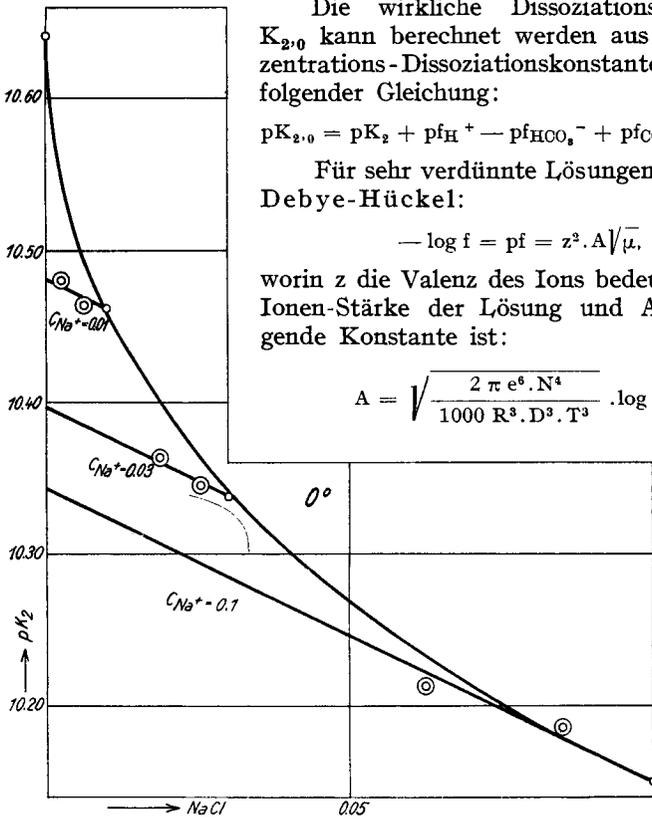
Theoretisch sollte man erwarten, daß die geraden Linien, welche durch Punkte gezogen werden können, die Messungen bei gleicher Natrium-Ionen-Konzentration bezeichnen, dieselbe Neigung haben

sollten. Wenn die Puffer-Konzentration in den Lösungen gering ist, werden die Messungen weniger sicher. Bei der Berechnung von $pK_{2,0}$ bei 18° habe ich für 0.01-molare Natrium-Ionen-Konzentration eine Linie mit derselben Neigung gezogen wie für die übrigen Konzentrationen. In Fig. 1 b ($t = 0^\circ$) habe ich die Neigungen für 0.1- und 0.03-molare Natrium-Ionen-Konzentration zu einem Mittelwert zusammengestellt und diesen als Neigung für 0.01-molare Natrium-Ionen-Konzentration verwandt. Die somit für puffer-arme Natriumchlorid-Lösungen erhaltenen pK_2 -Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2.

pK_2 -Werte in Natriumchlorid-Lösungen.

| NaCl-Konzentrat..... | 0.1 | 0.03 | 0.01 |
|----------------------|--------|--------|--------|
| $t = 0^\circ$ | 10.150 | 10.338 | 10.462 |
| $t = 18^\circ$ | 9.938 | 10.107 | 10.209 |



Die wirkliche Dissoziationskonstante $K_{2,0}$ kann berechnet werden aus den Konzentrations-Dissoziationskonstanten nach folgender Gleichung:

$$pK_{2,0} = pK_2 + pf_{H^+} - pf_{HCO_3^-} + pf_{CO_3^{--}} \quad (9)$$

Für sehr verdünnte Lösungen gilt nach Debye-Hückel:

$$-\log f = pf = z^2 \cdot A \sqrt{\mu},$$

worin z die Valenz des Ions bedeutet, μ die Ionen-Stärke der Lösung und A die folgende Konstante ist:

$$A = \sqrt{\frac{2 \pi e^6 \cdot N^4}{1000 R^3 \cdot D^3 \cdot T^3}} \cdot \log e.$$

Fig. 1 b.

Hier ist e die elektrische Elementarladung, N Avogadros Zahl, R die Gaskonstante, D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und T die absolute Temperatur.

Bei etwas höheren Konzentrationen muß man zu $z^2 A \sqrt{\mu}$ ein lineares Glied $-B\mu$ zufügen, wo B eine Konstante bedeutet, welche von der Natur der vorhandenen Ionen abhängig ist. Man erhält alsdann:

$$\begin{aligned} pf_{H^+} &= A \sqrt{\mu} - B_1 \mu \\ pf_{HCO_3^-} &= A \sqrt{\mu} - B_2 \mu \\ pf_{CO_3^{--}} &= 4 A \sqrt{\mu} - B_3 \mu \end{aligned}$$

Werden diese Werte in Gleichung (9) eingeführt und $B_1 - B_2 + B_3 = B$ gesetzt, so erhält man:

$$pK_{2,0} = pK_2 + 4 A \sqrt{\mu} - B \mu \quad \dots \dots \dots (10)$$

In Fig. 2 sind die Werte bei 18° und 0° von $pK_2 + 4 A \sqrt{\mu}$ (pK_2 von Tabelle 2) mit μ als Abszisse eingezeichnet und gerade Linien gezogen, die so nahe wie möglich durch die der gleichen Temperatur entsprechenden

Punkte gehen. Die Schnittpunkte dieser Linien mit der Ordinaten-Achse geben:

t = 0°: pK_{2,0} = 10.641; K_{2,0} = 2.29 · 10⁻¹¹.

t = 18°: pK_{2,0} = 10.397; K_{2,0} = 4.01 · 10⁻¹¹.

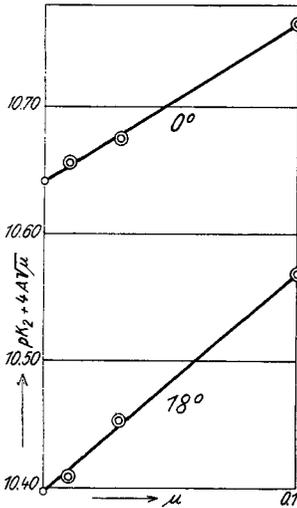


Fig. 2.

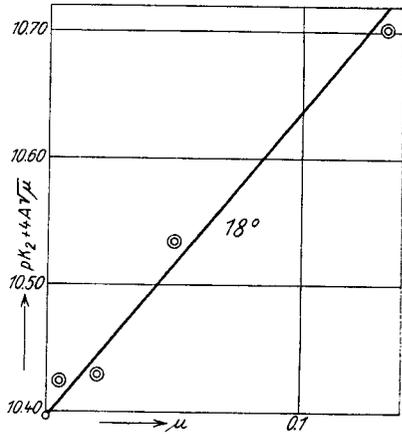


Fig. 3.

Für die zweite Dissoziationskonstante der Kohlensäure in Natriumchlorid-Lösung erhält man schließlich:

t = 0°: pK₂ = 10.641 - 1.944√μ + 1.24 μ (11)

t = 18°: pK₂ = 10.397 - 1.996√μ + 1.72 μ (12)

Tabelle 3.

t = 18°

| [Na ⁺] | NaHCO ₃ | Na ₂ CO ₃ | E ₇₆₀ | E _{0,c} | E _D | -log [H ⁺] | pK _{H₂O} | pK ₂ |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|------------------|----------------|------------------------|------------------------------|-----------------|
| 0.1 | 0.033 | 0.033 | 915.1 | 339.3 | -0.56 | 9.968 | 14.111 | 9.97 |
| 0.0375 | 0.0125 | 0.0125 | 920.8 | 338.7 | -0.39 | 10.082 | 14.094 | 10.089 |
| 0.015 | 0.005 | 0.005 | 925.3 | 338.3 | -0.39 | 10.166 | 14.119 | 10.185 |
| 0.00375 | 0.00125 | 0.00125 | 926.2 | 336.9 | -0.52 | 10.225 | 14.161 | 10.303 |

Tabelle 3 enthält einige Messungen bei 18° in Carbonat-Hydrocarbonat-Lösungen. Bei der Berechnung von -log [H⁺] wurden dieselben E_{0,c}-Werte benutzt wie für Mischungen in Natriumchlorid-Lösungen. Die Linie pK₂ + 4.41√μ (Fig. 3) schneidet die Ordinaten-Achse ungefähr bei 10.397; daraus und aus der Neigung der Linie folgt für pK₂ in verdünnten Lösungen von Soda und Hydrocarbonat:

t = 18°: pK₂ = 10.397 - 1.996√μ + 2.40 μ (13)

Diese Formel darf nur als grobe Annäherungs-Formel betrachtet werden.

Der Unterschied zwischen pK₂ in Natriumchlorid-Lösung und in Lösungen von Natriumcarbonat und Hydrocarbonat ist nach Gleichung (12) und (13)

etwa 0.68μ bei 18° . Wenn $(100-x)\%$ der Natrium-Ionen von Natriumchlorid stammen und $x\%$ vom Puffer, kann für pK_2 in Mischungen von NaCl und $Na_2CO_3-NaHCO_3$ annähernd gesetzt werden:

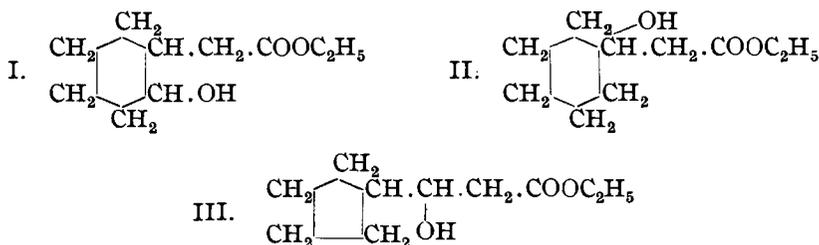
$$t = 18^\circ: pK_2 = 10.397 - 1.996 \sqrt{\mu + \mu (1.72 + 0.68 \frac{x}{100})} \dots \dots (14)$$

Ich möchte diese Arbeit nicht abschließen, ohne Hrn. Prof. Dr. N. Bjerrum meinen besten Dank auszusprechen für alle so außerordentlich lehrreichen Anregungen, sowie für den Nutzen, welchen ich aus seinem reichen persönlichen Wissen gezogen habe.

284. B. Arbusow: Studium der Isomerisation von Terpenoxyden, I. Mittel.: Isomerisation des α -Pinen-oxydes bei der Reaktion von Reformatsky.

[Aus d. Laboratorium für organ. Chemie d. Butlerow-Instituts zu Kasan.]
(Eingegangen am 20. Mai 1935.)

Die Anwendung der Reaktion von Reformatsky auf Oxyde ist noch sehr wenig erforscht. Die Literatur beschränkt sich auf die Arbeit von G. K. Clemo und J. Ormston¹⁾, welche die Einwirkung von Brom-essigsäure-ester auf Cyclohexen-oxyd und 9.10-Oktalin-oxyd behandelt. Aus Cyclohexen-oxyd erhielten Clemo und Ormston ein Produkt, für welches sie die *trans*-Struktur (I) für am entsprechendsten halten.



Die Möglichkeit einer vorhergehenden Isomerisation des Cyclohexen-oxydes zum Cyclohexanon ist ausgeschlossen, da das von Wallach und Isaac²⁾ gewonnene Produkt II ganz andere Eigenschaften besitzt, als das von Clemo und Ormston hergestellte. Letztere geben auch zu, daß eine Isomerisation des Cyclohexen-oxydes zum Cyclopentan-aldehyd³⁾ stattfindet und dabei ferner das Produkt III entsteht. Die Struktur des aus Cyclohexen-oxyd entstandenen Stoffes kann mithin nicht als sicher betrachtet werden.

Bei der Einwirkung von Brom-essigsäure-ester und Zink auf Oktalin-oxyd erhielten Clemo und Ormston das 2-Keto-cyclohexan-*spiro*-cyclopentan (IV) und ein normales Produkt der Reaktion (V). Damit

¹⁾ Clemo u. Ormston, Journ. chem. Soc. London 1932, 1778.

²⁾ Wallach u. Isaac, A. 347, 328 [1906].

³⁾ Bedos, Compt. rend. Acad. Sciences 189, 255 [1929].