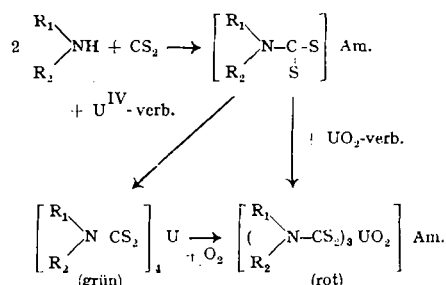
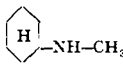


5) Zur Ausschüttelung von U-Verbindungen aus Lösungen mit organischen Lösungsmitteln scheinen komplexe Uranyl-dialkyl-dithiocarbamate besonders geeignet.



Sie bilden in der Uranylreihe wohlkristallisierte und durch passende Wahl der Substituenten R₁ und R₂ in ihren Löslichkeitseigenschaften leicht veränderliche Verbindungen:

Sekundäres Amin	Fp. des Uranyl-dialkyl-dithiocarbamins
1. C ₂ H ₅ -NH-C ₂ H ₅	185° (zers.)
2. CH ₃ -NH-CH ₃	180° (zers.)
3. n-C ₄ H ₉ -NH-n-C ₄ H ₉	153-54°
4. [(CH ₃) ₂ CH-CH ₂] ₂ NH	178-79°
5. (CH ₃) ₂ CH-NH-CH ₃	bis 300° beständ.
6. (CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -NH-CH ₃	92-94°
7. (CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CH ₂ -NH-CH ₃	164-66°
8. [(CH ₃) ₂ CH] ₂ CH-NH-CH ₃	212-11°
9. Piperidin	bis 250° beständ.
10.  NH-CH ₃	175-80°
11. (CH ₃) ₂ C-CH-NH-CH ₃	207-8° (zers.)
12. (HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ NH	167-68° (zers.)
13. (CH ₃) ₂ C-CH ₂ -CH-NH-CH ₃ OH CH ₃	

Für die Löslichkeiten in den untersuchten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Glykol, Äther, Aceton, Essigester, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chloibenzol, Anisol) erweist sich der Verzweigungsgrad der Substituenten von bestimmendem Einfluß. Einige der verwendeten Amine wurden für die Untersuchungen erstmalig dargestellt (Nr. 8, 10, 11, 13).

A. [VB 236]

Kolloquium der Chemischen Institute der TH. Braunschweig

am 4. Dezember 1950

W. SCHNEIDER, Braunschweig: *Analytische Arbeiten über Oxy-anthrachinone.*

An Beispielen aus der pharmazeutischen Chemie (Abführdrogen, bes. Senna und Frangula, und synthetischen Produkten, bes. Istizin) wurde gezeigt, daß zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Oxy-anthrachinone und ihrer Derivate hauptsächlich Reaktionen in saurem und alkalischen Medium im Gebrauch sind. Die Reaktionen in saurem Medium sind in diesem Zusammenhang von geringer Bedeutung (Farbreaktionen mit Säuren, Zinnsalzen usw.; Unterscheidung α- und β-ständiger OII-Gruppen nach Dimroth¹⁾ mit Bor-essigsäureanhydrid). In alkalischen Medium ist die Bornträgersehe Reaktion die wichtigste. Verschiedene Ausführungsformen wurden besprochen, die im Prinzip darauf beruhen, daß die Oxy-anthrachinone in organischen Lösungsmitteln (Chloroform, Äther) aufgenommen (freie Oxy-anthrachinone direkt, gebundene nach Säurespaltung, reduzierte Derivate nach Oxydation), diese Lösungen dann mit Lauge ausgeschüttelt und die entstandenen Rotfärbungen gegen eine Eichsubstanz gemessen werden. Es wurde der quantitative Trennungsgang von Schullz²⁾, der die Bestimmung von 6 verschiedenen eng verwandten Produkten aus der Frangula-Rinde gestattet, referiert. Es wurde eine Verbesserung der Bornträgersehe Reaktion nach Versuchen des Vortr. erläutert. Sie beruht darauf, daß man bei hoher Empfindlichkeit und Farbbeständigkeit die Farbreaktion meßbar und gegen eine Eichsubstanz vergleichbar bereits im organischen Lösungsmittel der üblichen Trennungsmethoden eintreten läßt. Als äther-lösliche Base wird Piperidin verwandt. Es wurde weiter auf Adsorptionsmethoden, bes. mit Aluminium- und Erdalkali-Oxyden und -Hydroxyden eingegangen und das Verfahren von Fischer³⁾ zur adsorptiven Reinigung und anschließenden gravimetrischen Bestimmung der Oxy-anthrachinone aus Drogen beschrieben. Friebel⁴⁾ hat Oxy-anthrachinone sehr empfindlich im Harn durch Bindung an frisch gefälltes Magnesiumhydroxyd nachgewiesen. Die Nachweise mit Alkalien und Adsorptionsmitteln ergaben in der Umkehrung die Möglichkeit, Aluminium, Magnesium und Lithium qualitativ mit Hilfe von Istizin zu erfassen⁵⁾. Ha. [VB 249]

¹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 3020 [1921].

²⁾ Pharmazie 5, Heft 10/12 [1950].

³⁾ Pharmaz.-Ztg. 89, 261 [1950].

⁴⁾ Z. gerichtl. Med. 40, 164 [1950].

⁵⁾ Schneider, Arch. Pharmaz. 383, 248 [1950].

Deutsche Keramische Gesellschaft

Bayreuth, 23. September 1950

K. JASMUND, Göttingen: *Über den röntgenographischen Nachweis der Tonminerale¹⁾.*

W. RATH, Lauf/Pegnitz: *Hochfrequenz-Kondensatorbaustoffe.*

Dem Vortrag liegen eigene Arbeiten auf dem Gebiete der TiO₂-haltigen Hochfrequenzkondensatorbaustoffe²⁾ sowie ausländische, insbes. amerikanische Untersuchungen zu Grunde. Die wichtigsten Eigenschaften für Hochfrequenz-Isolation sind niedrige dielektrische Verluste (tgδ) und niedrige Dielektrizitätskonstante (ε), für die Herstellung von Kondensatoren neben niedrigen tgδ im Interesse eines raumsparenden Aufbaues großes ε und kleiner Temperaturkoeffizient (TKE). Die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der Zusammensetzung wird an Hand von Kurven und Diagrammen dargestellt für die Zweistoffsysteme, die neben TiO₂, BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, La₂O₃, ThO₂ und für die Dreibzw. Vierstoffsysteme, die neben TiO₂, MgO-CaO, MgO-SrO, CaO-SrO, MgO-BaO, CaO-BaO, SrO-BaO, ZnO-BaO, ZrO₂-ThO₂, La₂O₃-ThO₂, CaO-La₂O₃, CaO-ThO₂, CaO-ZrO₂ und CaO-La₂O₃-ThO₂ enthalten. Oft, wie beim steigenden Zusatz von BeO zum TiO₂ fällt ε und TKE stetig, und zwar ε nach einer logarithmischen Abhängigkeit. In anderen Fällen ergeben sich Unstetigkeiten, bei bestimmten stöchiometrischen Verhältnissen z. B. entspr. dem Dittitanat im System MgO-TiO₂, dem Metatitanat im System CaO-TiO₂. Die Reihe der Lanthantitanate zeigt 2 Knickepunkte der ε-Kurve etwa bei den Zusammensetzungen 3 La₂O₃ · 2 TiO₂ und La₂O₃ · 4 TiO₂. Daraus und aus den für einige Systeme durchgeführten röntgenographischen Strukturuntersuchungen wird die Bildung neuer Verbindungen nahegelegt. Beim Ca-, Sr- und Ba-Metatitanat ergeben sich ε-Werte, die erheblich höher als die der Komponenten, also auch höher als die des reinen Rutil (117 für das regellose Kristallgemisch) liegen. Dies wird mit dem Auftreten eines Curiepunktes in Zusammenhang gebracht, bis zu dem das elektrische Moment nicht linear mit der Feldstärke ansteigt. ε zeigt im kritischen Temperaturbereich einen sehr großen Anstieg, wie das zuerst beim Kalium-Natriumtartrat beobachtet wurde. Oberhalb des Curiepunktes verhalten sich diese Dielektrika wieder normal. Der Curiepunkt des BaTiO₃ liegt bei 120°, der gewisser Barium-Strontiumtitanate bei 30-40°. Derartige Stoffe haben dann bei der normalen Betriebstemperatur von HF-Kondensatoren außerordentlich hohe ε-Werte, allerdings verbunden mit hohen Verlustwinkeln. Untersuchungen der Kristallstruktur und der dielektrischen Eigenschaften an natürlichen und keramisch erzeugten Perowskiten (CaTiO₃) ergeben annähernde Übereinstimmung. Das anormale Verhalten der ferroelektrischen Stoffe erklärt sich durch einen Übergang von der pseudokubischen in die kubische Perowskitstruktur.

FR. HEGEMANN, München: *Die quantitative Spektralanalyse und ihre Bedeutung für die Keramik.*

Vortr. gab einen Überblick über die Grundlagen der Emissionsspektralanalyse. Die bekannten Vorteile: Schnelligkeit, hohe Nachweisempfindlichkeit und geringer Materialverbrauch sowie die Bedeutung für zahlreiche keramische Probleme in Wissenschaft und Industrie werden der Grund sein, daß in Zukunft die Spektralanalyse auch in die Keramik eingeführt wird.

H. ZOELLNER, München: *Die quantitative spektrochemische Vollanalyse von keramischen Stoffen.*

Zur spektrochemischen Vollanalyse von keramischen Stoffen hat Vortr. eine neue Methode ausgearbeitet, die bisher auf das System Si/Al/Fe angewendet wurde. Sie wird auch für die anderen in Silicaten interessierenden Elemente, besonders Ti, Na, K, Ca, Mg, aber auch B, P, C weiterentwickelt und scheint keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr zu bieten.

Die Methode benützt eine neu ausgebildete Elektrodenart aus Kupfer, Platin oder Wolfram und den Pfeilsticker-Abreibbogen. Als wesentlichste Schwierigkeiten wurden die fraktionierte Destillation und einheitliche Anregungsbedingungen genannt. Die fraktionierte Destillation wird durch Zumischen von Ammonitrat als Bläseersubstanz zu der gepulverten Analysenprobe vermieden. Einheitliche Anregungsbedingungen werden durch Zumischen von Strontiumnitrat erhalten.

Die erreichte Genauigkeit beträgt ± 2% des jeweiligen Wertes, der Zeitbedarf für 3 Vollanalysen auf je 8 Elemente rund 3 Stunden.

O. E. RADCZEWSKI, Hamburg: *Die mineralische Zusammensetzung des Neuroder Schieferfons.*

Der Tonerdegehalt des feuerfesten Schieferfons von Neurode in Schlesien geht über den der aluminiumreichsten Tonminerale hinaus.

Der Ton ist ein Verwitterungsprodukt des dortigen Gabbro, das durch Umschlammung weitgehend von fremden Bestandteilen und größeren Gesteinsresten befreit worden ist. Er wurde aufbereitet durch Kochen des vorsichtig zerkleinerten Materials in Schwerbenzin und dann in Wasser und anschließende Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd, wodurch die organische Kittsubstanz oxydiert und gelöst wird und der Ton in ein helles, fast weißes Pulver zerfällt. Lichtmikroskopische Untersuchungen zeigten, daß auch die größeren Fraktionen (> 2 μ) überwiegend aus Aggregaten von noch nicht vollständig aufbereiteten Tonmineralen

¹⁾ Vgl. die Monographie Nr. 60 zu dieser Ztschr.: „Die silicatischen Tonminerale“ von K. Jasmund, Verlag Chemie, Weinheim, sowie diese Ztschr. 82, 181 [1950].

²⁾ Fiat Review of German Science u. Naturforsch. u. Medizin in Deutschland 1939-1946, Band 26, Teil IV, S. 153-165.

bestehen. Daneben wurde Dickit, Diaspor, ferner Quarz und vereinzelt Feldspat und Glimmer beobachtet. Auf die mineralische Gesamtzusammensetzung des Tons haben diese größeren Minerale jedoch keinen Einfluß.

Die röntgenographische Untersuchung nach *Debye-Scherrer* ergab als Hauptbestandteil Dickit, daneben Diaspor und Böhmit und etwas Quarz. Auch der den Schiefer-ton in Adern durchsetzende Pholerit von Neurode ist Dickit.

Durch die Elektronenbeugungsdiagramme wurde im Schiefer-ton ebenfalls Diaspor neben Dickit nachgewiesen. Obwohl in diesen Diagrammen die Basisinterferenzen der tafigen Tonminerale fehlen, sind durch das angewandte Verfahren doch beide Komponenten nebeneinander nachweisbar.

Im übermikroskopischen Bilde zeigt der Dickit ebenso wie der Pholerit von Neurode keine charakteristischen Formen, so daß er im Schiefer-ton an seiner Gestalt nicht erkannt werden kann, während der Diaspor durch pseudo-hexagonale Umrisse ausgezeichnet ist.

Eine Berechnung des Mineralbestandes aus der chemischen Analyse auf Grund dieser Ergebnisse ergibt:

Dickit 81%, Diaspor und Böhmit 9%, Quarz 5%.

Die Bildung der Minerale Dickit und Diaspor, die hydrothermale Entstehung sind, wird wie folgt angenommen: Die Verwitterung des primären Gesteins erfolgte unter schwach sauren Bedingungen, wobei die kolloidalen Humussubstanzen das kohlige Bindemittel des Tons lieferten. Bei dieser Verwitterung bildeten sich Kaolinit und Aluminiumhydroxyd-gel, aus dem sich dann während der Diagenese Böhmit ausgeschieden hat, während die überschüssige Kieselsäure und das Eisen, dieses wohl vorwiegend als Carbonat, entfernt wurden. Durch spätere hydrothermale Einflüsse, von denen die Kohlensäure-Ausbrüche in den Neuroder Gruben heute noch zeugen, wurde der Kaolinit in Dickit und ein Teil des Böhmit in Diaspor umgewandelt. Weil eine vollständige Umwandlung des letzten nicht erfolgt ist, kommen im Schiefer-ton neben Dickit beide Aluminiumhydroxyde Diaspor und Böhmit nebeneinander vor. [VB 242]

Diskussionstagung der Deutschen Bunsengesellschaft

Karlsruhe 19.-21. Oktober 1950

Die Tagung stand unter dem Thema: „Elektrochemische Vorgänge an metallischen Grenzflächen“ und war von Prof. Dr. H. Fischer, Berlin und Heidenheim, vorbereitet worden. Voran ging eine außerordentliche Mitgliederversammlung, in der die durch den Tod von Prof. Dr. A. Eucken notwendig gewordene Neuwahl des ersten Vorsitzenden der Bunsengesellschaft vorgenommen wurde. Die Wahl fiel auf Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Göttingen. In einem Nachruf würdigte Prof. K. Schäfer die Verdienste Prof. Euckens. Sodann leitete Prof. Bonhoeffer die Tagung der Bunsengesellschaft ein.

E. LANZ (E, Erlangen: Zur Elektrochemie der Elektrode Metall/Lösung.

Für das elektrochemische Potential des Ions i in der Phase 1 gilt $\chi_i = \chi_i^0 + z_i F \varphi_i$. Das innere Potential φ_i (Potentialdifferenz des Inneren der Phase 1 gegen ∞) setzt sich aus dem äußeren elektrischen Potential der Phase durch Überschußladungen ψ_i , und dem Oberflächenpotential der Doppelschicht an der Phasenoberfläche χ_i zusammen. Da nur ψ_i meßbar ist, bleibt φ_i unbekannt.

Ein elektrochemisches Zweiphasensystem $1/2$ mit nur einer gemeinsamen Ionenart i ist eine einfache Elektrode. Potentialbestimmend ist der Übergang von i aus 1 nach 2. Gleichgewichtsgalvanispannung ist die Differenz der inneren Potentiale $\varphi_2 = \varphi_1 - z_i \varphi$, Gleichgewichtsvoltaspannung die Differenz der äußeren elektrischen Potentiale $\frac{1}{2} v = \psi_1 - \psi_2$.

Bei reversiblen Stromfluß von 1 F durch die Elektrode werden v Mole der potentialbestimmenden Ionenart umgesetzt. Z. B. für das System Zn/Zn-Salz-Lösung als Anode, $\frac{1}{2} v Z_n = -\frac{1}{2}$, $\frac{2}{2} v Z_n = \frac{1}{2}$. Die nach dem Transport von 1 F vor der Elektrode verbleibende zusätzliche Ionenmenge ist der beobachtete Phasenendumsatz $\tau = v - \frac{\theta}{z}$, aus dem sich erst die Überführungszahl (Stromanteil) θ berechnet.

Eine elektrochemische Kette ist ein elektrochemisches Mehrphasensystem mit chemisch gleichen Endphasen und wird zur galvanischen Zelle, falls an den Phasengrenzen nicht alle $\tau = 0$ sind. Die Zellspannung ist die Summe der Galvanispannungen an den Phasengrenzen.

Bei Stromfluß durch eine Elektrode ändert sich die Galvanispannung (Polarisation). Die Polarisation $\Delta g = g_j - g_{\text{Ruhe}}$ ist nach Stromschluß zeitabhängig und erreicht u. U. einen stationären Endwert $\Delta g_{\text{stat.}}$ und es ergibt sich ein Polarisationswiderstand $R = \Delta g / j$. Entspricht g_{Ruhe} der Gleichgewichts-Galvanispannung g_{gl} , ist Δg eine Überspannung. Es gibt 3 Grundpolarisationsarten: Aktivierungs-, Widerstands- und Konzentrationspolarisation.

Eine zwei(mehr)fache Elektrode liegt vor, falls zwei (mehr) potentialbestimmende Bruttovorgänge vorhanden sind, ein Doppelgleichgewicht, wenn beide Gleichgewichts-Galvanispannungen gleich groß und eingestellt sind. Falls beide potentialbestimmenden Vorgänge i und j mäßig gehemmt sind und $g_{\text{gl}, i} \neq g_{\text{gl}, j}$, entsteht ein Mischpotential, das sich durch die Gleichheit der Teilströme $I_i = -I_j = 0$ ergibt. Es findet ein irreversibler Stoffumsatz statt (z. B. Korrosion).

H. FISCHER, Berlin und Heidenheim: Bedeutung von Inhibitoren und Giften für die Erforschung elektro-chemischer Vorgänge an Metalloberflächen.

Die Inhibition ist die Wirkung einer Belegung der Elektrodenoberfläche mit Fremdstoffen auf einen ablaufenden Elektrodenprozeß. Die Inhibitorempfindlichkeit der Metalle steigt mit wachsender Affinität der Oberflächenatome zum Inhibitor und wird um so kleiner, je schneller die Atome in den oberen Atomlagen ihre Plätze wechseln. So zeigen hochschmelzende Metalle größere Inhibitorempfindlichkeit als bei niederen Temperaturen schmelzende.

Die hauptsächlichen Wirkungen der Inhibition bestehen in einer Polarisation, negativer Katalyse von Folgereaktionen und einer Beeinflussung der Metallabscheidung bzw. Auflösung. Möglich sind: Konzentrations-, Blockierungs-, Kristallisations- und Vergiftungspolarisation. Auch Beeinflussung der Aktivierungspolarisation ist möglich. Die Blockierungspolarisation kommt durch eine Blockierung aktiver Stellen zustande, deren Elektronenaustrittsarbeit erhöht wird. In der Kristallisationspolarisation ist im wesentlichen die Keimbildungsarbeit enthalten.

Bei der Metallabscheidung liegt eine doppelte Inhibitorwirkung vor: a) Blockierung der aktiven Zentren, b) Bildung neuer Schichtkeime. Dementsprechend treten mit zunehmender Inhibition verschiedene Wachstumstypen auf. Bei fehlender Inhibition wächst von einem vorhandenen Keim aus eine Schicht über die Unterlage in die Breite, bis durch die Bildung eines neuen Schichtkeimes auf ihrer Oberfläche eine neue Lage ausgelöst wird („Feldlinienorientierter Isolationstyp“). Bei geringer Inhibition werden bevorzugt die Schichtkeime blockiert, so daß die Schichten mehr in die Breite wachsen können („Basisorientierter Reproduktionstyp“). Stärkere Inhibition behindert auch das Breitenwachstum, während durch Bildung neuer Schichtkeime die Entstehung neuer Schichten gefördert wird. („Feldorientierter Texturstyp“). Sehr starke Inhibition ruft eine diffuse Anhäufung kleiner Kriställchen hervor.

H. GERISCHER, Göttingen: Die Messung der Austauschstromdichte beim Gleichgewichtspotential.

Der Polarisationswiderstand einer Elektrode in der Umgebung des Gleichgewichtspotentials wird bestimmt durch die Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts in Abhängigkeit vom Potential und die Nachlieferungsgeschwindigkeit der ladungsaustauschenden Stoffe zur Elektrode. Der Durchtrittswiderstand ist der Austauschstromdichte umgekehrt proportional. Die Stoffnachlieferung kann durch reine Transportvorgänge oder zusammen mit vorgelagerten Reaktionen erfolgen. Kennt man die Geschwindigkeit dieser Vorgänge, so kann man aus dem Polarisationswiderstand die Austauschstromdichte errechnen.

I. Gleichstrom: Bei starkem Rühren stellt sich für jede Stromstärke ein stationärer Zustand ein. Der Beitrag der Diffusionsvorgänge zum „stationären Polarisationswiderstand“ ergibt sich aus den Diffusionsgrenzströmen. Ein durch gehemmte, vorgelagerte Reaktionen entstehender Beitrag der Konzentrationspolarisation läßt sich im allgem. nicht von dem Durchtrittswiderstand abtrennen. Man kann also durch Polarisationsmessungen mit Gleichstrom nur ermitteln, ob merkliche Durchtritts- oder Reaktionshemmung vorhanden ist.

II. Wechselstrom: Die Elektrode verhält sich bei kleiner Spannungsamplitude wie ein Kondensator mit der reinen Doppelschichtkapazität, dem ein komplexer Polarisationswiderstand parallel geschaltet ist. Dieser setzt sich zusammen aus dem rein Ohmschen Durchtrittswiderstand und einem komplexen „Diffusionswiderstand“ mit kapazitiver Komponente, der von den Konzentrationsänderungen herrührt. Während der Durchtrittswiderstand unabhängig von der Frequenz des Wechselstromes ist, nimmt der Diffusionswiderstand mit zunehmender Frequenz ab. Bei der Berechnung des Frequenzganges für die Möglichkeiten: Reine Diffusion, Diffusion + vorgelagerte homogene oder heterogene Reaktion ergeben sich charakteristische Unterschiede, die eine Abtrennung des Durchtrittswiderstandes und eine Aussage über die Art der vorgelagerten Reaktion möglich machen sollten.

III. Versuche: Messungen an Hg-Elektroden in HClO_4 + $\text{Hg}_2(\text{ClO}_4)_2$ ergaben einen reinen Diffusion entspr. Frequenzgang. Der Durchtrittswiderstand ist sehr klein. Die Austauschgeschwindigkeit beträgt ca. 5 A/cm² bei einer Hg_2^{2+} -Konzentration von $3,6 \cdot 10^{-4}$ m. Messungen an Pt-Elektroden im Redoxsystem $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in verschiedenen Elektrolyten zeigten einen Frequenzgang, der einer vorgelagerten heterogenen Reaktion entspricht und als Adsorptionsschritt gedeutet wird, dessen Geschwindigkeit langsam ist gegenüber der des eigentlichen Ladungsaustauschs.

Aussprache:

E. Lange, Erlangen: Man kann von einer Analyse des Potentialverlaufs bei einem Gleichstromstoß ähnliche Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erwarten. Vortr.: Die Verhältnisse bei einem Gleichstromstoß sind mathematisch sehr viel komplizierter als bei einfach periodischem Wechselstrom.

J. O'M. BOCKRIS, London: Zusammenhänge zwischen der Natur der metallischen Grenzflächen und der Wasserstoffüberspannung.

Experimentell wurden drei Metallgruppen festgestellt, die sich durch den geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang bei der H_2 -Entwicklung unterscheiden. Metalle mit einer hohen Überspannung, z. B. Hg, Pb, Sn, und Tl gehören der Gruppe (a) an; W, Ni, Mo, Nb, Ca, Au und Fe mit einer mittleren Überspannung zu Gruppe (b); und Pt und Pd mit niedriger Überspannung zu Gruppe (c).