

p_H konstant gehalten. Aus beiden Arbeiten folgt, daß bei der tropfenden Quecksilberelektrode die oben angeführte Voraussetzung nicht erfüllt ist und daß die erste Stufe um den Betrag des kinetischen Stroms erhöht wird, der durch die Geschwindigkeit des Zerfalls von Komplex



bestimmt ist (vgl. R. BRDIČKA und K. WIESNER¹). Diese Tatsache wurde nicht nur durch die Diskrepanz der Werte der Komplexbildungskonstante bestätigt, die bei verschiedenen Wasserstoffionen- bzw. Komplexkonzentrationen erhalten wurden, sondern auch durch andere Kriterien, wie z. B. durch den Umstand, daß die Höhe der ersten Stufe nicht entsprechend der ILKOVIČ-Schen Gleichung der zweiten Wurzel der Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers proportional ist; auch die Temperaturabhängigkeit der Stufenhöhe und die Verschiebung des Halbstufenpotentials sprechen für diese Annahme. Die oszillographischen Kurven² sowie die polarographischen Kurven, die bei der anodischen Oxydation der Amalgame in der Lösung des Komplexons erhalten wurden, zeigen, daß die Geschwindigkeit der Komplexbildung die übliche Geschwindigkeit der Ionenreaktionen nicht erreicht.

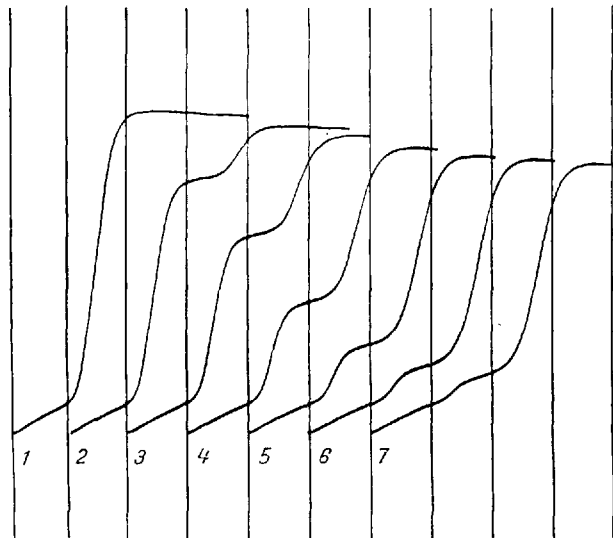


Abb. 1. Stromspannungskurven von Cd-Komplexon I, erhalten mit Hilfe der Hg-Strahlelektrode. Die erste Kurve zeigt die kathodische Stufe von freien Cd^{++} -Ionen; an den anderen Kurven erscheint die Cd-Komplexonstufe, die mit der steigenden analytischen Komplexkonzentration (c_s) wächst.

Die Lösung enthält 10^{-3} m $CdBr_2$, $p_H = 4,28$ (Acetatpuffer), die Ionenstärke wird durch entsprechende KCl-Konzentration auf $\mu = 0,2$ gehalten.

Kurve Nr.	1	2	3	4	5	6	7
$c_s \cdot 10^4$	0	3,92	7,69	14,81	27,59	48,49	78,05

Die Tatsache, daß bei wachsender Durchflußgeschwindigkeit des Quecksilbers der kinetische Anteil an der Stufenhöhe vermindert wird, hat J. KORYTA dazu geführt, anstatt der tropfenden Quecksilberelektrode eine modifizierte strömende Quecksilberelektrode anzuwenden. Das Prinzip dieser Elektrode besteht darin, daß der Quecksilberstrahl, der aus einer verhältnismäßig breiten konischen Kapillare (von ca. 0,1 mm innerem Mündungsdurchmesser) austritt, durch ein Glasplätt-

chen unterbrochen wird. Diese Elektrode hat den Vorteil, daß sich die Diffusionsschicht an der Elektrodenoberfläche so schnell erneuert, daß die kinetischen Ströme an ihr nicht mehr in Erscheinung treten, wie J. KORYTA an mehreren Beispielen gezeigt hat. (Siehe Abb. 1.)

Mit dieser Methode hat er in Lösungen von verschiedener Ionenstärke folgende Komplexbildungskonstanten ermittelt:

$$\begin{aligned} \text{für } \mu &= 0,1 \log K_{CdX} = 9,16 \\ \text{für } \mu &= 0,2 \log K_{CdX} = 8,85 \\ \text{für } \mu &= 0,3 \log K_{CdX} = 8,61 \\ \text{für } \mu &= 0,2 \log K_{PbX} = 10,68 \\ \text{für } \mu &= 0,2 \log K_{ZnX} = 10,35 \end{aligned}$$

Mit Rücksicht auf die Grenzen der Ablesungsgenauigkeit, an polarographischen Stromspannungskurven können durch diese Methode Komplexbildungskonstanten von Nitrilotriessigsäure bis zur Größenordnung von 10^{11} bestimmt werden.

Der Wert von $\log K_{ZnX} = 10,35$ für $\mu = 0,2$ steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen, welcher auf Grund der potentiometrischen Messungen von H. ACKERMANN und G. SCHWARZENBACH¹ bestimmt wurde. Diese Autoren fanden für $\mu = 0,1$, $\log K_{ZnX} = 10,49$.

J. KORYTA und I. KÖSSLER

Physikalisch-chemisches Institut der Karls-Universität und Institut der analytischen Chemie II der Technischen Hochschule, den 1. Dezember 1949.

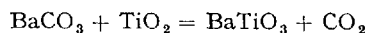
Summary

An attempt to measure the equilibrium constant with regard to the complex formation of nitrilotriacetic acid (SCHWARZENBACH's complexone I) with some heavy metals has been carried out by means of the polarographic method. The metallic ions bound in the complex are deposited at a more negative potential than the free cations, so that two separate waves appear on the current-voltage curve. However, the heights of these waves are not proportional to the respective concentrations, because of the interference of kinetic factors that are involved in the reduction process. These factors were eliminated by using a streaming mercury electrode with which the following constants of complex formation have been found: $\log K_{CdX} = 9.16$, $\mu = 0.1$; $\log K_{CdX} = 8.85$, $\mu = 0.2$; $\log K_{CdX} = 8.61$, $\mu = 0.3$; $\log K_{PbX} = 10.68$, $\mu = 0.2$; $\log K_{ZnX} = 10.35$, $\mu = 0.2$; μ denotes the ionic strength of the solution.

¹ H. ACKERMANN und G. SCHWARZENBACH, *Helv. chim. acta* 32, 1543 (1949).

The Synthesis of Barium Titanate

Experiments have been made in order to explain the mechanism of the reaction



the product of which, ferroelectric barium titanate, is well known. Pure $BaCO_3$ and TiO_2 (the latter obtained by hydrolysis of $TiCl_4$ —rutile structure) were mixed in molar ratio 1:1, pressed to cylindric disks and heated at temperatures of 100, 200, ... 1,200, and 1,300° C during 3 hours.

Preliminary differential thermal analysis confirmed the fact that TiO_2 facilitates the dissociation of $BaCO_3$ which in this case lies distinctly below 1,000° C, while for pure $BaCO_3$ a temperature of 1,300° C is required.

¹ R. BRDIČKA und K. WIESNER, *Coll. Czech. Chem. Com.* 12, 138 (1947).

² J. HEYROVSKY, *Z. phys. Chem.* 193, 77 (1943).

The progress of the synthesis was studied by treating powdered samples of heated specimens with the following, selectively acting acids: $n/1$ CH_3COOH , conc. HCl , $n/1$ HCl and by determination of the CO_2 content of the fired substance by heating it at $1,200^\circ\text{C}$ to constant weight.

The acids act as follows: $n/1$ CH_3COOH dissolves only BaCO_3 and partly the intermediate compounds. Conc. boiling HCl dissolves only that part of the TiO_2 which has reacted, leaving the primary rutile form undissolved. $n/1$ HCl dissolves TiO_2 of the intermediate compounds but does not attack the primary TiO_2 and the end-product of BaTiO_3 . These determinations were reproducible within limits below one per cent.

The result of these investigations, supported by X-ray diagrams can be summarized as follows: The loss of CO_2 takes place between 800 and $1,000^\circ\text{C}$, increasing from 10 to 100% respectively. The amount of TiO_2 soluble in conc. HCl is at 800°C equivalent to the evolved CO_2 but reaches only 64% of the latter with the samples of $1,000^\circ\text{C}$. At this temperature the maximum content of intermediate compounds, soluble in $n/1$ HCl was observed, being 43% of the total TiO_2 . The difference of 21% can be assigned to the end product BaTiO_3 .

In spite of the fact that the loss of CO_2 exceeds distinctly the formed amount of BaTiO_3 , no signs of BaO were observed in the X-ray diagrams. Therefore it can be assumed that BaO is bound in the intermediate compounds, of which the maximum, as mentioned, is formed at $1,000^\circ\text{C}$. These compounds are more alkaline-like: $2 \text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$ or $3 \text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$. By further increase of temperature the differences between TiO_2 , soluble in conc. HCl ($= \text{BaTiO}_3 + \text{intermediate compounds}$) and the diminishing content of the TiO_2 , soluble in $n/1$ HCl (corresponding to the intermediate compounds) is increasing, which indicates the formation of a growing amount of BaTiO_3 .

At 1300°C the system gets stable because the amount of TiO_2 soluble in $n/1$ HCl diminishes to zero, while practically 100% of it becomes soluble in conc. HCl , what corresponds to 100% of BaTiO_3 .

W. TRZEBIATOWSKI, J. WOJCIECHOWSKA, and J. DAMM

Institute of Inorganic Chemistry, University and Institute of Technology, Wrocław (Poland) September 3, 1949.

Résumé

On a étudié au moyen d'acides convenables, agissants sélectivement et au moyen de diagrammes de poudre le progrès de la synthèse de barium titanate: $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 = \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$. On a constaté, qu'à la présence de TiO_2 la dissociation de BaCO_3 commence déjà au-dessous de 1000°C , mais BaO ne paraît pas être immédiatement transformé en titanate, mais en intermédiaires composées plus alcalines. A température élevée, les titanates intermédiaires disparaissent et la part de BaTiO_3 atteint 100% à 1300°C .

Über den Einfluß von Carubin und Flohsamenschleim auf die mechanischen Eigenschaften von Agar-Agar-Gelen

Das Geliervermögen hochmolekularer Verbindungen kann durch Elektrolyte und Nichteinktrolyte beeinflusst werden¹. So wird die Festigkeit von Carrageen-Gel z. B.

durch Zusatz eines geeigneten Polysaccharides und eines Elektrolyten stark erhöht¹.

In der vorliegenden Untersuchung werden die mechanischen Eigenschaften von Agar-Agar-Gelen – 24 Stunden nach Herstellung – bei Zimmertemperatur nach folgenden Methoden bestimmt²:

1. Messung der Bruchfestigkeit mit dem TARR-BAKER-Geltester³. Es wird dabei ein Stempel in das Gel hineingetrieben und der Druck, bei dem das Gel bricht, bestimmt.

2. Messung der Zusammensackung eines freistehenden Gels mit dem COX-HIGBY-Ridgelmeter⁴.

3. Messung des Schermoduls und der Beanspruchung bis zum Reißen in Dyn/cm^2 nach SCHWEDOFF⁵ im Jullander-Säverborn-Doppelzylinder-Apparat⁶.

Tabelle I

Bruchfestigkeit verschiedener Gele

Agar %	Zusatz %	Bruchfestigkeit in cm Wassersäule (Tarr-Baker-Geltester)
1,00	—	160
0,75	—	93
0,50	—	21
0,25	—	0
0,50	0,05 Carubin	66
0,50	0,10 Carubin	106
0,50	0,25 Carubin	115
0,25	0,05 Carubin	5
0,25	0,10 Carubin	11
0,25	0,25 Carubin	33
0,50	0,05 Flohsamenschleim	24
0,50	0,10 Flohsamenschleim	26
0,50	0,25 Flohsamenschleim	34
0,25	0,05 Flohsamenschleim	0
0,25	0,10 Flohsamenschleim	2
0,25	0,25 Flohsamenschleim	14

Aus Tabelle I geht hervor, daß durch Carubin und Flohsamenschleim, die selbst nicht gelieren, die Bruchfestigkeit von Agar-Agar-Gelen außerordentlich gesteigert wird. (Borax vermag diese Wirkung noch wesentlich zu verstärken. – Teils konnten mit Flohsamenschleim, wohl anderer Provenienz, noch bedeutend festere Gele hergestellt werden.)

Nun wurden Gele gleicher Bruchfestigkeit, aber variabler Zusammensetzung hergestellt und ihre mechanischen Eigenschaften nach verschiedenen Methoden gemessen (Tabelle II).

Bei gleicher Bruchfestigkeit besitzen die Mischgele einen geringeren Schermodul aber bedeutend erhöhte elastische Verformbarkeit. Sie sind weniger brüchig und durch Ösen usw. viel weniger verletzbar. Weiter konnte festgestellt werden, daß die Mischgele haltbarer sind und keine Synärese zeigen. – Bei Pektin/Zucker-Gelen und Gelatinegelen konnte durch Zusatz von Flohsamenschleim und Carubin keine Verbesserung der Geleigenschaften beobachtet werden.

¹ G. L. BAKER, J. W. CARROW und C. W. WOODMANSEE, Food. Ind. 27, 107 (1949).

² H. NEUKOM, Mitt. Lebensmitt. Hyg. 39, 21 (1948).

³ G. L. BAKER, Ind. Eng. Chem. 18, 89 (1926).

⁴ R. E. COX und R. H. HIGBY, Food Ind. 16, 441 (1944).

⁵ TH. SCHWEDOFF, J. Phys. 8, 341 (1889).

⁶ S. SÄVERBORN, Diss. (Uppsala 1945).

¹ H. NEUKOM, Diss. ETH. (1949).