

Bestimmung der Oxydationsfähigkeit des Bariumtitanats(IV)

J. NOVÁK und P. COUFOVÁ

*Physikalisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften,
Prag 8*

Eingegangen am 9. Oktober 1967

In revidierter Form am 23. September 1968

Es wird ein Titrationsverfahren zur Bestimmung der Oxydationsfähigkeit bzw. des Sauerstoffüberschusses in Proben von reinem Bariumtitanat(IV) und Kristallen mit einer Beimischung von Kobalt und Nickel nach dem Glühen der Kristalle in einer Sauerstoffatmosphäre beschrieben. Dieses Verfahren beruht in der Auflösung der Proben in konzentrierter Orthophosphorsäure unter Zugabe von Eisen(II)-salz in Form des Eisen(II)-phosphats und in der Rücktitration dessen Überschusses mit Permanganat gegen Ferroin als Indikator. Die Oxydationsfähigkeit der Proben reinen Bariumtitanats(IV) wird in Verbindung mit der Messung der Ultrarotspektren durch die Entstehung von Peroxiden in den auf 900°C in einer Sauerstoffatmosphäre geglühten Proben ausgedeutet. In den Proben mit einer Beimischung von Co(II)-Ionen wurde zugleich deren quantitative Oxydation zu Co(III)-Ionen nachgewiesen und ein Verfahren zur Bestimmung neben den Peroxidbindungen vorgeschlagen. Bei den Kristallen mit einer Beimischung von Nickel wurde unter den gleichen Bedingungen lediglich eine nichtquantitative Oxydation des Nickels festgestellt.

Titrimetric determination of oxidative properties of pure barium titanate specimens and of crystals containing nickel and cobalt, after annealing the crystals in oxygen atmosphere, is described. The procedure is as follows: the specimens are dissolved in concentrated phosphoric acid, iron(II) salt in the form of a phosphate is added, its excess is retitrated with permanganate, using ferroin as indicator. The oxidative properties of pure barium titanate samples annealed at 900°C in oxygen may be explained on the basis of infra-red spectra by the formation of peroxides in these samples. In samples containing cobalt, its quantitative oxidation to cobalt(III) was proved and a method for its determination, apart from peroxidic bonds, was suggested. Under similar conditions, in crystals containing nickel, only nonquantitative oxidation of nickel was found.

Vom Gesichtspunkt der Herstellung und der Eigenschaften von Kristallen oxydischer Stoffe tritt nicht nur die Frage der Ermittlung des Gehalts an Oxiden der Grundstoffe, des Gehalts an Verunreinigungen oder beigemischten Ionen immer mehr in den Vordergrund sondern es gewinnt in der letzten Zeit auch die Frage der Bestimmung der Wertigkeiten der eingebauten Ionen, evtl. die Sauerstoff-Nichtstöchiometrie erhöhte Bedeutung. In der chemischen Literatur der letzten Jahre wendet man die Aufmerksamkeit hauptsächlich dem Studium der Spinell- und Perowskitstrukturen zu, u. zw. sowohl vom Gesichtspunkt der Reduktionsfähigkeit als auch der Bestimmung des Gehalts an Ionen in höherwertiger Form, wie des dreiwertigen Kobalts, Nickels, Kupfers, des vierwertigen Chroms u. dgl. Eine Über-

sicht der Verfahren zur Bestimmung der Oxydations- und Reduktionsfähigkeit wird in der Arbeit [1], und die Bewertung dieser Methoden, die brauchbar für die Analyse von Ferriten sind, in der Arbeit [2] angeführt.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns auf die Bestimmung der Oxydationsfähigkeit von Einkristallen des Bariumtitanats(IV) eingestellt, einerseits von reinen Kristallen mit einem unterschiedlichen Verhältnis von Bariumoxid zum Titan(IV)-oxid, andererseits von Kristallen mit einer Beimischung von Kobalt und Nickel. Die Kristalle wurden nach der *Remeikaschen* Methode aus einer Kaliumfluoridschmelze [3, 4] hergestellt. Bei den beigemischten Kobaltionen, die sich an der Stelle des vierwertigen Titans im BaTiO_3 -Gitter befinden, verläuft bei der Wärmebehandlung in einer Sauerstoffatmosphäre eine Oxydation, die zum Verschwinden des EPR-Signals des zweiwertigen Kobalts [5] führt.

Gleichzeitig kommt es bei der Wärmebehandlung zu einem Entweichen von TiF_4 (aus Gründen des Einbauens von Fluor in das Gitter) und damit zu einer Verschiebung der Oxid-Stöchiometrie zugunsten des Bariums [6], und so zu Möglichkeiten der Bildung von mehrsauerstoffhaltigen Verbindungen des Bariums in den Kristallen [7]. Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist die Ermittlung des quantitativen Grades der Oxydationsfähigkeit von reinen BaTiO_3 -Kristallen und von Kristallen mit einer Beimischung von Kobalt und Nickel. Das vorgeschlagene Verfahren beruht in der Auflösung des Bariumtitanats(IV) in konzentrierter Orthophosphorsäure unter Zugabe einer bekannten Menge von Eisen(II)-phosphat und in der Rücktitration des nichtverbrauchten Eisen(II)-salzes mit einer Kaliumpermanganatlösung unter Benutzung von Ferroin als Indikator [8].

Experimenteller Teil

Zubereitung der Probe für die Analyse

Die nach dem *Remeikaschen* Verfahren hergestellten Kristalle wurden im Quarzrohr, eingebracht in ein Platinschiffchen, in einem Widerstandsofen bei einer Temperatur von 900°C im Sauerstoffstrom während der Dauer von 24 Stdn. geglüht. Für die eigentliche Analyse wurden dann die Kristalle zu einem feinen Pulver zerrieben, u. zw. entweder in einer Achatreibschale oder auf dem Gerät Grindomat MM der Fa. Kurth Retsch, BRD, in der Achatreibschale. Die Gesamtzusammensetzung der analysierten Proben wird in Tabelle 1 angeführt. Die Zersetzung der Probe wurde in einem Gerät nach *Kleinert* und *Funke* [9] durchgeführt, u. zw. in 85%iger Orthophosphorsäure bei $145^\circ \pm 5^\circ\text{C}$ unter einer Argon-Schutzatmosphäre, die durch Kupfer(I)-salz von Sauerstoffspuren befreit wurde [10].

Chemikalien und Gerät

Eisen(II)-phosphat wurde hergestellt durch Auflösen von 60 mg Eisen ANVM aus Eisenpentacarbonyl in einem 100 ml Meßkolben in 10 ml 85%iger Orthophosphorsäure p. a. und 10 ml Wasser unter Erwärmen. Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und der Kolben verstöpselt.

0,005 N Kaliumpermanganatlösung wurde durch Verdünnen einer 0,1 N Stammlösung zubereitet.

Die übrigen benutzten Chemikalien besaßen die Reinheit p. a.

Tabelle 1

Gesamtzusammensetzung der verwendeten Einkristalle BaTiO₃

Bezeichnung der Probe Mol. % im Einsatz	Bestimmt (Gew. %)						beigemischtes Element
	BaO	TiO ₂	Pt	Fe	K	F	
BaTiO ₃ rein	65,72	34,26	0,05 ₈	0,005	0,22	0,12	—
1,2BaO : 1,0TiO ₂	65,84	34,17	0,14 ₈	0,004	0,02	0,03	—
1,5BaO : 1,0TiO ₂	66,21	33,85	0,33	0,002	0,02	0,03	—
1,0BaO : 1,2TiO ₂	64,80	34,50	0,002	0,007	0,58	0,21	—
BaTiO ₃ 1,0% Co	—	34,09	0,04	0,003	0,24	0,16	0,12 ₈ (Co)
BaTiO ₃ 2,5% Co	—	33,88	0,05	—	0,23	0,24	0,27 (Co)
BaTiO ₃ 5,0% Co	65,75	—	0,04	—	—	—	0,66 (Co)
BaTiO ₃ 0,75% Ni	65,49	34,69	0,04	0,005	0,26	0,25	0,19 ₅ (Ni)
BaTiO ₃ 1,0% Ni	65,70	34,19	0,04	0,004	0,18	0,25	0,30 (Ni)
BaTiO ₃ 1,5% Ni	—	—	—	—	0,26	0,38	0,38 (Ni)
BaTiO ₃ 2,5% Ni	65,23	34,33	0,04	0,005	0,27	0,37	0,48 (Ni)
BaTiO ₃ 5,0% Ni	—	—	0,04	0,002	0,15	0,40	0,54 (Ni)

Arbeitsverfahren

In das Reagenzglas des Gerätes, in welchem die Probe gelöst wird, wägt man 100 bis 250 mg der Probe ein, die in Teilchen von nicht größer als 5 µm zerrieben wurde, und überschiebt diese mit 7 ml konzentrierter Orthophosphorsäure. Nach der Zusammenstellung des Gerätes wird aus der Lösung mit der Probe durch Einführen von Argon für eine Dauer von 10 Min. die Luft verdrängt. Hierauf wird nach dem Aufheben des oberen Teils des Gerätes unter ständigem Durchgang des Argons mittels einer Pipette genau 1 ml einer Eisen(II)-phosphatlösung zugegeben und das Gerät wiederum verschlossen. Mit einem Brenner wird die Probe auf eine Temperatur von 145° ± 5°C erhitzt und bei dieser Temperatur für die Dauer von 1 Std. gehalten. Sodann wird die Probe auf Zimmertemperatur auskühlen gelassen.

Inzwischen werden in einen Erlenmeyerkolben von 150 ml Inhalt 20 ml Wasser, 5 ml konzentrierte Orthophosphorsäure und 3 ml konzentrierte Perchlorsäure abgemessen und abgekühlt (die Lösung erwärmt sich mäßig beim Mischen). Nun werden 2 Tropfen 0,005 N Ferroin und einige Tropfen Eisen(II)-phosphat zugegeben, worauf die Lösung mit 0,005 N Permanganat aus einer 10 ml Bürette, die das Ablesen von 0,02 ml ermöglicht, bis zum Verschwinden der roten Färbung titriert wird. Darnach wird die zersetzte Probe aus dem Reagenzglas hinzugegossen, das zweimal mit Wasser ausgespült wird, und titriert (Verbrauch A). Zur titrierten Lösung wird 1 ml Eisen(II)-phosphat abgemessen und abermals titriert (Verbrauch B). Der Unterschied (B - A) · 100/n gibt die Oxydationsfähigkeit von 100 mg Probe an, ausgedrückt in ml des 0,005 N Reagens.

Die in ml des Reagens angegebenen Werte werden in analytischen Arbeiten üblicherweise auf Gewichts-% des zu bestimmenden Elements umgerechnet. In physikalischen Arbeiten hingegen benutzt man häufiger die Darstellung der Anzahl der Störungen in 1 cm³ des untersuchten Stoffs [11], wie sie sich z. B. aus der Smakulischen Formel [12] aus der abgemessenen Kurve der optischen Absorption berechnen läßt. Im Falle der Oxydations- oder Reduktionsfähigkeit bestimmt man durch ein zweckmäßig gewähltes analytisches Verfahren die Anzahl der Elektronen, die im festen Stoff bei der vorherge-

henden Behandlung der Probe in Reaktion getreten sind. Man kann deshalb die Größe $n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3$ (definiert als die Anzahl der analytisch ermittelten Störungen, die mit dem Übergang eines Elektrons verbunden sind) aus den Angaben der chemischen Analyse gemäß der wie folgt angeführten Formel berechnen:

$$n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3 = \frac{\rho \cdot V_b \cdot f \cdot N \cdot A}{n \cdot 1000}$$

worin bedeutet

ρ die Dichte des untersuchten Stoffs in g/cm^3

V_b der Verbrauch an Titrationsreagens in ml

f der Faktor des Titrationsreagens

N die Normalität des Titrationsreagens

A Avogadro'sche Zahl

n Einwaage in g

Weil üblicherweise die Ergebnisse der chemischen Analysen auf Gewichts-% irgend-eines Elements umgerechnet werden, z. B. auf Gew.-% Eisen oder Sauerstoff oder defektes BaTiO_3 , geben wir noch die Formel für $n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3$ für den Fall der Darstellung der Ergebnisse in Gew.-% des Elements an:

$$n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3 = \frac{\rho \cdot (\text{Gew.}\% \text{ R}) \cdot n_v \cdot A}{M_R \cdot 100}$$

worin bedeutet

R das Element oder die Verbindung, auf welche die Umrechnung vorgenommen wird

n_v Anzahl der Elektronen, die das chemische Äquivalent R bestimmen

M_R Atom- oder Molekulargewicht von R

Ergebnisse und Diskussion

Orthophosphorsäure bietet bei der Bestimmung der Oxydations- oder Reduktionsfähigkeit von Stoffen durch ihre Thermostabilität und komplexbildenden Eigenschaften in Wechselbeziehung mit Eisen(III)- und Eisen(II)-salzen einen Vorteil. Für den angeführten Zweck wurde sie von manchen Autoren [9, 13–16] bei der Bestimmung des zweiwertigen Eisens in Ferriten erfolgreich benutzt. Proben von Bariumtitanat(IV), Strontiumtitanat(IV) und Mischkristallen werden von ihr verlässlich gelöst, wenn sie in großem Überschuß verwendet wird. Man kann 100 mg BaTiO_3 in 7 ml Orthophosphorsäure während 1 Std. bei 130°C lösen, oder bei 200°C die gleiche Menge Strontiumtitanat(IV), falls die Korngröße der Probe kleiner als $10 \mu\text{m}$ ist. Eine langfristige Erwärmung der Orthophosphorsäure führt zur Entstehung einer Trübung in der zersetzten Probe, wodurch jedoch das weitere Verfahren nicht beeinträchtigt wird. Bei Verwendung der Zersetzung zur Bestimmung der Oxydations- oder Reduktionsfähigkeit von Stoffen bei Anwendung des Ferro-Ferrisystems ist es jedoch notwendig, auf die Tatsache Bedacht zu nehmen, daß eine Erhitzung der Orthophosphorsäure auf höhere Temperaturen in Gegenwart eines Eisen(II)-salzes zur Oxydation der Eisen(II)-Ionen unter Entstehung von phosphoriger Säure bis gasförmigen Produkten führt [15]. Deshalb ist es notwendig, bei der Bestimmung der Oxydationsfähigkeit die Bedingungen der Zersetzung der Probe dermaßen zu wählen, daß diese Einflüsse vernachlässigbar sind. Für Bariumtitanat-

(IV) ist dies eine Zersetzungstemperatur bis zu 150°C für eine Dauer von 1 1/2 Stdn. bei Verwendung des Titrationsreagens in einer Konzentration 0,005 N. Unter diesen Bedingungen liegen die durch die Erhitzung verursachten Veränderungen des Ferro-Ferrisystems unterhalb der Wahrnehmungsgrenze und sind lediglich durch

Tabelle 2

Ermittelte Werte der Oxydationsfähigkeit der Kristalle BaTiO₃, 24 Stdn. im Sauerstoffstrom bei einer Temperatur von 900°C geblüht

Bezeichnung der Probe Mol.% des Einsatzes	[$n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3$] · 10 ⁻²⁰	
	Berechnung aus der Bei- mischung	gefunden
BaTiO ₃ 1 : 1		0,38
1,2BaO : 1,0TiO ₂		0,59
1,5BaO : 1,0TiO ₂		1,93
BaTiO ₃ 1,0% Co	0,77	1,22
BaTiO ₃ 2,5% CoO	1,71	2,08
BaTiO ₃ 5,0% Co	4,18	4,70
BaTiO ₃ 0,75% Ni	1,23	0,52
BaTiO ₃ 1,0% Ni	1,90	0,56
BaTiO ₃ 1,5% Ni	2,40	0,58
BaTiO ₃ 2,4% Ni	3,03	0,81
BaTiO ₃ 5,0% Ni	3,40	0,91

kolorimetrische Methoden erkennbar [15]. Bei Erhöhung der Auflösungstemperatur auf 180°C stellt die Veränderung der Oxydation des Eisen(II)-salzes bereits 0,2 ml des 0,005 N Reagens dar und mit einer Temperaturerhöhung bei konstanter Zeit wird diese Veränderung noch weiter gefördert. Ferner war es notwendig, die Frage des Indikatorumschlags zu lösen und die Hydrolyse des Titans zu verhindern. In Orthophosphorsäure ist der Umschlag des Indikators schleppend und für das gegebene Material kann für dessen Verbesserung Schwefelsäure nicht herangezogen werden, wie dies die Autoren der Arbeit [9] empfehlen. Die Verwendung von Chlorwasserstoffsäure zum Ansäuern der zu titrierenden Lösung bewirkt besonders in unzureichend abgekühlten Lösungen einen höheren Reagensverbrauch. Wir haben nun festgestellt, daß Perchlorsäure den Umschlag des Ferroins derartig verbessert, daß er durch die Zugabe eines Tropfens des Titrationsreagens bestimmbar ist, wobei zugleich die Ausscheidung von Titan beim Verdünnen der Lösung hintangehalten wird. Eine weitere Anordnung dieses Titrationsverfahrens wurde in der Weise gewählt, um einerseits den Einfluß der Menge des Indikators auf das Ergebnis, andererseits den Einfluß des gelösten Sauerstoff in der zu titrierenden Lösung zu eliminieren. Das Verfahren wird weiter nicht durch die Anwesenheit von Fluor und dreiwertigem Eisen, Kobalt oder Nickel behindert, die nur durch deren Färbung bei deren hohen Gehalten stören können. Auch das in den Proben mit einem Überschuß an Barium in größeren Mengen vorhandene Platin beeinträchtigt nicht die Bestimmung bis zu 5 mg Platin in der eingewogenen Probe.

Nach dem angeführten Verfahren wurden Einkristalle von Bariumtitanat(IV) einerseits mit dem stöchiometrischen, andererseits mit einem unterschiedlichen Verhältnis $\text{BaO} : \text{TiO}_2$, die nach dem Schmelzen einem Glühen in einer Sauerstoffatmosphäre bei 900°C für eine Dauer von 24 Stdn. unterworfen wurden, analysiert. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, wurde eine sich erhöhende Oxydationsfähigkeit der Proben mit ansteigendem Gehalt an Barium in den Kristallen gefunden. Bei der Probe $1,5\text{BaO} : 1,0\text{TiO}_2$, bei der die Reproduzierbarkeit dieses Verfahrens nachgeprüft wurde, bewegte sich von 12 parallel durchgeführten Bestimmungen der Verbrauch an $0,005\text{ N}$ Permanganatlösung im Bereich $1,12\text{--}1,02\text{ ml}$ mit einem Mittelwert von $1,038\text{ ml}$ bei Verwendung einer Einwaage von $100,0\text{ mg}$ für eine Bestimmung. Nach diesem Verfahren ist es möglich, noch $0,03\text{ Gew.}\%$ aktiven Sauerstoffs mit einem Fehler von $\pm 20\%$ aus einer Einwaage von 200 mg zu bestimmen.

Weiter wurde dieses Verfahren zur Analyse einkristallischer Proben von Bariumtitanat(IV) mit einer Beimischung von Kobalt und Nickel herangezogen, wie dies in Tabelle 2 angeführt wird, und für keramische Proben mit einer Beimischung von Chrom [17]. Die Tatsache, daß man eine erhöhte Oxydationsfähigkeit bei den Proben ohne eine Beimischung vorfindet, muß respektiert werden, wenn man nach dem beschriebenen Verfahren die Valenzstufe der heterovalenten beigemischten Ionen, z. B. des dreiwertigen Kobalts oder Nickels, oder des vierwertigen Chroms in Proben des Bariumtitanats(IV) bestimmen will. Da wir in der Arbeit [18] nachgewiesen haben, daß es beim Glühen des Bariumtitanats(IV) in Sauerstoff zu einer Peroxidbildung kommt, gehen wir bei der Wertigkeitsbestimmung der Beimischung nach einigen Verfahren vor, u. zw. entweder entfernen wir das Peroxid durch Reaktion mit Wasser in zugeschmolzenen Glasampullen [19] (ein geeignetes Verfahren für tablettierte Keramiken) oder durch Erhitzen in feuchtem Sauerstoff bei 250°C für eine Dauer von 3 Stdn. [18] (geeignet für pulverförmige Proben), oder wir wählen als Blindversuch eine Probe ohne Beimischung, behandelt unter übereinstimmenden Wärme- und Zeitbedingungen wie die zu analysierende Probe mit beigemischem Ion. Dieses Verfahren ist für Kristalle geeignet, weil ein konstantes Verhältnis $\text{BaO} : \text{TiO}_2 + \text{Beimischung}$ gewährleistet ist. Wenn man bei der Analyse nach diesem Verfahren vorgeht, dann muß man von dem gemessenen Verbrauch für die Probe mit der Beimischung den ermittelten Verbrauch für die Probe ohne Beimischung bei Einhaltung der gleichen Einwaagen abziehen. Führt man einen solchen Vergleich der Werte durch, wie in Tabelle 2 angeführt, d. i. zieht man von den gefundenen Werten der Oxydationsfähigkeit $n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3 \cdot 10^{-20}$ für die Proben mit Kobalt den gefundenen Wert für das stöchiometrische BaTiO_3 $1 : 1$ ab, dann ersieht man eine gute Übereinstimmung des erhaltenen Werts mit jenem Wert $n_{\text{Stör.}}/\text{cm}^3 \cdot 10^{-20}$, wie er aus der Beimischung berechnet wurde. Diese Feststellung stimmt mit den Ergebnissen der optischen Messungen im sichtbaren Spektralgebiet [20] und mit dem Verschwinden des EPR-Signals für das zweiwertige Kobalt [5] überein.

Bei Kristallen mit einer Beimischung von Nickel wurde nur eine teilweise Oxydationsfähigkeit der Nickel(II)-Ionen im Bariumtitanat(IV)-gitter festgestellt, die sich um 25% des insgesamt vorhandenen Nickels bewegt.

Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch nicht allein auf das vorliegende Material beschränkt sondern man kann es auch für die Bestimmung der Oxydationsfähigkeit weiterer Stoffe empfehlen, die in Orthophosphorsäure löslich sind, wie Ferrite, Vanadate(III) und für eine Reihe weiterer Spinelle und Perowskite.

Literatur

1. Novák J., Arend H., *Silikáty* **9**, 59 (1965).
2. Kleinert P., Funke A., *Z. Chem.* **6**, 225 (1966).
3. Remeika P., *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 940 (1954).
4. Arend H., Novák J., *Kristall und Technik* **1**, 93 (1966).
5. Ždánský K., Arend H., Kubeč F., *Phys. Status Solidi* **20**, 653 (1967).
6. Arend H., Coufová P., Novák J., *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 22 (1967).
7. Voľnov I. I., *Perekisi, nadperekisi i ozonidy ščeločnych i ščeločnozemelnych metallov*, S. 60. Nauka, Moskau 1964.
8. Cleve V., *Bull. Soc. Chim.* **43**, 57 (1885).
9. Kleinert P., Funke A., *Z. Chem.* **2**, 155 (1962).
10. Novák J., *Chem. Zvesti* **20**, 545 (1966).
11. Novák J., *Sammelwerk der 3. Konferenz über chemische Analyse von Gläsern.* (Tschechisch.) Hradec Králové 1968, im Druck.
12. Sproull R. L., Bever R. S., Libewitz G., *Phys. Rev.* **92**, 77 (1953).
13. Cheng K. L., *Anal. Chem.* **36**, 1666 (1964).
14. Stewens R. E., s. Seil G. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **15**, 189 (1943).
15. Novák J., Funke A., Kleinert P., *Z. Anal. Chem.* **237**, 339 (1968).
16. Nagato H., *Japan Analyst* **15**, 129 (1966).
17. Novák J., Coufová P., Verbickaja T. N., *Sammelwerk der Konferenz über Ferroelektrizität.* (Russisch.) Riga 1968, im Druck.
18. Novák J., Coufová P., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
19. Novák J., *Chem. Listy* **61**, 581 (1967).
20. Novák J., Coufová P., *Sammelwerk des II. Gesamtstaatlichen Seminars über Monokristalle.* (Tschechisch.) Turnov 1967, im Druck.

Übersetzt von K. Ullrich