

bis sie nach Absetzen der roten Uran-N-BPHA-Kristalle farblos erscheint. Man filtriert, wäscht und fällt Lanthan in den vereinigten Filtraten wie oben. *Scandium* wird nach Zusatz von Ammoniumacetat bei pH 4,8–5,4 gefällt. Neben der früher beschriebenen Methode zur Fällung von *Cer* [2] nach Reduktion zu *Cer*(III) mit Hydroxylamin kann aber auch *Cer*(IV) zu 99–99,5% bei pH 4,8–5,2 gefällt werden. Man digeriert den Niederschlag 2 h bei 50°C am Wasserbad, filtriert und wäscht mit kalter wäßriger 0,1% iger Reagenslösung. Der im Filtrat gefällte Lanthanniederschlag enthält noch 0,5–1% *Cer*. Die Anwesenheit von Acetat, komplexbildender Ionen oder größerer Mengen Chlorid stört bei der Trennung *Cer*/Lanthan. *Nickel*, *Kupfer* und *Zink* stören die Fällung von Lanthan, sofern sie nicht mit Kaliumcyanid maskiert werden. Kleine Mengen Eisen werden mit Natriumsulfit reduziert und anschließend ebenfalls mit Cyanid maskiert. Durch Fällung können ferner abgetrennt werden: *Gallium* (pH 2,0), *Indium* (pH 4,5) *Mangan* (pH 4,8). *Zirkonium* und *Hafnium* können aus 0,5 N Schwefelsäure oder Salzsäure, *Titan*, *Molybdän* und *Wolfram* aus 0,02 N Schwefelsäure oder Salzsäure, *Vanadium* bei pH 2,5, *Niob* und *Tantal* aus 10% iger Schwefelsäure gefällt werden. Die Lanthanfällung erfolgt in den Filtraten durch Erhöhen des pH-Wertes auf 6,7. Im Gegenwart von Tartrat oder Carbonat wird Lanthan unvollständig, in Gegenwart von Citrat oder ÄDTE gar nicht gefällt. Phosphate und Fluoride stören.

1. Anal. Chim. Acta **32**, 52–56 (1965). Presidency College, Calcutta 12 (Indien).
2. SINHA, S. K., and S. C. SHOME: Anal. Chim. Acta **21**, 415 (1959); vgl. diese Z. **176**, 367 (1960).  
L. J. OTTENDORFER

**Die konduktometrische Bestimmung von Lanthan(III) mit Kaliumchromat** ist nach S. PRASAD und M. S. NAGAR [1] möglich, wenn in einer 40% Äthanol enthaltenden Lösung gearbeitet wird. In wäßriger Lösung werden die Ergebnisse durch die Löslichkeit des Lanthanchromates (0,022 g/l bei 25°C) sowie durch nachfolgende Hydrolyse und Dissoziation verfälscht. Die bei direkten und bei Rücktitrationen erhaltenen Kurven zeigen beim Äquivalenzpunkt einen scharfen Knick und indizieren die Bildung von Lanthanchromat  $\text{La}_2(\text{CrO}_4)_3$ .

1. Mikrochim. Acta **1965**, 948–952. Chem. Lab., Banaras Hindu Univ., Varanasi-5 (Indien).  
M. MENGEL

**Zur Bestimmung von Lanthan, Praseodym und Neodym** schlagen S. PRASAD und R. SWARUP [1] die *Leitfähigkeitstitration mit Wolfram(VI)* bei  $27 \pm 0,5^\circ\text{C}$  in wäßriger Lösung mit 10–20% Äthanol vor. Die Reaktion ist stöchiometrisch, und es ergeben sich scharfe Knickpunkte, die der Zusammensetzung  $\text{R}_2(\text{WO}_4)_3$  (R=La, Pr, Nd) entsprechen. In den Versuchen betrug die Konzentration der Seltenen Erden  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  Mol, während mit  $10^{-2}$  M Natriumwolframatlösungen titriert wurde. Der Fehler wird mit etwa 0,45% angegeben.

1. Mikrochim. Acta **1965**, 1105–1109. Dept. Chem., Banares Hindu Univ., Varanasi-5 (Indien).  
K. HENNING

**Über die thermogravimetrische Untersuchung der Picolate und Dipicolate von Lanthan, Praseodym und Neodym** berichten L. MOYNE und G. THOMAS [1]. Zur Fällung der Picolate wurde die saure Lösung von Picolinsäure und Seltenerdmetallperchlorat im Molverhältnis 3:1 bis zu einem pH von 4,6 mit Natronlauge versetzt. Die Dipicolate wurden durch Zugabe einer Lösung von Dinatrium-2,6-dipicolat zur sauren Lösung des Seltenerdmetallperchlorats im Molverhältnis 2:1 und von Natronlauge, in einem Fall bis pH 3, im anderen bis pH 6 dargestellt. Nach dem Filtrieren und Waschen wurden die Präparate jeweils 24 h im Luft-

strom getrocknet. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden an Proben von 300 mg mit einer Thermowaage nach CHEVENARD an Luft bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 150°C/h durchgeführt. Die Picolate der untersuchten Elemente fallen wasserfrei an und besitzen die Formel  $\text{Ln}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_3$  (Ln = La, Pr oder Nd). Ihre Zersetzung beginnt in der Reihenfolge La, Pr, Nd bei 410, 390 bzw. 400°C und führt über ein Dioxymonocarbonat der Formel  $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_2$ , dessen Zersetzung bei 660, 470 bzw. 590°C beginnt, zur bei 750, 540 bzw. 650°C vollständigen Bildung von  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  bzw.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . Die Dipicolate werden bei pH 3 entsprechend der Formel  $\text{Ln}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)_2\text{H} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ , bei pH 6 entsprechend der Formel  $\text{Ln}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  erhalten, wovon die ersteren ab 65°C das gesamte Wasser in einer Stufe, die letzteren ab etwa 60°C 4 und ab etwa 120°C die restlichen 4 Mole Wasser in zwei deutlich abgesetzten Stufen abgeben. Die aus der Zersetzung der Pentahydrate resultierenden wasserfreien Dipicolate gehen bei 240, 260 bzw. 330°C in die Dioxymonocarbonate über, die anderen bei 390, 390 bzw. 380°C. Die Zersetzungstemperaturen der Dioxymonocarbonate und die Bildungstemperaturen der Oxide sind von den oben angegebenen Werten nicht signifikant verschieden. Bemerkenswert ist, daß die Röntgen-Pulverdiagramme der aus der Zersetzung des Picolats und des bei pH 3 erhaltenen Dipicolats von Pr resultierenden Praseodymdioxymonocarbonate unter sich gleich, aber von dem des aus dem Oktahydrat erhaltenen verschieden sind, eine Erscheinung, die bei den verschiedenen analogen Verbindungen von Lanthanen und Neodym nicht beobachtet wurde.

1. Anal. Chim. Acta **29**, 66–69 (1963). Lab. Chim. Minér., Fac. Sci., Lyon (Frankreich). H. BAUER

**Cer(IV)** bestimmen T. N. BONDAREVA, V. S. ŠVAREV und V. P. PERKINA [1] mit *Anthranilsäure* (R) in saurem Medium (siehe auch [2,3]) Es bilden sich rot, violett, gelbgrün oder grün gefärbte Oxydationsprodukte der (R) in Abhängigkeit von dem Säuregrad der Lösung und dem Reaktionskomponentenverhältnis Cer:R in der Lösung. Diese Produkte sind zum Teil wenig stabil. Ein zeitlich stabiles grünelbes Produkt ( $\lambda_{\text{max}}$  430 nm,  $\epsilon = 1,54 \cdot 10^4$ ) bildet sich in Lösungen mit  $4,5 \cdot 10^{-5}$  bis  $1,8 \cdot 10^{-4}$  g Cer in 25 ml analysierter Lösung beim optimalen Säuregrad von 1–2 N Schwefelsäure. Die Extinktion ist 20 min stabil und das Lambert-Beersche Gesetz wird bei 430 nm gut befolgt. Das überschüssige Reagens stört bei dieser Wellenlänge nicht. Für das Verhältnis der Komponenten bei der Bildung des Oxydationsproduktes geben die Verf. gemäß der Methode der kontinuierlichen Variationen, Ce:R = 3:2 an. Chrom, Vanadium, Mangan und höhere Konzentrationen von Eisen(III), Kobalt und Nickel stören. Der störende Einfluß von Mangan kann nach seiner Extraktion als Diäthylthiocarbamidat in Äthylacetat oder Chloroform beseitigt werden.  $3 \cdot 10^{-4}$  g  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $1,4 \cdot 10^{-3}$  g  $\text{Co}^{2+}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-3}$  g  $\text{Ni}^{2+}$  in 25 ml Lösung stören nicht, sowie auch Lanthanide. Chloride werden durch  $\text{Ce}^{\text{IV}}$  oxydiert und stören. Der mittlere Fehler der  $\text{Ce}^{\text{IV}}$ -Bestimmung ist  $\pm 1,4\%$ . Für eine gute Reproduzierbarkeit ist das Einhalten von streng konstanten Konzentrations- und Aciditätsbedingungen von großer Bedeutung. Das Verfahren ist für Cerbestimmung in *Lanthanoxid* geeignet. — *Methode*. Die Probeneinwaagen, 0,5 g für 0,005–0,04% Ce, 0,2 g für 0,05–0,1% Ce-Gehalte und 0,1 g für 0,1–0,2% Ce-Gehalte, werden in 15–20 ml 1 N Schwefelsäure in der Wärme aufgelöst, die Lösungen nach dem Auskühlen auf pH 3 mit Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von 2 ml 3%iger Natriumdiäthylthiocarbamidatlösung mit je 10 ml Äthylacetat fünfmal 30 sec extrahiert. Die wäßrige Phase wird nach der Abtrennung abgedampft, der Rückstand in 10 ml 1 N Schwefelsäure aufgenommen, 1 g Ammoniumperoxydisulfat und 1 ml 0,25%ige Silbernitratlösung zugegeben, und 8–10 min gekocht. Nach dem Abkühlen werden 0,6–0,7 ml