2 n Essigsäure und einem Überschuß alkoholischer Oxinlösung bis zur intensiven Gelbfärbung. Man fällt dann mit 10%igem Ammoniak, filtriert nach 2 Std, trocknet bei 130°C und wägt.

¹ Stud. Cercetari Chim. (Bucureşti) **11**, 49–52 (1963) [Rumänisch]. (Mit franz. u. russ. Zus.fass.) Abt. anorg. Chem. Zentrum chem. Forschung, Akad. Wiss. Bukarest (Rumänien).

H. KURTENACKER

Die Untersuchung des Oxydationsgrades von Cer in heißen schwefelsauren Lösungen führen J. PAIS, E. SCHULEK und M. RÓZSAHEGYI¹ durch. Der Reduktionsgrad von 4-wertigem Cer steigt mit wachsender Schwefelsäurekonzentration und ist in hohem Maße von der relativen Menge der eingewogenen festen Substanz und der zum Kochen verwendeten Schwefelsäure abhängig. Es besteht keine Beziehung zwischen dem während der Reduktion gebildeten gasförmigen Sauerstoff und dem durch die Schwefelsäure gebundenen Sauerstoff. Bei der Untersuchung wurde der Cer(IV)-gehalt jodometrisch kontrolliert.

¹ Talanta (London) **10**, 445–448 (1963). Inst. Inorg. Analyt. Chem. Eötvös Univ., Budapest (Ungarn).

LISELOTT JOHANNSEN

Die Komplexbildung zwischen Thorium und Carbonat haben D. I. RJABČIKOV, M. P. VOLYNEC, V. A. ZARINSKIJ und V. I. IVANOV¹ erneut untersucht. Auf Grund von Hochfrequenztitrationsen der Lösungen von Ammonium- und Alkalicarbonaten mit Thoriumnitrat wurde in der Lösung eindeutig die Bildung eines Komplexes mit $\text{Th}:\text{CO}_3 = 1:4$ bestätigt. Der zweite Knickpunkt an der Kurve $i(\mu\text{A}) = f[\text{ml Th}(\text{NO}_3)_4\text{-Lösung}]$ entspricht der Niederschlagsbildung von $\text{Th}(\text{CO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, der später noch hydrolysieren kann. Bei spontaner Kristallbildung aus den alkalischen Lösungen mit Kaliumcarbonat oder nach Zugabe von Äthanol zu den Thoriumcarbonatlösungen in Natriumcarbonat werden Kristallhydrate verschiedener Zusammensetzung ausgeschieden, von denen jene mit der Zusammensetzung $\text{K}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (I) und $\text{Na}_6\text{Th}(\text{CO}_3)_5 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (II) als Individuen isoliert wurden. Das (II)-Salz bildet zwei triklinen Modifikationen mit $d = 2,32 \pm 0,01 \text{ g/ml}$, die keinen Piezoeffekt ausüben. Die thermogravimetrische Analyse des Salzes (II) zeigte die Abspaltung der 12 Molekeln Wasser bei 50–170°C, die Abspaltung von 2 Mol CO_2 bei 290–350°C und die Bildung von $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{ThO}_2$ an. Die Rtg-Debye-Scherrergramme der Produkte bei 120–250°C gleichen einander völlig, bei dem Produkt von 350°C zeigen sich die Linien von freiem Natriumcarbonat und von ThO_2 , deren Intensität mit der steigenden Temperatur anwächst. Die Resultate der thermogravimetrischen, der Rtg- und Infrarotmessungen beweisen, daß nur 4 von den 5 CO_3 -Gruppen direkt an Thorium gebunden werden, davon zwei nicht mit dem Natriumkation, so daß ihr Entweichen bei 300°C die Struktur des Komplexsalzes völlig zerstört. Die wirkliche Zusammensetzung des (II)-Salzes soll also $M_4[\text{Th}(\text{CO}_3)_4] \cdot M_2\text{CO}_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden ($M = \text{K}, \text{Na}$).

¹ Ž. anal. Chim. **18**, 348–356 (1963) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chemie der Akad. d. Wiss., Moskau (UdSSR).

L. SOMMER

Über die chelatometrische Bestimmung von Thorium, Zirkonium, Titan und den Seltenen Erden gibt R. PŘIBIL¹ einen zusammenfassenden Überblick. Thorium kann mit ÄDTA wegen des hohen pK-Wertes ($\text{ThY} = 23,1$, $\text{Y} = \text{Chelatbildner}$) am besten mit Xylenolorange (XO) als Indicator (der auch bei den anderen Elementen sich als der vorteilhafteste Indicator erwies) bei pH 2,5–3,5 titriert werden. Die Bestimmung wird durch Zr, Bi, Fe und In gestört. Von Fe und Al kann jedoch Th leicht durch Fällung mit Natronlauge in Gegenwart von Triäthanolamin getrennt