

erst durch weitere Versuche ermittelt werden. Die thermodynamische Grundlagen der beschriebenen Reduktionsversuche sollen in einer folgenden Mitteilung behandelt werden.

Zusammenfassung.

Es werden Reduktionsversuche von Magnesiumoxyd mit Kohle, Calciumcarbid, Ferrosilicium und Siliciumcarbid im Vakuum von ca. 1 mm Hg beschrieben.

Hierbei konnten mit Kohle Ausbeuten bis ca. 64 %, mit Calciumcarbid bis ca. 71 %, mit Ferrosilicium bis ca. 62 % und mit Siliciumcarbid bis ca. 59 % erzielt werden.

Versuche mit Wasserstoffspülung bei der Reduktion mit Kohle zeigten, dass der Wasserstoff neben der bekannten Abschreckung der Magnesiumdämpfe auch eine Beschleunigung des Reduktionsvorganges bewirkt.

Zur Durchführung der obigen Untersuchung standen uns Mittel aus dem *Aluminium-Fonds*, Neuhausen zur Verfügung. Für die Gewährung derselben möchten wir auch an dieser Stelle dem Kuratorium unsern besten Dank aussprechen.

Laboratorium für anorg. Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

44. Rectification concernant l'étude analytique des cations du thorium et du cérium

par Paul Wenger et Roger Duckert.

(14 I 43)

Dans les deux articles que nous avons publiés récemment (Etude critique des réactifs des cations, 7. Réactifs des cations du thorium et 8. Réactifs des cations du cérium¹⁾), il s'est introduit une erreur que nous désirons rectifier au plus vite afin de ne pas jeter la confusion sur les définitions des limites de perceptibilité et de dilution²⁾.

Nous avons utilisé la notation de *Feigl*³⁾ concernant la *sensibilité* d'une réaction, symbolisée comme suit:

$$X[S]^Y$$

ou X représente la quantité minimum de l'élément décelable d'une façon certaine (en γ), Y est le volume du dissolvant (exprimé en

¹⁾ Helv. **25**, 1110 et 1547 (1942).

²⁾ Nous remercions notre collègue de la «Commission Internationale des Réactifs», le professeur *Gillis* de Gand, qui a attiré notre attention sur ce fait.

³⁾ *F. Feigl*, *Mikrochemie* **1**, 8 (1928); *F. Feigl*, *Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen*, p. 4 (1938); *P. Wenger* et *G. Gutzeit*, *Traité élémentaire de Chimie analytique qualitative minérale*, p. 380 (1933). Voir aussi: *J. Gillis* et *B. V. J. Cuvelier*, *Ann. chim. anal. chim. appl.* [3] **22**, 164 (1940).

ml ou cm³). Quant à la lettre S, elle définit la technique analytique utilisée au cours de l'essai (A: touche sur la plaque à godets, B: touche sur un papier-filtre...; voir nos articles précités, en particulier p. 1552).

La *limite de perceptibilité*, quantité minimum décelable (exprimée en γ) serait d'une façon tout à fait stricte

$$X[S],$$

la sensibilité n'en différant que par l'expression du volume du dissolvant (Y), soit comme cité plus haut

$$X[S]^Y$$

La *limite de dilution* a été définie également par *Feigl*¹⁾ de la façon suivante:

$$1: \frac{\text{volume du dissolvant} \times 10^6}{\text{limite de perceptibilité (en } \gamma)} \text{ ou } 1: \frac{Y \times 10^6}{X}$$

Les valeurs trouvées étant très généralement petites, nous avons préféré les exprimer en utilisant les exposants négatifs pour simplifier l'écriture.

Par exemple:

$$\begin{aligned} \text{Limite de perceptibilité: } & 0,03 [A] \\ \text{Sensibilité: } & 0,03 [A]^{0,03} \\ \text{Limite de dilution: } & 1: \frac{0,03 \times 10^6}{0,03} \\ & \text{soit } 1:1000000 \text{ ou } \underline{10^{-6}} \end{aligned}$$

Autre exemple:

$$\begin{aligned} \text{Sensibilité: } & 2 [B]^{0,03} \\ \text{Limite de dilution: } & 1: \frac{0,03 \times 10^6}{2} \\ & \text{soit } 1:15000 \end{aligned}$$

Avec les exposants négatifs:

$$1:1,5 \times 10^4 = \frac{1}{1,5} \times 10^{-4} = 6,67 \times 10^{-5} = \underline{10^{-4,17}}.$$

Dans nos deux articles, aux pages 1112, 1113, 1549, 1550 et 1551 il faut rectifier l'erreur de calcul et lire par conséquent:

N°	Sensibilité (limite de perceptibilité)	Limite de dilution	
			Expression logarithmique
THORIUM			
Th... 1	0,5 [M] ^{0,03}	1,67 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,77}
Th... 28	3 [A] ^{0,5}	6 × 10 ⁻⁶	10 ^{-5,22}
Th... 28	5 [B] ^{0,1}	5 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,30}
Th... 28	20 [CD] ¹	2 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,70}
Th... 34	0,5 [D] ⁴	1,25 × 10 ⁻⁷	10 ^{-6,90}
Th... 38	20 [D] ¹	2 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,70}

¹⁾ Voy. note ³⁾ à la page précédente.

N°	Sensibilité (Limite de perceptibilité)	Limite de dilution	
			Expression logarithmique
	CERIUM		
Ce... 2 (ou Ce...)	0,05 [M] ^{0,03}	1,67 × 10 ⁻⁶	10 ^{-5,77}
Ce... 12	0,52 [A] ^{0,03}	1,73 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,76}
Ce... 26	1,5 [A] ^{0,1}	1,5 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,82}
Ce... 32	5 [A] ^{0,1}	5 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,30}
Ce... 12	0,5 [B] ^{0,03}	1,67 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,77}
Ce... 26	0,5 [B] ^{0,03}	1,67 × 10 ⁻⁵	10 ^{-4,77}
Ce... 28	0,03 [B] ^{0,03}	10 ⁻⁶	10 ^{-6,00}
Ce... 26	1 [D] ¹	10 ⁻⁶	10 ^{-6,00}
Ce... 32	0,5 [D] ²	2,5 × 10 ⁻⁷	10 ^{-6,80}

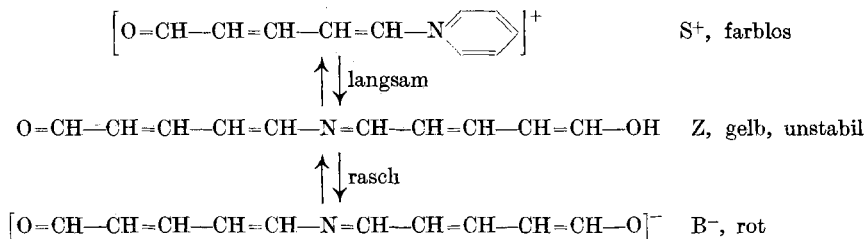
Genève, Laboratoire de Chimie analytique
et de Microchimie de l'Université.

45. Ein Indikator mit bemerkenswerten Eigenschaften

von G. Schwarzenbach.

(16. I. 43.)

Das Umschlagsintervall. 5-Pyridinium-glutacondialdehydperchlorat¹⁾, ein Salz mit dem Kation der Konstitution S⁺, zeigt bei Zugabe von Alkalihydroxyd einen Farbumschlag von farblos nach Rot, wobei sich das Anion B⁻ bildet:



Die Kurve I der Fig. 1 zeigt die Änderung der Farbtiefe als Funktion der Konzentration von {NaOH} bei 20°. Auf der Ordinate wurde dabei der dekadische Extinktionsmodul für eine Wellenlänge von ca. 5300 Å aufgetragen. Bei dieser Wellenlänge zeigt die Zwischenstufe Z keine Absorption. Die Farbstoffkonzentration war stets 1,8 × 10⁻⁵ Formelgewichte im Liter. Als Abszisse wurde lg [OH] × f_± aufgetragen, wobei [OH⁻] die Konzentration der {NaOH} (Anzahl

¹⁾ G. Schwarzenbach und R. Weber, Helv. 25, 1628 (1942).