

- [7] G. SCHOTT & G. HENNEBERG, Z.anorg. allg. Chem. 323, 228 (1963).
 [8] W. DILTHEY, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 923 (1903).
 [9] R. D. JOYNER & M. E. KENNEY, Inorg. Chemistry 1, 236 (1962).
 [10] A. ROSENHEIM & O. SORGE, Ber. deutsch. chem. Ges. 53, 938 (1920).
 [11] R. SCHWARZ & W. KUCHEN, Z. anorg. allg. Chem. 266, 185 (1951).
 [12] A. WEISS, G. REIFF & U. HOFFMANN, Die Staublungenerkrankung 3, 79 (1958).
 [13] A. ROSENHEIM, B. RAIBMANN & G. SCHENDEL, Z. anorg. allg. Chem. 196, 163(1931).
 [14] H. DEUEL, Makromol. Chem. 34, 206 (1959).

3. Volumetrische Bestimmung von Silicium

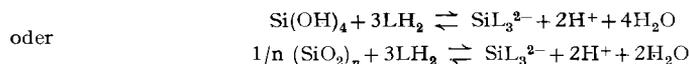
von H. Bartels und H. Erlenmeyer

(15. X. 63)

Es ist seit langem bekannt^{[1] 1)}, dass Borsäure mit Vorteil in Form eines komplexen Anions, z. B. mit Glycerin, acidimetrisch bestimmt wird. Eine ähnliche Titration zur Bestimmung von «Kieselsäure» war bisher nicht bekannt. In der vorangehenden Publikation sind jedoch Siliciumkomplexe beschrieben, die eine hinreichende Stabilität besitzen, um die Durchführung einer analogen Analysenmethode zu gestatten. Hydrolysierbare Organosilicium-Verbindungen, Wasserglas sowie die in der Dünnschichtchromatographie verwendeten Siliciumoxid-Gele lassen sich mit einer solchen Methode erfassen. Silikat in hochgeglühter Form löst sich jedoch nicht leicht auf.

Die quantitative Bestimmung muss wegen der kleinen Geschwindigkeit der Komplexbildung durch eine Rücktitration erfolgen. Da aber auch die Gleichgewichtseinstellung beim Komplexzerfall nicht mit hinreichender Geschwindigkeit erfolgt, kann von der Titrationskurve nur der Teil ausgewertet werden, der dem freien Ligand-Anion, also dem Natronlaugeüberschuss zukommt. Aus der Differenz zwischen zugegebenen Äquivalenten Hydroxyl-Ionen und gebildeten Äquivalenten Ligand-Anionen – die zurücktitriert werden – kann auf die gebildete Menge Komplex geschlossen werden.

Ausführung der Titration. Für die Versuche empfiehlt sich eine Siliciumkonzentration von etwa 10^{-2} M, die mit dreifachem Überschuss an Brenzcatechin (= LH_2) oder Brenzcatechinderivat versetzt wird. Darauf wird unter N_2 -Atmosphäre mit einem bekannten Überschuss an Natronlauge²⁾ geschüttelt, oder mit einem Magnetrührer gerührt. Für $Si(OCH_3)_4$ genügen 15 Min., für Kieselgele muss je nach Polymerisationsgrad eventuell mehrere Std. gerührt werden. Nach eingetretener Lösung wird mit HCl zurücktitriert. Aus den potentiometrisch ermittelten Titrationskurven (Endpunktsbestimmung durch Indikatoren ist ebenfalls möglich) kann nach



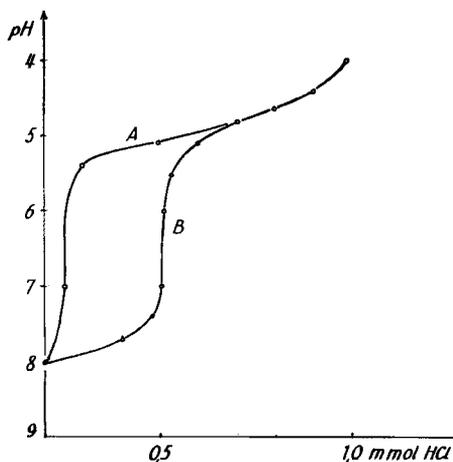
auf den Si-Gehalt zurückgeschlossen werden, entsprechend der Formel

$$\frac{\text{Äquivalente } OH^- - \text{Äquivalente } H^+}{2} = \text{Äquivalente Si.}$$

In der Figur sind zwei Titrationskurven wiedergegeben. Der Fehler beträgt um 1%.

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 14.

²⁾ Für Wasserglas muss in einer separaten Titration die pro Volumeneinheit vorhandene Menge Natrium-Ionen ermittelt werden.



Rücktitration von Si -Verbindungen nach Zusatz von alkalischem Brenzcatechin
 A: $3,7 \cdot 10^{-4} \text{M}$ SiO_2 als $\text{Na}_2\text{SiO}_3, x\text{SiO}_2$; B: $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

SUMMARY

A volumetric determination of silicon is described.

Institut für anorganische Chemie,
 Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] I. M. KOLTHOFF & E. B. SANDELL, «Textbook of Quantitative Inorganic Analysis», The Macmillan Company, New York 1947, p. 560f.

4. Sur la séparation des terres rares

XI. Systèmes de solubilité binaires et ternaires comprenant des nitrates des terres cériques [1]¹⁾

par G. Brunisholz, J. P. Quinche et Abdel Magid Kalo

(16 X 63)

1. Introduction. – Les nitrates des terres cériques (du lanthane au samarium) cristallisent ordinairement avec six molécules d'eau; en milieu nitrique, on obtient les pentahydrates [2] ou les tétrahydrates [3]. FRIEND [4] a déterminé les polythermes, entre 9° et la température de fusion des hexahydrates, des systèmes binaires $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. D'après cet auteur, ces sels existeraient sous deux formes cristallines, α et β ; les points de transition seraient de 43° pour le sel de lanthane et de 22° pour celui de néodyme.

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 27.