

Zur polarographischen Bestimmung von Spuren von Cu, Ni, Co, Zn und Cd in Gesteinen führen L. E. SMYTHE und B. M. GATEHOUSE¹ zunächst eine Fällung der Metalle als Rubeanate aus, trennen Co mit 1-Nitroso-2-naphthol und polarographieren dann. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g der feingepulverten Probe wird in der Platinschale zweimal mit 10 ml Wasser, 2 ml 60%iger Überchlorsäure und 5 ml Flußsäure abgedampft. Nach Zugabe von 4 ml konz. Salpetersäure und 20 ml Wasser wird zentrifugiert und die klare Lösung abgenommen. Der Rückstand wird zweimal mit 5 ml verdünnter Salpetersäure gewaschen und sämtliche Waschwässer werden mit der Lösung vereint. Nach Vermischen mit 10 ml 10%iger Citronensäurelösung wird der pH-Wert mit Natronlauge (500 g NaOH je Liter) auf 8—8,5 eingestellt und die Lösung mit 10 ml Rubeanwasserstoffsäure (0,5%ige Lösung in Äthanol) über Nacht gefällt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren abgetrennt (Waschen mit 1%iger Ammoniumchloridlösung), mit möglichst wenig Wasser in einen Vitreosil-Tiegel übergeführt, zur Trockne eingedampft und mit 2 ml 60%iger Überchlorsäure zersetzt. Nach dem Abdampfen wird mit 3 Tropfen konz. Salzsäure in Chlorid umgewandelt und nach Abdampfen in 2 ml Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von 4 ml Eisessig und 0,5 ml 1-Nitroso-2-naphthollösung (0,38 g in 10 ml Eisessig und 2,5 ml Äthanol) wird mit Wasser zu 15 ml ergänzt und 30 min auf dem Wasserbad auf 90—100° C erwärmt. Nach dem Abkühlen werden die Naphtholate bis auf das des Co mit 1 ml 12%iger Salzsäure gelöst. Das Co-Salz wird abzentrifugiert (zweimal mit 3 ml 12%iger Salzsäure, dreimal mit 3 ml Wasser waschen). Lösung und Waschwasser werden vereint abgedampft, überschüssiges Naphthol wird durch Zugabe von 2 ml Überchlorsäure zersetzt, es wird wieder zur Trockne eingedampft, schließlich mit 1 ml konz. Salzsäure aufgenommen, mit 5 ml Wasser verdünnt und eben ammoniakalisch gemacht. Der Co-Niederschlag wird getrennt im Tiegel mit 1 ml Überchlorsäure zersetzt, zur Trockne eingedampft und mit 4 Tropfen konz. Salzsäure aufgenommen. Auch diese Lösung wird eben ammoniakalisch gemacht. — Beide Lösungen werden mit je 10 ml Grundlösung aufgefüllt, die aus einer Lösung von 13,38 g Ammoniumchlorid, 13,65 ml Ammoniak (D 0,88) in 100 ml besteht und welcher noch 1,25 ml 0,2%ige Gelatine-lösung (für die Co-Bestimmung 0,4%ige Gelatinelösung) zugesetzt sind. Man fügt noch etwas Natriumsulfit hinzu, läßt 5 min Wasserstoff durchperlen und polarographiert dann in üblicher Weise ($t = 3$ sec). Die Auswertung erfolgt mit Eichpolarogrammen. Die Methode ist zur Bestimmung von Gehalten zwischen 0,005 und 0,04% geeignet.

K. CRUSE

Die röntgenspektroskopische Bariumsulfatbestimmung im Baryt beschreibt L. B. GULBRANSEN². Das Verfahren beruht auf der Messung der Intensität der Linie $BaL\beta_1$ ($2\theta = 54,16^\circ$; Antikathode Wolfram, Analysatorkristall NaCl, Röhrenspannung 50 kV, Röhrenstrom 40 mA) mit Hilfe eines Interferenzzählrohrs. Geeicht wird mit Proben bekannten $BaSO_4$ -Gehaltes. Die Eichkurve (Prozent $BaSO_4$ gegen Impulszahl) ist linear. Analysen nach dieser Methode stimmen innerhalb von 0,2—0,5% mit den Ergebnissen nasser Analysen überein. F. WEIGEL

Zur schnellen Bestimmung von Quarz, Kalimineralien, Plagioklas in Gesteinspulver, Sand, Staub usw. empfiehlt E. R. GRAHAM³ folgendes Verfahren: 2 g der Probe, deren Korngröße mindestens 20μ betragen muß, schüttelt man zur Entfernung des Eisens mit 40 ml Kaliumoxalatlösung (9,5 g in 100 ml), erhitzt auf 80° C, gibt 10 ml Oxalsäure (9,5 g in 100 ml) hinzu, erhitzt auf 90° C und taucht

¹ *Analyt. Chemistry* **27**, 901—903 (1955). Univ. Hobart, Tasmania (Australien).

² *Analyt. Chemistry* **27**, 1181—1182 (1955). Washington Univ., St. Louis, Mo.

³ *Chemist-Analyst* **44**, 37—38 (1955). Univ. Columbia, Miss. (USA).

3—5 min lang ein Magnesiumband ein. Dann versetzt man mit 5 ml Oxalsäurelösung, erhitzt bis die Probe weiß geworden ist, zentrifugiert, wäscht mit 5%iger NaCl-Lösung, Methanol und Aceton und trocknet bei 100° C. — Auf einen Objektträger bringt man 1 Tropfen eines Haftmittels („black weatherstrip cement“), streut gleichmäßig eine kleine Menge der getrockneten, eisenfreien Probe darauf und drückt die Körner in die weiche Masse, so daß die Körnchen wenigstens zur Hälfte frei sind. Anschließend setzt man den Objektträger 1 min der Einwirkung von Flußsäuredämpfen aus, taucht ihn dann 5 min in eine gesättigte Lösung von $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, spült mit Wasser ab, taucht 5 min in eine 0,1%ige Lösung von Malachitgrün, spült wieder mit Wasser ab und läßt trocknen. Bei der mikroskopischen Betrachtung der Probe erscheinen die Quarzkörner klar und nicht angeätzt, die Kaliminerale haben eine gelbe Oberfläche von Kaliumkobalt(III)-nitrit und die angeätzten Aluminiumsilicate sind grünblau angefärbt (Albit) oder sie sind stärker geätzt und lichter gefärbt (Labradorit). Durch Vergleich mit Proben bekannten Gehalts kann auch eine annähernde Aussage über die Mengenverhältnisse gemacht werden.

G. DENK

Eine Methode zur Bestimmung von Niob-Spuren in Gesteinen am Fundort wird von F. N. WARD und A. P. MARRANZINO¹ beschrieben. Sie basiert auf der Reaktion von NbV-Verbindungen mit Thiocyanat in 4 m Salzsäure und 0,5 m Weinsäure, wonach Extraktion des gelben Niobthiocyanat-Komplexes mit Diäthyläther erfolgt und die Farbintensität festgestellt wird. Die Methode ist anwendbar für Gesteine mit einem Gehalt von 50—2000 μg Nb je Gramm Gestein. Bei größeren Nb-Gehalten muß die Methode modifiziert werden. Die Genauigkeit beträgt $\pm 5 \mu\text{g}$ bei einem Nb-Gehalt von 100 μg je Gramm Gestein. In Gegenwart von 1000 μg Fe, Ti oder U, bzw. 500 μg V, bzw. 100 μg W oder Mo können noch 20 μg Nb festgestellt werden. Bei schwer aufschließbaren Gesteinen wird nach dem beschriebenen Vorgehen durch einmaligen Aufschluß das Nb nicht restlos erfaßt und es ist unter Umständen ein 2. Aufschluß notwendig. — *Zur Durchführung der Bestimmung* werden 0,2 g der feingepulverten Erd- oder Gesteinsproben mit 4 g NaHSO_4 in ein Borsilicatglasrohr gefüllt (18 \times 150 mm) und gut vermengt. Der Inhalt des Rohres wird 15 min geschmolzen und beim Abkühlen durch Drehen des Rohres so bewegt, daß eine dünne Schicht des Schmelzproduktes an der Rohrwand haftet. 10 ml einer 1 m Weinsäurelösung werden zugefügt, das Schmelzprodukt wird mechanisch zerkleinert und in der Lösung 2—3 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen wird ein an beiden Seiten offenes, am unteren Ende mit einem feinen Glaswollfilter versehenes Extraktionsrohr (170 \times 7 mm) eingesetzt. Ein aliquoter Teil von 1 bzw. 2 ml des im Extraktionsrohr enthaltenen klaren Filtrates wird in einen Scheidetrichter gegeben und mit 5,0 bzw. 5,6 ml einer HCl-Weinsäurelösung (15 g Weinsäure in 100 ml 9 m Salzsäure) gegeben. Nach Schütteln und Abkühlen des Trichterinhaltes auf mindestens 25° C werden 5 ml frisch zubereiteter, 20%iger wäßriger Ammoniumthiocyanatlösung, und innerhalb 5 min 5 ml Diäthyläther zugesetzt und 3 sec geschüttelt. Anschließend trennt man die wäßrige Phase ab, gibt 2 ml einer frisch zubereiteten und filtrierten SnCl_2 -Lösung (10 g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml 2 m Salzsäure) in den Trichter und schüttelt nochmals 10 sec. Die wäßrige Phase wird wieder abgetrennt und die Extraktion mit 2 ml der SnCl_2 -Lösung wiederholt. Bei Gegenwart großer Fe^{III} (rote Färbung des Äthers) oder Ti^{IV}-Mengen ist eine 3. Extraktion mit SnCl_2 notwendig. Die ätherische Phase wird in einen 10 ml-Meßkolben übergeführt und mit Aceton bis zur Marke aufgefüllt. Soweit ein Photometer vorhanden ist, wird die Absorption bei 385 $m\mu$ gemessen und der Nb-Gehalt mit Hilfe einer Eichkurve

¹ Analyt. Chemistry 27, 1325—1328 (1955). Geological Survey, Denver, Colo.