

Zur Bestimmung von kleinen Bleimengen in Gesteinen hat Z. A. BASKOVA¹ folgende Anreicherungsverfahren vergleichend untersucht. 1. Die Extraktion von Bleidithizonat mit Chloroform oder CCl_4 aus ammoniakalischer, nitrathaltiger Lösung nach Aufschluß mit Fluß- und Salpetersäure oder Perchlorsäure. 2. Mitfällung mit Quecksilber- oder Zinksulfid. 3. Mitfällung mit BaSO_4 und anschließende Extraktion von Bleidithizonat mit organischen Lösungsmitteln. 4. Extraktion von Bleidiäthylthiocarbaminat mit einem Gemisch aus Pentanol und Toluol. 5. Erhitzen der Probe mit Kohlenstoff im Vakuum oder N_2 -Strom und Destillation des Bleis. Das auf die eine oder andere Art isolierte Blei wird polarographisch oder photometrisch mit Dithizon bestimmt. Die Vollständigkeit der Fällungen und Anreicherungen wird radiochemisch mit ^{210}Pb (Ra D) kontrolliert. Dazu wird folgendes festgestellt: 1. Bei der Extraktion als Bleidithizonat werden im Mittel nur etwa 91% des Bleis erfaßt. Im Vergleich zu den Mitfällungsmethoden erfordert die Extraktion weniger Zeitaufwand. 2. Mit HgS werden nur 60–70%, mit ZnS 80–90% des Gesamtbleis mitgefällt. Zu der unbequemen Durchführung kommt noch die Verunreinigung des Konzentratniederschlags durch andere Elemente und Hydrolyseprodukte. 3. Bei der Mitfällung mit BaSO_4 oder anderen Erdalkalisulfaten und anschließenden Extraktion werden nur etwa 76% des Gesamtbleigehalts erfaßt. Die Methode ist außerdem nicht einfach durchzuführen. 4. Die Extraktion des Bleidiäthylthiocarbaminats und Reextraktion mit verd. Salzsäure kann zur Trennung des Pb von allen Elementen dienen, die die photometrische Bestimmung mit Dithizon stören, teilweise auch von Bi und Tl. Durchschnittlich werden 97% des Gesamtbleis erfaßt. 5. Die Destillation des Bleis aus Einwaagen von 2–10 g ist für eine schnelle Bleiabtrennung gut geeignet. 80–100% des Bleis werden bestimmt. Allerdings ist eine komplizierte Apparatur erforderlich. Die photometrische Bestimmung von Pb mit Dithizon ist genügend genau und empfindlich. Die einzige Unzulänglichkeit ist die Verwendung von KCN. Gleich gut geeignet und schneller ist die polarographische Bleibestimmung aus Einwaagen von 1–2 g.

¹ Ž. anal. Chim. 14, 75–80 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions-Geolog. Wiss. Forsch.-Inst., Leningrad (UdSSR). H. NIESWAND

Die Bestimmung von Eisen(II) und Eisen(III) in Gesteinen beschreibt J. P. Trausov¹. Nach dem Lösen werden Fe^{2+} mit Permanganat und Fe^{3+} mit Quecksilber(I)-nitratlösung titriert. Ungelöst gebliebener Pyrit wird aufgeschlossen und das Eisen mit Quecksilber(I)-nitratlösung titriert. — *Arbeitsweise.* 1 g (oder 0,5 g) des zerkleinerten Gesteins löst man im CO_2 -Strom in einem Gemisch aus etwa 20 ml 1:2 verd. Schwefelsäure und etwa 10 ml Flußsäure in einer Platinapparatur. Nach Abkühlung versetzt man mit etwa 80 ml gesätt. Borsäurelösung (um das Fluorion zu binden) und titriert Fe^{2+} mit 0,1 n KMnO_4 -Lösung. Nach der Titration filtriert man vom ungelöst gebliebenen Pyrit ab und wäscht 4–6 mal mit Wasser gegen Ammoniumrhodanid eisenfrei. Zum Filtrat gibt man etwa 15 ml 25% iger Ammoniumrhodanidlösung und bestimmt das Gesamteisen durch Titration mit 0,1 n $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ -Lösung. Das Filter mit dem Pyrit wird verascht, bei 800° C im Platin- oder Quarztiegel geglüht und das gebildete Eisenoxyd mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze löst man unter Erwärmen in 1:20 verd. Schwefelsäure. In der klaren Lösung bestimmt man das Eisen durch Titration mit Quecksilber(I)-nitratlösung. Die Abweichung zwischen mehreren Parallelbestimmungen beträgt einige Hundertstel Prozent abs. Man kann so noch einige Zehntel Prozent Eisen in Gesteinen bestimmen.

¹ Ž. anal. Chim. 14, 139–140 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadskij-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. K. HERTZOG