

Zeitschrift: Schweizerische mineralogische und petrographische Mitteilungen =
Bulletin suisse de minéralogie et pétrographie

Band: 41 (1961)

Heft: 2

Artikel: Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse

Autor: Weibel, Max

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-31902>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 16.05.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse

Von *Max Weibel* (Zürich)

Abstract

Modified rapid methods based on the analysis scheme of RILEY (1958) are discussed. The most significant changes are those affecting the determination of CaO, MgO, Na₂O, and K₂O. In the volumetric determination of CaO and MgO with EDTA, interfering elements are not removed but masked. For CaO, a different indicator is used (Calcon carboxylic acid). Before the flame photometric determination of Na₂O and K₂O, interfering elements are removed by precipitation with ammonium carbonate.

Einleitung

Unter Schnellmethoden im engeren Sinn versteht man bei der Gesteinsanalyse eine Kombination von kolorimetrischen, titrimetrischen und flammenphotometrischen Verfahren für die Bestimmung der Hauptkomponenten. Nur H₂O wird wie seit jeher gravimetrisch ermittelt. Ursprünglich suchte man ein möglichst rasches Analysenverfahren unter Verzicht auf hohe Genauigkeit (SHAPIRO und BRANNOCK, 1952). In der Folge sind aber die neuen Methoden so weit verfeinert worden, dass sie hinsichtlich Genauigkeit den klassischen Verfahren nicht nachstehen (RILEY, 1958). Trotzdem wird bei Serienarbeit für die üblichen 12 Bestimmungen weniger als ein Tag gebraucht.

Bei den Schnellmethoden werden die einzelnen Komponenten mehr oder weniger direkt und unabhängig voneinander bestimmt. Dadurch wird die Analysensumme zu einem viel sichereren Wertmasstab für die Richtigkeit einer Analyse, als dies bei den konventionellen Methoden der Fall ist. Bei den klassischen Verfahren wird ein Element nach dem andern durch Fällung abgeschieden, und ein Fehler in der einen Bestimmung wirkt sich auch auf die andern aus. Diesen Nachteil weisen die Schnellmethoden praktisch nicht auf.

Auch fehlertheoretisch sind die Schnellmethoden überlegen, da die meisten Bestimmungen auf Vergleich mit Standardlösungen beruhen. Systematische Fehler sind dadurch zwar nicht ausgeschlossen, sie können aber durch geeignete Versuchsbedingungen kleiner als die Streufehler gehalten werden. Bei sorgfältigen Gesteinsanalysen nach den Schnellmethoden betragen die Absolutfehler der einzelnen Bestimmungen im allgemeinen nicht mehr als $\pm 0.1\%$, auch wenn jede Komponente nur einmal bestimmt wird. Bei geringeren Gehalten sind die Fehler der kolorimetrisch bestimmten Elemente entsprechend kleiner.

Demgegenüber reicht die Genauigkeit der Emissionsspektralanalyse bei Gehalten über 10% bisher nicht an die der Schnellmethoden heran. Auch ist die Spektralanalyse in ihren Anwendungen gewissen Beschränkungen unterworfen, da die Untersuchung verschiedenartiger Gesteine und Mineralien eine umfangreiche Zahl von Eichproben erfordert. Es sind aber auch in dieser Richtung in den letzten Jahren Fortschritte erzielt worden (SCHWANDER, 1960).

Die in der vorliegenden Arbeit erläuterten Verfahren sind von RILEY (1958) übernommen, jedoch an vielen Stellen geringfügig abgeändert und verbessert worden. In der Zukunft werden diese Methoden weitere Modifikationen erfahren, abgesehen davon, dass einzelne Analytiker andere Varianten vorziehen mögen. Nachfolgend sind die Vorschriften zusammengestellt, wie sie seit einiger Zeit im Laboratorium des Verfassers mit Erfolg angewendet werden. Es soll damit demjenigen, der sich mit Silikatanalysen befasst, erspart werden, einen Teil der Erfahrungen mühsam selber zu sammeln.

Zu den Methoden

Der erste vollständig ausgearbeitete Schnellanalysengang stammt von SHAPIRO und BRANNOCK (1952, 1956). Diese Verfahren wurden von RILEY (1958) weitgehend umgearbeitet und verfeinert, so dass heute mit ihnen sehr genaue Resultate ohne grösseren Zeitaufwand erzielt werden können. Das Analysenschema von RILEY bildet die Grundlage der vorliegenden Arbeit. Im folgenden sind die etwas modifizierten Methoden, die vom Verfasser benützt werden, zusammengestellt und verschiedene Verbesserungen der Vorschriften von RILEY kurz erläutert.

SiO₂

SiO₂ wird als Molybdänblau bestimmt. Der Aufschluss der Proben erfolgt mit NaOH in Silbertiegeln bei 800° im Ofen. Die Schmelze wird

Tabelle 1. Überblick über die Methoden.

Aufschluss		Reaktion	
SiO ₂	NaOH	kolorimetr.	Molybdänblau
Al ₂ O ₃	HF + HClO ₄	kolorimetr.	Oxychinolat in Chloroform
Fe ₂ O ₃ (total)	„	„	Dipyridyl
TiO ₂	„	„	Wasserstoffperoxyd
MnO	„	„	Persulfat
P ₂ O ₅	„	„	Molybdivanadat
CaO	„	titrimetr.	Komplexon III, HHSNN
MgO + CaO	„	„	Komplexon III, Erio T
Na ₂ O	„	fl'photometr.	Fällung von Al, Fe, Ti, Ca, Mg
K ₂ O	„	„	„
H ₂ O		gravimetr.	
FeO	HF + H ₂ SO ₄	titrimetr.	

anschliessend in H₂SO₄ gelöst. Die verwendeten Messkolben sind aus Jenaer Geräteglas 20. Für die Bestimmung der Extinktion ist ein Präzisions-Kolorimeter erforderlich, das die Ablesung des Durchlassgrades auf 3—4 Stellen genau erlaubt. Sehr gut eignet sich das Elko II von Zeiss, wobei das Filter von 750 m μ verwendet wird. Es ist nicht nötig, im Maximum der Absorptionsbande (810 m μ) zu messen.

Zweckmässig werden nur 50 mg Probe eingewogen anstelle von 100 mg wie RILEY empfiehlt. Bei Verwendung von 30 ml Silbertiegeln besteht sonst Gefahr des Übersiedens im Ofen. Das Einwägen der Probe muss auf 1⁰/₁₀₀ genau erfolgen, da sonst im Resultat ein Fehler in der ersten Stelle nach dem Komma auftritt. Der Verfasser benützt eine Torsionswaage T 11 von Sartorius.

Als Eichprobe kann geglühtes SiO₂ dienen, das wie die Analysenproben behandelt wird. Jeder Analysenserie werden einige Eichproben beigegeben. Als Blank-Lösung dient ein Aufschluss mit NaOH allein. Das Kolorimeter wird auf die Blank-Lösung eingestellt. Die erhaltenen Eichkurven weichen meist nicht mehr als $\pm 0.05\%$ SiO₂ von Geraden ab, die anscheinend aber nicht genau durch den Nullpunkt gehen.

Aufschluss für Metalloxyde und P₂O₅

Al, Fe, Ti, Mn, P, Ca, Mg, Na und K werden in aliquoten Entnahmen aus ein und derselben Lösung bestimmt. Der Aufschluss erfolgt mit HF

und HClO_4 . Vereinzelt Mineralien werden so nur schwer oder gar nicht angegriffen, vor allem wenn sie in grösserer Menge vorliegen. Solche Mineralien sind Zirkon, Turmalin, Staurolith, Andalusit, Topas, Korund, Rutil, Spinell. Sie erfordern einen speziellen Aufschluss, zum Beispiel mit HF unter Druck bei höherer Temperatur (RILEY, 1958). Bei gewöhnlichen Gesteinen erhält man aber durch Abrauchen mit HF und HClO_4 fast immer absolut klare Lösungen.

Im Gegensatz zu RILEY werden nur 0.2 g Probe eingewogen anstelle von 0.5 g. Dies ist bequemer, und das Abrauchen dauert weniger lang. Die Lösungen werden vorteilhaft in Polyäthylenflaschen aufbewahrt, wodurch die Alkaliverunreinigung auf ein Minimum herabgesetzt wird. Um das Pipettieren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, verdünnt der Verfasser einen Teil der ursprünglichen Lösung für die Bestimmung von Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Es ist auch eine Blank-Lösung mit HF und HClO_4 allein herzustellen.

Al_2O_3

Al_2O_3 wird als Oxychinolat mit Chloroform extrahiert. Die Reaktion ist nicht spezifisch. So muss für TiO_2 eine Korrektur je nach dem jeweiligen Gehalt angebracht werden, und auch ZrO_2 sowie eine Reihe anderer Elemente stören. Das Eisen wird mit Dipyridyl getarnt. Die Zugabe von BeSO_4 zur Bindung von Fluorionen ist unerlässlich, da auch geringste Spuren von Fluor die Extraktion des Al_2O_3 hemmen. Die hier wiedergegebene Vorschrift beruht auf den Angaben von SANDELL (1959). Im Gegensatz zu RILEY wird mit 0.5 mg Probe (statt 1 mg) und mit 1%igem Oxychinolin (statt 0.5%igem) gearbeitet. Die Messung erfolgt im Absorptionsmaximum bei $395 \text{ m}\mu$ (statt $410 \text{ m}\mu$).

Das Verfahren ist nicht ideal, doch zur Zeit die beste kolorimetrische Methode für Aluminium. Da Chloroform sehr leicht verdunstet und der Komplex etwas lichtempfindlich ist, sind die Messungen nicht immer konstant. Die Eichkurven verlaufen auch nicht ganz gerade. Manchmal erhielt der Verfasser etwas zu hohe Werte (siehe Tabelle 2, S. 293). Für die Eichung wird eine Ammoniumalaun-Lösung verwendet, deren Al_2O_3 -Gehalt man genau ermittelt hat. Das Kolorimeter wird gegen eine Blank-Lösung eingestellt, die wie die Analysen behandelt ist.

Anmerkung während des Drucks: Inzwischen hat der Verfasser sehr gute Resultate mit der komplexometrischen Aluminiumbestimmung erzielt. Störende Elemente werden mit Kupferron entfernt. Eine Arbeit erscheint demnächst in der Zeitschrift für analytische Chemie.

Fe₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅

Fe₂O₃ wird mit 2,2'-Dipyridyl bestimmt. Das Verfahren ist sehr rasch, spezifisch und genau. Es wird die doppelte Menge Komplex-Lösung zugegeben wie bei RILEY. Die Bestimmungen von TiO₂ und MnO erfolgen wie bei RILEY, während für P₂O₅ die Molybdivanadat-Methode von SHAPIRO und BRANNOCK (1956) vorgezogen wird, deren Empfindlichkeit für die meisten Fälle ausreichend ist. Die Molybdänblau-Reaktion nach RILEY ist nicht so rasch, dafür allerdings viel empfindlicher.

CaO, MgO

CaO und MgO werden mit Komplexon III (EDTA) bestimmt. RILEY extrahiert zuvor Al, Fe und Ti als Oxochinolate mittels Chloroform, was aber umständlich und zeitraubend ist. Viel besser kann man die störenden Elemente als Komplexe maskieren. Man titriert dann CaO bei pH 13 auf den Indikator HHSNN (Firma Siegfried, Zofingen, Schweiz; Calconcarbonsäure der Firma Merck, Darmstadt, Deutschland; 2-Hydroxy-1-(2-Hydroxy-4-sulfo-1-naphtylazo)-3-naphtoesäure) und hernach die Summe von MgO und CaO bei pH 10 auf Erio T (Eriochromschwarz T). Bei pH 13 bildet sich ein Niederschlag von Mg(OH)₂, der etwas den Indikator adsorbiert, was aber nicht stört.

Bei der Titration von CaO genügt die Zugabe von Triäthanolamin zur Maskierung von Fe und Ti. Al stört bei pH 13 ohnehin nicht mehr. Bei der Summentitration von MgO und CaO lassen sich Al und Ti mit Triäthanolamin maskieren, während Fe in Hexacyanoferrat (II) (K₄[Fe(CN)₆]) übergeführt wird. Vorgängig muss das Eisen zu Fe(II) reduziert werden. Die Reaktion mit KCN erfolgt auch in der Wärme nicht augenblicklich und ist erst dann abgeschlossen, wenn die Lösung farblos geworden ist. Die Zugabe der Reagenzien richtet sich etwas nach der Eisenmenge.

Der Umschlag erfolgt sowohl bei HHSNN wie bei Erio T von Rot nach Blaugrün. Bei einiger Übung kann der Endpunkt der Titrationsen, wo die letzte rote Nuance der Indikatorfarbe verschwindet, sehr scharf erkannt werden, so dass sich eine automatische Titrationseinrichtung und photoelektrische Endpunktsbestimmung erübrigen. Die Indikatoren, speziell HHSNN, werden vorteilhaft als Na₂SO₄- oder NaCl-Verreibung 1 : 100 zugegeben. Das destillierte Wasser muss von hoher Reinheit sein. Einfach destilliertes Wasser genügt im allgemeinen nicht.

Na₂O, K₂O

Na₂O und K₂O werden flammenphotometrisch bestimmt, wozu der Verfasser das Flammenphotometer PF 5 von Zeiss verwendet. Das Hauptproblem bei der Flammenphotometrie ist die gegenseitige Störwirkung der Ionen in der Flamme. RILEY entfernt Al, Fe und Ti mittels Ionenaustauschers. In Lösung bleiben neben Na und K noch Ca und Mg. Werden nun für die Eichung reine Natrium- und Kaliumsalz-Lösungen verwendet, so ergeben sich vor allem bei K oft zu hohe Werte trotz Zugabe von (NH₄)₂SO₄ als Puffer.

Bessere Resultate erhält man, wenn alle mehrwertigen Elemente aus den Lösungen entfernt werden und die Eichung mit gemischten Natrium-Kaliumsalz-Lösungen erfolgt. Der Verfasser benützt die Methode, die VINCENT (in SMALES und WAGER, 1960, S. 55) empfiehlt. Al, Fe, Ti, Ca, Mg werden mit frischer (NH₄)₂CO₃-Lösung gefällt. Den Niederschlag kann man in Messkolben aus Jenaer Geräteglas 20 sich setzen lassen und die überstehende Lösung direkt im Flammenphotometer messen. Filtrieren ist nicht nötig. Unumgänglich ist dagegen die Verwendung absolut alkalifreien Wassers.

H₂O, FeO

H₂O und FeO können nach verschiedenen Varianten bestimmt werden, die sich aber meist an die klassische Analyse anlehnen. H₂O bestimmt der Verfasser im Penfield-Rohr. Genauer, dafür etwas umständlicher ist die Absorptionmethode von RILEY (1958a). Für FeO gibt VINCENT (in SMALES und WAGER, 1960, S. 48) eine Reihe von neuen Varianten wieder, die gegenüber der alten Permanganatmethode Verbesserungen aufweisen. Für gewöhnliche Gesteine ist aber die Titration mit Permanganat in Gegenwart von Borsäure durchaus brauchbar. Ein kolorimetrisches Verfahren für FeO im Halbmikromastab mit Dipyridyl beschreiben RILEY und WILLIAMS (1959).

Kurzvorschriften**SiO₂**

- 50 mg Probe in 30 ml Silbertiegel
- 0.75 g NaOH dazu
- 5 min. im Ofen auf 800°
- ca. 15 ml H₂O dazu und auf Wasserbad auflösen
- durch Polyäthylentrichter in 500 ml Messkolben, der ca. 100 ml H₂O und 8 ml H₂SO₄ 16% enthält

- Tiegel und Deckel spülen, zuletzt mit 1 ml H_2SO_4 16%
- auf 500 ml und mischen
- 5 ml Lösung davon in 250 ml Messkolben
- ca. 30 ml H_2O dazu
- 25 ml Molybdat-Lösung dazu (4 g NH_4 -Molybdat in 150 ml H_2O auflösen, 16 ml HCl 25% dazu, auf 500 ml)
- etwas schwenken und genau 15 min. stehen lassen
- 40 ml Reduktions-Lösung dazu (3 g Na_2SO_3 in 200 ml H_2O auflösen, 5 g Metol dazu, 150 ml Oxalsäure 10% dazu, 300 ml H_2SO_4 25% dazu, auf 800 ml. Haltbarkeit 1 Woche)
- auf 250 ml und mischen
- über Nacht stehen lassen
- bei 750 $\text{m}\mu$ kolorimetrieren (2 cm Küvetten)
- Eichlösung: SiO_2 (geglüht)

Aufschluss für Metalloxyde und P_2O_5

- 0.2 g Probe in 25 ml Platintiegel
- 1 ml HClO_4 60% und 4 ml HF dazu
- zudecken und über Nacht auf Wasserbad
- eindampfen und abrauchen (Infrarot-Oberflächenstrahler, nicht ganz trocken)
- 0.5 ml HClO_4 dazu, schwenken und wieder abrauchen
- 1 ml HClO_4 dazu, auf Wasserbad und nach einiger Zeit H_2O dazu
- auf Wasserbad stehen lassen, bis Lösung klar
- in 100 ml Messkolben: konzentrierte Lösung
- 5 ml davon in 100 ml Messkolben: verdünnte Lösung

Al_2O_3

- 10 ml H_2O in 50 ml Schütteltrichter
- 5 ml verdünnte Lösung dazu
- 5 ml Komplex-Lösung dazu (gleiche Lösung wie bei Fe_2O_3 , jedoch auf 100 ml 0.4 g $\text{BeSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ enthaltend)
- nach 5 min. 10 ml Hydroxychinolin dazu (1% Volumen in Chloroform)
- 5 min. auf Schüttelmaschine (im Halbdunkeln)
- Chloroform in trockenes Becherglas ablaufen lassen
- Schütteltrichter mit 20 ml Chloroform spülen
- in 50 ml Messkolben (im Dunkeln aufbewahren)
- bei 395 $\text{m}\mu$ kolorimetrieren (2 cm Küvetten, zudecken)
- Korrektur für TiO_2 bestimmen
- Eichlösung: NH_4 -Alaun (analysiert)

Fe_2O_3

- 25 ml verdünnte Lösung in Becherglas
- 10 ml Komplex-Lösung dazu (5 g $\text{NH}_3(\text{OH})\text{Cl}$ in 25 ml H_2O auflösen, 17 g Na-Acetat in 250 ml H_2O auflösen, 0.2 g Dipyridyl in 100 ml H_2O und 2.9 ml HCl 25% auflösen, auf 500 ml. Haltbarkeit 1 Monat)

- 25 ml H₂O dazu
- bei 522 m μ kolorimetrieren (2 cm Küvetten)
- Eichlösung: (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ · 6 H₂O

TiO₂

- 10 ml konzentrierte Lösung in Becherglas
- 5 ml H₂O₂-Mischung dazu (5% H₂SO₄, 10% H₃PO₄, 3% H₂O₂)
- bei 400 m μ kolorimetrieren
- Eichlösung: K₂TiF₆ mit H₂SO₄ abgeraucht

MnO

- 10 ml konzentrierte Lösung in Becherglas
- 2.5 ml Säure-Lösung dazu (9 g HgSO₄ in 25 ml H₂O und 50 ml HNO₃ auflösen, 25 ml H₃PO₄ dazu, 4 mg AgNO₃ dazu, auf 200 ml)
- 0.5 g (NH₄)₂S₂O₈ dazu
- 1 min. sieden
- abkühlen
- bei 525 m μ kolorimetrieren
- Eichlösung: KMnO₄-Masslösung

P₂O₅

- 10 ml konzentrierte Lösung in Becherglas
- 5 ml Molybdivanadat unter Schwenken dazu (0.5 g NH₄VO₃ in heissem H₂O auflösen, wenn kalt, 66 ml HNO₃ dazu, 10 g NH₄-Molybdat in H₂O auflösen, auf 1 L)
- 5 min. stehen lassen
- bei 430 m μ kolorimetrieren
- Eichlösung: KH₂PO₄ (bei 110° getrocknet)

CaO

- 10 ml konzentrierte Lösung in Becherglas
- 5 ml Triäthanolamin 7.5% dazu
- 100 ml H₂O dazu
- 0.75 g NaOH dazu
- HHSNN dazu
- mit Komplexon III 0.005 m nach reinem Blaugrün titrieren
- Berechnung: 1 ml Komplexon III 0.005 m entspricht 0.2804 mg CaO

MgO + CaO

- 10 ml konzentrierte Lösung in Becherglas
- NH₃(OH)Cl dazu
- 10 ml Triäthanolamin 7.5% dazu
- KCN dazu
- 100 ml H₂O dazu, zum Sieden und ganz abkühlen
- 5 ml Puffer dazu (70 g NH₄Cl, 700 ml NH₃ dazu, auf 1 L)
- Erio T dazu
- mit Komplexon III 0.005 m nach reinem Blaugrün titrieren
- Berechnung: 1 ml Komplexon III 0.005 m entspricht 0.2016 mg MgO

Na₂O, K₂O

- 10 ml konzentrierte Lösung in 100 ml Messkolben
- verdünnen und mischen
- 5 ml (NH₄)₂CO₃ dazu (2% in NH₃ 1+9)
- auf 100 ml und mischen
- über Nacht stehen lassen
- überstehende Lösung im Flammenphotometer messen
- Eichlösungen: Na₂SO₄ und K₂SO₄ (bei 600° getrocknet) zusammen,
Lösungen mit 2, 4, 6, 8, 10, 12 mg Na₂O und K₂O/L entsprechend 1, 2,
3, 4, 5, 6% Na₂O und K₂O
gleiche Mengen HClO₄ und (NH₄)₂CO₃ wie Analysen

Analyse der Gesteine G 1 und W 1

Zur Prüfung der Methoden wurden die beiden Gesteine G 1 und W 1 nach den angegebenen Vorschriften analysiert. Alle Bestimmungen wurden nur einmal ausgeführt. Die Resultate findet man in Tabelle 2, wo zum Vergleich auch die neuesten Mittelwerte nach STEVENS und anderen (1960, S. 38—39, Tab. 7—8, new analyses, arithmetic mean of preferred values \bar{x}'') wiedergegeben sind. Werden die Bestimmungen bei den Schnellmethoden nur einmal ausgeführt, so ist die Angabe der zweiten Dezimale nach dem Komma für die Hauptkomponenten im allgemeinen nicht sinnvoll.

Tabelle 2. *Analysen von G 1 und W 1.*

	G 1		W 1	
	Schnellanalyse	STEVENS 1960	Schnellanalyse	STEVENS 1960
SiO ₂	72.5	72.53	52.5	52.60
Al ₂ O ₃	14.3	14.25	15.3	15.07
TiO ₂	.25	.25	1.02	1.08
Fe ₂ O ₃	.9	.86	1.4	1.38
FeO	.9	.97	8.7	8.78
MnO	.027	.03	.17	.16
MgO	.4	.40	6.6	6.60
CaO	1.5	1.39	10.9	10.99
Na ₂ O	3.4	3.31	2.15	2.10
K ₂ O	5.35	5.40	.7	.64
P ₂ O ₅	.08	.09	.15	.14
H ₂ O	.3	.32	.5	.50
	99.9	99.88 (inkl. .08 CO ₂)	100.1	100.09 (inkl. .05 CO ₂)

Die Untersuchungen sind durch den Schweizerischen Nationalfonds unterstützt worden. Für mancherlei Anregung dankt der Verfasser den Herren Prof. Dr. C. Burri (Zürich) und Dr. J. P. Riley (Liverpool).

Literatur

Es wird nur eine Auswahl der neuesten Arbeiten gegeben. In diesen findet man die Quellenangaben der Originalvorschriften.

- „Calconcarbonsäure“ (1960): Merkblatt der Firma E. Merck AG., Darmstadt.
- FLASCHKA, H. und PÜSCHEL, R. (1954): Über die Ausschaltung grösserer Eisenmengen bei komplexometrischen Titrationsen. *Z. anal. Chem.* 143, 330—334.
- PRIBIL, R. (1960): *Komplexometrie*. Bd. 1. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig.
- RILEY, J. P. (1958): The rapid analysis of silicate rocks and minerals. *Anal. Chim. Act.* 19, 413—428.
- (1958a): Simultaneous determination of water and carbon dioxide in rocks and minerals. *Analyst* 83, 42—49.
- (1959): The use of continuous extraction for the removal of interfering elements in the determination of calcium and magnesium. *Anal. Chim. Act.* 21, 317—323.
- RILEY, J. P. and WILLIAMS, H. P. (1959): The microanalysis of silicate and carbonate minerals. I, II, III, IV. *Mikrochim. Act.* 1959, 516—535, 804—830.
- SANDELL, E. B. (1959): *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publishers, Inc., New York.
- SCHWANDER, H. (1960): Neue Anwendungen zur quantitativen spektrochemischen Bestimmung der Hauptkomponenten in Silikatgesteinen und -mineralien. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.* 40, 289—311.
- SCHWARZENBACH, G. (1960): *Die komplexometrische Titration*. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- SHAPIRO, L. and BRANNOCK, W. W. (1952): Rapid analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Survey Circ.* 165.
- (1956): Rapid analysis of silicate rocks. *U. S. Geol. Survey Bull.* 1036-C.
- SMALES, A. A. and WAGER, L. R. (1960): *Methods in geochemistry*. Interscience Publishers Ltd., London.
- STEVENS, R. E. and others (1960): Second report on a cooperative investigation of the composition of two silicate rocks. *U. S. Geol. Survey Bull.* 1113.
- WILSON, C. L. and WILSON, D. W. (1959, 1960): *Comprehensive analytical chemistry*. I A, I B. Elsevier Publishing Company Amsterdam.

Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Manuskript eingegangen am 25. März 1961.