

where  $\Delta H$  is the heat of transition,  $N_2$  is the mole fraction of solute ( ${}^6\text{Li}$ ), and  $R$  is the gas constant. According to VOSKRESENSKAYA and BANASHEK the heat of transition is 6.5 kcal/mole, which is in fair agreement with other measurements<sup>14, 15</sup>. Thus we find that  $\Delta T$  is about  $0.7^\circ$ . Zone refining should also be applicable for estimating isotope shifts in the melting points, and work is now in progress with several lithium salts.

<sup>14</sup> N. K. VOSKRESENSKAYA and E. I. BANASHEK, Izvest. Sektora Fiz. Khim. Analiza, Inst. Obshch. Neorgan. Kkim., Akad. Nauk SSSR **25**, 150 [1954].

The equilibrium distribution coefficient  $k_0$  is close to unity, which is to be expected at elevated temperatures for isotope effects due to differences in zero-point-energy. Thus, our estimation of  $k_0$  confirms KLEMM's interpretation of the isotope effect in electromigration as being due to a kinetic effect<sup>16</sup>.

This work has been supported by a grant from "Edlunds fond". We wish to thank Mr. M. LöVENBY for performing the mass analysis.

<sup>15</sup> H. E. SCHWEITE and G. ZIEGLER, Ber. Deut. Keram. Ges. **35**, 193 [1958].

<sup>16</sup> A. KLEMM, Proc. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1957, p. 275.

## Ein Verfahren zur getrennten Untersuchung der einzelnen Mineralbestandteile von Steinmeteoriten mittels spezifischer Lösungsmittel

E. VILCSEK und H. WÄNKE

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1282—1285 [1965]; eingegangen am 9. Juli 1965)

Different chemical solvents are used to dissolve the diverse mineral fractions of stone meteorites for measurements of their rare gas content. In this procedure the meteoritic minerals are dissolved step by step. The main advantage of the method is that the whole meteorite sample is used for the analyses and no restrictions due to grain size occur.

As an example, rare gas measurements on the meteorite M o c s are described using the technique. The quality of the separation of the main mineral fraction is shown by chemical analyses.

Bei unseren Untersuchungen über den Edelgasgehalt der Steinmeteorite tauchte das Problem auf, die Edelgase der einzelnen Hauptminerale getrennt zu messen. Wie bereits an anderer Stelle ausgeführt wurde<sup>1</sup>, sind die gebräuchlichen Methoden zur Isolierung von Mineralen für diesen Zweck nicht anwendbar, da dabei Zwischenfraktionen anfallen. Für unsere Versuche aber ist es wichtig, daß die Gesamtprobe erhalten bleibt, ohne daß eine Fraktionierung in der Korngröße eintritt. Es war daher notwendig ein Verfahren zu finden, das es erlaubt, ausgehend von einer relativ kleinen Einwaage, die Hauptminerale möglichst rein und quantitativ zu erfassen. Dies gelingt, wenn man nacheinander verschiedene Lösungsmittel einwirken läßt, die jeweils nur ein bestimmtes Mineral bevorzugt lösen. Durch Anpassung der Einwirkungsdauer der Reagenzien kann man eine sehr gute Trennung der einzelnen Phasen erreichen.

<sup>1</sup> H. HINTERBERGER, E. VILCSEK u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. **19 a**, 219 [1964].

### Auswahl der Lösungsmittelsysteme

Die gepulverte Probe wird mit angesäuertem Wasser ( $p_{\text{H}} = 4$ ) ausgelaugt. Hierbei gehen eventuell in Spuren vorhandener Lawrencit ( $\text{FeCl}_2$ ) und Oldhamit ( $\text{CaS}$ ) in Lösung. Zum Lösen der Metallphase standen mehrere Verfahren zur Auswahl. Die oft angewandte Methode nach WILNER und MERCK<sup>2</sup>, die Quecksilber-II-chlorid zum Lösen des Nickeleisens verwendet, schien für unsere Zwecke nicht sehr günstig, da mit dem Rückstand sehr viele Quecksilbersalze anfallen. Eisen-III-chlorid<sup>3</sup> wieder hatte den Nachteil, daß es praktisch unmöglich war, die Lösungsmittelsysteme quantitativ in den Lösungskolben zu bringen, wodurch wieder Schwierigkeiten bei der Bestimmung des in Lösung gegangenen Eisens auftraten. Außerdem ging im allgemeinen etwas mehr Silikat in Lösung als bei der später verwendeten  $\text{CuCl}_2$ -Lösung. Eisen-III-chlorid hat jedoch

<sup>2</sup> WILNER u. E. MERCK, Z. Anal. Chem. **41**, 710 [1902].

<sup>3</sup> A. CHRISTENSEN, Z. Anal. Chem. **44**, 535 [1905].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

den Vorteil, daß das Nickeleisen in kurzer Zeit gelöst wird. Für unsere Zwecke erwies sich das von RIOTT<sup>4</sup> angegebene Gemisch von Kupfer-II-chlorid und Kaliumchlorid am vorteilhaftesten (53,4 g  $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 46,7 \text{ KCl}$  auf 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ; durch Zusatz von einigen Tropfen Eisessig auf  $p_{\text{H}}$  4–5 gebracht).

Der Troilit wird durch Bromwasser aufgeschlossen, während der Olivin durch Einwirkung von Salzsäure 1:1 in Lösung gebracht wird. Der in allen diesen Lösungsmitteln unlösliche Rückstand enthält die Pyroxene und den Großteil der Feldspäte.

Lösungsmittel	In Lösung gehende Minerale
Angesäuertes Wasser ( $p_{\text{H}} = 4$ )	Lawrencit ( $\text{Fe}, \text{Ni} \text{Cl}_2$ )
$\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$	Oldhamit ( $\text{CaS}$ )
$\text{Br}_2$	Eisen-Nickelphase ( $\text{Fe}, \text{Ni}$ )
$\text{HCl}, 1:1$	Troilit ( $\text{FeS}$ )
Rückstand	Olivin ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$ ).
	Pyroxen ( $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$ ). u. Feldspäte

Tab. 1. Die in den einzelnen Extraktionsschritten aufgeschlossenen Meteoritminerale.

Lösungsschritt	Chemische Analyse bezogen auf Gesamteinwaage	Berechneter Mineralgehalt
$\text{CuCl}_2 - \text{KCl}$	6,11% Fe 0,90% Ni 0,17% $\text{SiO}_2$	6,92% Nickeleisen 0,44% Olivin
$\text{Br}_2$	4,32% Fe 0,16% Ni 0,36% $\text{SiO}_2$ 1,94% S 0,09% P	5,31% Troilit 0,91% Nickeleisen 0,44% Apatit 0,95% Olivin
$\text{HCl} 1:1$	6,34% Fe 11,19% $\text{MgO}$ 12,02% $\text{SiO}_2$	31,9% Olivin
Säure - unlöslicher Rückstand	4,79% Fe 2,77% $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 11,22% $\text{MgO}$ 1,57% $\text{CaO}$ 26,05% $\text{SiO}_2$	49,3% Pyroxene und Feldspäte
		$\Sigma 96,17$

Tab. 2. Ergebnisse der chemischen Analyse der einzelnen Extraktionsphasen und die daraus berechneten Mineralkonzentrationen.

Die verwendeten Lösungen und die dabei gelösten Minerale sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In Tab. 2

sind als Beispiel die Analysenergebnisse des Meteoriten M o c s angeführt, an dem nach dieser Methode Edelgasmessungen der einzelnen Mineralbestandteile durchgeführt wurden.

Wie ersichtlich hat sich in der Kupferchloridlösung bis auf Spuren von Olivin (etwa 1% des gesamten Olivins) nur reine Eisen-Nickelphase gelöst. Der Troilit wird, wie Vorversuche gezeigt haben, nicht angegriffen. Das Eisen-Nickelverhältnis ergab sich zu 6,69, MASON und WINK<sup>5</sup> fanden in ihrer Analyse des Meteoriten M o c s ein solches von 6,85. In unserem Versuch wurden aus zeitlichen Gründen nur 87% der Metallphase gelöst. Wir konnten uns überzeugen, daß bei einem längeren Einwirken des Kupferchlorids das metallische Nickeleisen praktisch zu 100% aufgelöst wird. Da wir jedoch nicht zu lange Lösungszeiten bekommen wollten, nahmen wir eine kleinere Menge Nickeleisen in der Bromfraktion mit in Kauf.

Im Bromwasser gingen neben dem Troilit die restlichen 13% der Eisen-Nickelphase in Lösung, dies kann wie gesagt durch eine Verlängerung der Einwirkungsdauer der Kupferchloridlösung vermieden werden. Durch die beim Aufschluß des Troilits entstehende Bromwasserstoffsaure steigt die Wasserstoffionenkonzentration. Aus diesem Grund gehen in dieser Phase auch der Apatit sowie Teile des Olivins in Lösung. Um diesen Anteil an gelöstem Olivin klein zu halten, darf nicht in zu konzentriertem Medium gearbeitet werden. In der Salzsäurefraktion befand sich der Olivin. Aus unseren Werten errechnet sich der Molprozentgehalt für die  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ -Komponente zu 29%, MASON<sup>6</sup> gibt einen Wert von 24% an. Für den Pyroxen im säureunlöslichen Rückstand ergab sich für die  $\text{FeSiO}_3$ -Komponente ein Molprozentgehalt von 23,6%.

Die Summe aller Mineralfraktionen beträgt 96%. Die fehlenden 4% können durch Verluste beim Umspülen der Proben nach den einzelnen Lösungsschritten leicht erklärt werden.

### Anwendung zur Bestimmung des Edelgasgehaltes

Wie eingangs erwähnt benützen wir dieses Lösungsschema, um den Edelgasgehalt der einzelnen Mineralfraktionen getrennt zu messen. Es kann

<sup>4</sup> J. P. RIOTT, Industr. Eng. Chem. **13**, 546 [1941].

<sup>5</sup> B. MASON u. H. B. WINK, American Museum Novitates, Nr. 2069 [1961].

<sup>6</sup> M. MASON, Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 1011 [1963].

jedoch auch mit Vorteil beispielsweise zur Messung der Verteilung der Spurenelemente in den einzelnen Hauptmineralen verwendet werden. Die von uns zur Gasextraktion verwendete Lösungsapparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Die Meteoritprobe (in unseren Versuchen arbeiten wir mit Einwaagen zwischen 5 und 10 g) wird soweit gepulvert, daß sie durch ein Sieb von  $60 \mu$  Maschengröße gesiebt werden kann. Das nur schwer zu zerkleinernde Nickeleisen wurde unverändert dazugegeben. Die Probe wird zusammen mit einem kleinen, mit Glas überzogenen Rührmagneten in den Lösungskolben L eingebbracht und dieser mittels eines Normalschliffes mit der Apparatur verbunden.

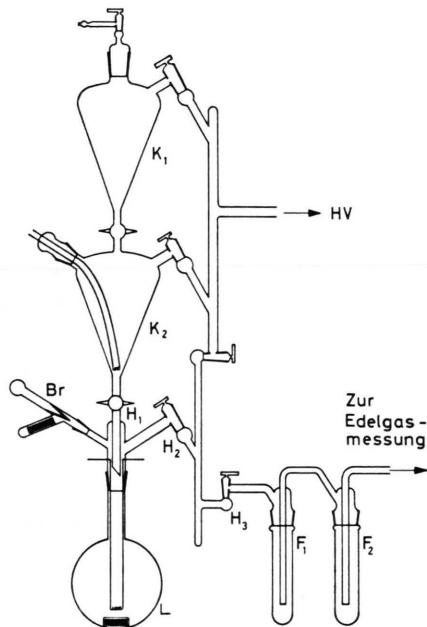


Abb. 1. Apparatur zum fraktionierten Lösen von Steinmeteoriten.

Die Kupferchloridlösung (Volumen ca.  $200 \text{ cm}^3$ ) wird in den Kolben K<sub>1</sub> eingefüllt und durch mehrmaliges Abpumpen ent gast. Anschließend wird sie in den gut evakuierten Kolben K<sub>2</sub> eingetropft, der während dieses Vorganges öfters mit dem Hochvakuum verbunden wird. Dies garantiert eine vollständige Entgasung. Um dabei ein Einfrieren der Lösung zu verhindern, kann sie mittels der eingebauten Heizspirale aus Platindraht erwärmt werden. Auch kann mittels dieser Heizspirale die Lösung zum Sieden

gebracht werden, so daß eine wirklich vollständige Entgasung möglich ist.

Nachdem die Meteoritproben in den Lösungskolben L eingebracht sind, wird dieser für mindestens 48 Stunden unter häufigem Pumpen evakuiert. Danach wird die Lösungsflüssigkeit in den Lösungskolben eingelassen.

Der Lösungsvorgang ist im allgemeinen nach etwa 3–5 Stunden bis auf geringe Mengen abgeschlossen. Mit Hilfe des magnetischen Rührstäbchens konnten wir uns jeweils leicht von dem Grad der Vollständigkeit der Auflösung des Nickeleisens überzeugen.

Nun wird der Lösungskolben durch Öffnen der Hähne H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub> mit der schon seit mehreren Jahren in Mainz in Betrieb befindlichen Hochvakuumapparatur zur Analyse kleinstter Edelgasmengen<sup>7,8</sup> verbunden und das frei gewordene Gas mit Hilfe einer TÖPLER-Pumpe aus dem Lösungskolben in die Apparatur überführt. Der Wasserdampf wird hierbei in den Kühlfallen F<sub>1</sub> und F<sub>2</sub>, die in flüssigen Stickstoff getaucht waren, ausgefroren. Die Lösung wird während des Abpumpens mit Hilfe eines Magnetrührers kräftig bewegt, um ein vollständiges Entgasen der Lösung zu erreichen. Nach dem Abpumpen der durch das Lösungsmittel aus der Meteoritprobe freigesetzten Gase wird der Lösungskolben wieder belüftet und von der Apparatur abgenommen.

Der ungelöste Teil der Probe wird durch Zentrifugieren von der Lösung abgetrennt, mehrmals mit Wasser ausgewaschen und wiederum in den Lösungskolben eingebracht. Nach dem gründlichen Evakuieren des Lösungskolbens bzw. der Probe werden nun etwa  $200 \text{ cm}^3$  Wasser, die vorher in den Kolben K<sub>1</sub> und K<sub>2</sub> sorgfältig entgast wurden, in den Lösungskolben zugegeben.

In der nächsten Lösungsstufe wird der Troilit durch Brom, bei Anwesenheit von Wasser oxydiert. Da Brom Hahnfett sehr stark angreift, wird das Brom aus der Ampulle A über ein Glasaufschlagventil so zugegeben, daß es nicht direkt mit Hahnfett in Berührung kommt. Brom und Bromampullen wurden natürlich zuvor in einer eigenen Vorrichtung zur Erreichung einer einwandfreien Entgasung sorgfältig evakuiert.

Der Angriff des Broms auf den Troilit ist außerordentlich heftig. Bereits nach wenigen Minuten ist aller Troilit gelöst. Da durch die bei der Lösung des Troilits gebildete Bromwasserstoffsaure eine mit

<sup>7</sup> K. H. EBERT U. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **12a**, 766 [1957].

<sup>8</sup> K. F. CHACKETT, P. REASBECK U. E. J. WILSON, Geochim. Cosmochim. Acta **3**, 261 [1953].

merklicher Geschwindigkeit ablaufende Auflösung des Olivins einsetzt, haben wir die Extraktion stets bereits nach 10 Minuten beendet und nach Abpumpen der freigesetzten Gase den ungelösten Rückstand so schnell wie möglich durch Zentrifugieren von der sauren Lösung abgetrennt. Das überschüssige Brom geht zusammen mit einigen Mengen Wasser-

Als nächstes wird mit Salzsäure (1 : 1) nach dem gleichen Verfahren der Olivin gelöst. Die Dauer der Einwirkung der Salzsäure beträgt ca. 5 Stunden, nachdem wir in Vorversuchen feststellen konnten, daß nach dieser Zeit so gut wie alles in Salzsäure lösliche Material gelöst ist. Der unlösliche Rückstand wird abzentrifugiert, mit Wasser und Aceton gewaschen, bei Zimmertemperatur im Vakuum getrocknet und gewogen. Im Durchschnitt bleiben etwa 50% der Einwaage ungelöst. Ein Teil dieses unlöslichen Rückstandes wird nun zur Edelgasextraktion im Hochfrequenzofen auf etwa 1500 °C erhitzt. Die hierzu verwendete Apparatur wurde zusammen mit einer Erläuterung des Verfahrens in der Arbeit von HINTENBERGER, KÖNIG und WÄNKE<sup>9</sup> beschrieben.

Die bei den einzelnen Lösungsschritten anfallenden Lösungen sowie der säureunlösliche Rückstand wurden chemisch analysiert. Tab. 3 zeigt als Beispiel die in den einzelnen Mineralfraktionen des Meteoriten M o c s gemessenen Edelgasmengen<sup>1</sup>.

Tab. 3. Edelgasgehalt der Hauptminerale des Meteoriten M o c s. Die Werte für die reine Metallphase wurden aus den Meßdaten der CuCl<sub>2</sub>- und der HCl-Phase berechnet.

dampf sofort nach dem Öffnen der Hähne H<sub>2</sub> und H<sub>3</sub> an die Kühlafalle F<sub>1</sub>.

Für ihre Mithilfe an dieser Arbeit danken wir Frau U. HEBACH, Frau U. WEIDLICH, Fr. I. SCHÜLER und Herrn B. SPETTEL.

<sup>9</sup> H. HINTENBERGER, H. KÖNIG u. H. WÄNKE, Z. Naturforschg. 17 a, 1092 [1962].

	% gelöst	<sup>3</sup> He in 10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> /g	<sup>4</sup> He gelöst	<sup>21</sup> Ne Met.	<sup>3</sup> He <sup>21</sup> Ne
CuCl <sub>2</sub>	7,36	10,6	310	0,65	16,3
Br <sub>2</sub>	7,61	3,1	138	0,47	6,6
HCl	31,9	29,4	728	6,60	4,45
Rückstand Metall (berechnet)	49,3	20,2	635	5,34	3,78
	6,92	9,4 in 10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> /g	284	0,28	33,6
Gesamtprobe (gelöst)	100	21,1	598	5,00	4,22
Gesamtprobe <sup>9</sup> (erhitzt)	100	25,1	608	5,38	4,67