

N^o. 3.



1914.

Verhandlungen der k. k. geologischen Reichsanstalt.

Sitzung vom 24. Februar 1914.

Inhalt: Vorträge: O. Hackl: Bedeutung und Ziele der Mikrochemie. — Br. Sander: Studienreise im Grundgebirge Finnlands. — Literaturnotizen: E. Weinschenk.

NB. Die Autoren sind für den Inhalt ihrer Mitteilungen verantwortlich.

Vorträge.

O. Hackl. Bedeutung und Ziele der Mikrochemie.

Sowohl die theoretische als auch die praktische Bedeutung des hier zu besprechenden Gebietes ist bisher nicht genügend und teilweise überhaupt noch nicht erkannt worden; besonders handelt es sich hierbei um die qualitative anorganische Mikrochemie und mikrochemische Analyse. Die quantitative mikrochemische Analyse, welche sich nicht des Mikroskops bedient, sondern der makrochemischen quantitativen Analyse im Kleinen nachgebildet ist, hat zwar in der letzten Zeit große Fortschritte gemacht und in Anbetracht ihrer raschen Ausführbarkeit und der großen Empfindlichkeit der Mikrowagen (welche bis zu 0.000004 mg reicht) zu den schönsten Hoffnungen berechtigt und diese größtenteils auch erfüllt; wenigstens für die Fälle, in welchen es sich um die Analyse von Substanzen handelt, welche nur in sehr kleiner Menge zur Verfügung stehen, und dort, wo es auf möglichste Zeitersparnis ankommt und doch gewichtsanalytisch gearbeitet werden soll. Für möglichst genaue Untersuchungen ist sie nicht anwendbar, denn Abweichungen bis zu einigen Zehntelprozenten lassen sich dabei noch nicht vermeiden; und für die praktischen Zwecke technischer Analysen hat sie vor allem deshalb keine Bedeutung erlangt, weil die erste Hauptbedingung hierbei, die Einwägung einer richtigen Durchschnittsprobe, bei Mengen von wenigen Milligramm Einwäge nicht mit Sicherheit erfüllbar ist.

Die theoretische Bedeutung der qualitativen Mikrochemie besteht darin, daß beim mikroskopischen Verfolgen der Reaktionen Unterschiede sichtbar werden, welche makroskopisch meistens gänzlich verborgen bleiben; dadurch wird sie zu einem der wichtigsten Entscheidungsmittel im Kampf um die Ionentheorie. Und ihre prak-

tische Bedeutung erhält sie hauptsächlich dadurch, daß sie ein geradezu unschätzbares Hilfsmittel bei qualitativen und besonders auch quantitativen makrochemischen Analysen ist.

Bei der näheren Ausführung des ersten dieser beiden Punkte muß vor allem darauf hingewiesen werden, daß die drei Forscher, welche dieses Gebiet hauptsächlich bearbeitet haben, nämlich Behrens, Haushofer und Schoorl, ganz übereinstimmend nicht nur allgemein die großen Einflüsse von Nebenbestandteilen auf die Reaktionen wiederholt betonen, sondern auch bei der Besprechung der speziellen Reaktionen die bisher festgestellten Einflüsse (des „Milieus“, wie sich Schoorl sehr treffend ausdrückt) anführen. So schreibt zum Beispiel Schoorl in seinen „Beiträgen“ über das As_2O_3 , daß dieses aus seinen rein wässerigen Lösungen nicht kristallisiere, auch nicht durch HCl - oder $NaNO_3$ -Zusatz, wohl aber durch HNO_3 -Zusatz zum Kristallisieren gebracht werde, daß es also merkwürdigerweise gerade auf die Kombination des H - und NO_3 -Ions ankomme. Dieser Satz muß jeden Sachkenner stutzig machen, denn er enthält in ionentheoretischer Darstellung eine behauptete Tatsache, die entschiedenst gegen die Ionentheorie sprechen würde; denn diese lehrt ja, daß Ionen, welche nicht direkt an der betreffenden Reaktion beteiligt sind, auf diese auch keinen Einfluß haben und daß es nur auf die Einzelionen und nicht auf deren Kombinationen ankomme¹⁾. Ich habe deshalb unter anderem auch gerade die mikrochemische Kristallisation des As_2O_3 eingehend untersucht und bin dabei zu dem Resultat gekommen, daß es zwar nicht richtig ist, daß es gerade auf die Kombination $H+NO_3$ (freie Salpetersäure) ankomme, daß aber sogenannte Einzelionen welche nach bisheriger Auffassung gar nicht an der betreffenden Reaktion beteiligt sind, und besonders auch Kombinationen, und nicht nur solche von „Ionen“ (gebundenen Elementen und Radikalen), sondern auch von Salzen von viel größerem Einfluß sind als auch der radikalste Gegner der Ionentheorie vermuten würde. Von den ausgeführten hierhergehörigen Versuchen mit Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure, Chloriden, Nitraten und Sulfaten, einzeln und in über 70 verschiedenen Kombinationen zu zweien, seien hier einige der einfacheren und wichtigsten mitgeteilt:

Übereinstimmend mit Schoorls Angaben fand ich, daß wässrige As_2O_3 -Lösung allein keine As_2O_3 -Kristalle gibt, auch daß HNO_3 -Zusatz zu guter Kristallisation führt, HCl - oder $NaNO_3$ -Zusatz jedoch nicht. H_2SO_4 gibt aber eine noch viel bessere Kristallisation als HNO_3 , die Oktaëder messen 10–20 μ , sind also durchschnittlich doppelt so groß als die unter ähnlichen Bedingungen mit HNO_3 erhaltenen und besonders rein ausgebildet. $HCl+H_2SO_4$ geben keine Kristallisation, $HNO_3+H_2SO_4$ Oktaëder bis 30 μ , HNO_3+HCl verzerrte Kristalle bis zu 50 μ .

Einige weitere Versuche in dieser Richtung werden durch vergleichende Betrachtung sehr interessant:

¹⁾ Siehe hierüber meine Arbeit „Über die Anwendung der Ionentheorie in der analytischen Chemie“, Jahrb. d. k. k. geol. R.-A. 1912, 4. Heft.

$As_2O_3 +$		
$KNO_3 + HCl$	keine	}
$KNO_3 + HNO_3$	gute	
$KNO_3 + HCl$.	keine	
$NaNO_3 + HCl$	gute	
$NaCl + HNO_3$.	keine	
$NaNO_3 + HCl$	gute	
		$As_2O_3 -$ Kristallisation

Besonders lehrreich ist die letzte Zusammenstellung, denn nach der Ionentheorie wäre eine Lösung von $NaNO_3 + HCl$ vollständig gleich (auch in bezug auf ihre Wirkungen) einer Lösung, welche die entsprechenden Mengen $NaCl$ und HNO_3 enthält; denn in beiden Fällen sind nach dieser Lehre die gleichen Mengen $H-$, $Na-$, $Cl-$ und NO_3- -Ionen vorhanden. Speziell diese letztere Tatsache hat aber auch noch eine andere Bedeutung; sie ist nämlich eine Andeutung zur Lösung eines Problems, an dem bisher so vergeblich gearbeitet wurde, daß die Ionentheorie behauptete, die Lösung sei unmöglich. Es handelt sich dabei um die Bestimmung, wie die einzelnen Bestandteile einer gemischten Salzlösung miteinander zu Salzen verbunden sind; eine Frage, die allgemein für analytische und technische Probleme und in besonderer für die Mineralwässerchemie und -Analyse von großer Wichtigkeit ist. Es ist nun aber nicht unwahrscheinlich, daß ähnlich wie bei diesem angeführten letzten Fall zum Beispiel auch eine Lösung von $NaCl$ und $MgSO_4$ auf eine bestimmte Reaktion einen anderen Einfluß ausübt als eine Lösung von Na_2SO_4 und $MgCl_2$ und daß somit wenigstens für einige der wichtigsten Fälle und die Hauptbestandteile unter Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse eine Entscheidung möglich ist. Dazu müßte freilich dieses Gebiet in solchen Beziehungen viel eingehender erforscht werden als es bisher gesehen ist, und ich behalte mir vor, speziell in dieser Richtung zu arbeiten.

Ausgesprochen praktische Bedeutung hat die Mikrochemie für die qualitative Analyse durch die verhältnismäßig einfache und sehr sichere Identifizierung der Niederschläge und zur Untersuchung von Fällungen und Substanzen, deren Menge so gering ist, daß sie makrochemisch nicht weiter verarbeitet werden können. Auch für den sicheren Nachweis von äußerst geringen Spuren wird die Mikrochemie, besonders bei weiterer Ausbildung für spezielle Fälle, die besten Dienste leisten und damit auch für die Systematik der Mineralogie von Bedeutung werden. Besonders wichtig ist sie aber auch für die quantitative makrochemische Analyse, obwohl sie hierbei noch äußerst wenig angewendet wird; über die Vollständigkeit einer Fällung oder Trennung, die Reinheit eines Niederschlags und ähnliches kann man hierdurch in vielen Fällen sehr rasch zu einem völlig sicheren Resultat kommen und die hierzu nötige Substanzmenge ist so gering, daß sie das quantitative Resultat nicht schädigt. Schließlich werden auch der Petrographie für die Unterscheidung mancher Gemengteile sichere Anhaltspunkte geboten werden können, wenn die Erforschung

des Verhaltens der Kombinationen der Substanzen einigermaßen weiter gediehen ist.

Die Verfolgung dieser verschiedenartigen Einflüsse, besonders auf die Form der Kristalle, stößt bei manchen Reaktionen auf das Hindernis, daß die entstehenden Kristalle sehr klein sind, und da wäre es von großem Vorteil, mit bedeutend stärkeren Vergrößerungen arbeiten zu können als auch die modernsten Konstruktionen unserer gebräuchlichen Mikroskope liefern; das wäre auch deshalb sehr günstig, weil man dann manche Reaktion in der mikrochemischen Analyse anwenden könnte, welche bisher wegen der Kleinheit der entstehenden Kristalle nicht benützt werden konnte. Es ist mir gelungen, eine Konstruktion ausfindig zu machen, welche in noch primitiver Zusammenstellung Linearvergrößerungen bis 1:10.000 gibt, und zwar ohne Anwendung von besonderen Vorrichtungen für künstliche Beleuchtung¹⁾ oder Immersionsobjektiven, welche bei mikrochemischen Untersuchungen ohnedies nicht verwendbar sind, weil man meistens nicht mit Deckgläsern arbeiten kann und auch zum Schutz der Objektive auf einen möglichst großen Objektabstand Bedacht nehmen muß. Sie besteht im wesentlichen darin, daß man zwei Mikroskope übereinander anordnet, so daß das zweite das Bild, welches vom ersten geliefert wird, noch einmal vergrößert. Diese Vorrichtung hat sich bei meinen Arbeiten praktisch aufs beste bewährt. Unter anderem habe ich an mikrochemischen Kristallen des Chlorsilbers, die ich bei Chlorammonüberschuß aus ammoniakalischer Lösung in ganz abnormaler Form von drei-, vier-, sechs- und mehrstrahligen Sternen erhielt, gefunden, daß die normale Form der Drei- und Vierecke, wenigstens in vielen Fällen, nicht eine einfache, sondern eine zusammengesetzte sekundäre ist, die durch Verwachsung der „abnormalen“ entsteht; ich habe nämlich solche drei- und vierstrahlige Sterne manchmal sogar bei schwacher Vergrößerung zusammenwachsen gesehen (zu Drei- und Vierecken) und auch an sehr kleinen Vierecken mit meiner Mikroskopzusammenstellung deutlich die rechtwinklig gekreuzten Mittelstreifen (parallel zu den Seiten) gesehen, welche die Entstehung verrieten.

Bruno Sander. Studienreisen im Grundgebirge Finnlands.

Bei den Studien des Verfassers an alpinem Kristallin in tektonischer Fazies (L. 8—10) war mehrfach auf den Wert hinzuweisen, welcher einem Vergleich der durch nordische Fachgenossen geschilderten kristallinen Areale mit alpinem Kristallin für manche Fragen zukäme.

Unter den im folgenden behandelten Fragen stand an erster Stelle die Frage, wie weit die alpinen Schiefer tektonische Fazies seien. Hierzu war die Kenntnis und der Vergleich größerer kristalliner Gebiete ohne tektonische Teilbewegung im Kleingefüge zu wünschen, und hiefür schien Finnland das Beste.

¹⁾ Im zerstreuten Tageslicht kann man bis zirka 1:6000 gehen, für noch stärkere Vergrößerung genügt ein Auer- oder Graetzinbrenner, so wie er zur Beleuchtung des Raumes angebracht ist, als Lichtquelle.