

Schließlich muß noch auf eine tektonische Folgerung aus dieser Deutung der tieferen Taschenschiefer hingewiesen werden: Ist ein Teil der Taschenschiefer karbon, so ist die Überfahung des Schöckelkalkes und seine tektonische Durcharbeitung jünger und vorgosauisch, da der Schöckelkalk ja schon von der Kainacher Gosau übergriffen wird. Sie kann also noch variscisch sein (saalisch)¹⁾ oder aber, wie wegen des Ausmaßes wohl wahrscheinlicher und schon vermutet,²⁾ bereits alpidisch, insbesondere austrisch.¹⁾

So scheint die Bedeutung der erwähnten Tonschiefervorkommen vor allem darin zu liegen, daß sie die Hoffnung erwecken, es würde mit ihrer Hilfe gelingen, im Grazer Paläozoikum auf sichererem Wege als bisher die schon oft betonte variscische³⁾ Tektonik von der alpinen, hier insbesondere der Mittelkreidetektonik²⁾ zu trennen.

Graz, Technische Hochschule, Juni 1929.

Karl Fabich, Qualitativer Zinknachweis mittels Resorcin.
(Ausgeführt im Chemischen Laboratorium der Geologischen Bundesanstalt in Wien.)

Die Veranlassung zu dieser Arbeit bot eine Zinkbestimmung in einem Eisenerz. Durch eine vor etlichen Jahren von Dr. Hackl an derselben Anstalt durchgeführte Analyse dieses Erzes unterstützt, ergab sich, daß ein etwaiger Zinkgehalt nur gering sein könnte. Trotz einer Einwage von 5 g gelang es nicht mit Sicherheit den gewogenen, nur wenige Zehntelmilligramme betragenden Niederschlag zu identifizieren.

Um zu einem Ziele zu gelangen, wurden verschiedene Reaktionen des Zinks durchprobiert und bei dieser Gelegenheit auch die Farbenreaktion von A. del Campo Cerdan,⁴⁾ wonach eine ammoniakalische Zinksalzlösung mit 1 cm³ einer alkoholischen oder ätherischen Resorcinlösung eine Blaufärbung ergibt. Die Empfindlichkeitsgrenze ist in Gmelins Handbuch und im Chemischen Zentralblatt mit 0.01 g Zn pro Liter angegeben.

¹⁾ H. Stille, Vergleichende Tektonik, Borntraeger 1924.

²⁾ F. Heritsch, Studien über die Tektonik der paläozoischen Ablagerungen des Grazer Beckens; Mitteilungen des Naturwissenschaftlichen Vereines für Steiermark, 42. Bd., 1905, S. 221; l. c., Denkschriften, III. Teil, 1917, S. 41.

A. Tornquist, Intrakretazische und alttertiäre Tektonik in den östlichen Zentralalpen; Geologische Rundschau, 14. Bd., 1923.

³⁾ R. Schwinner, Analogien im Bau der Ostalpen; Centralblatt für Mineralogie usw., 1915. Die Niederen Tauern; Geologische Rundschau, 14. Bd., 1923.

H. Mohr, Ein geologisches Profil durch den Kolm bei Dellach usw.; Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 1925. Über einige Beziehungen zwischen Bau und Metamorphose in den Ostalpen. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft 1923, Mon.-Ber. (S. 130).

F. Heritsch, l. c., Denkschriften, III. Teil, 1917, S. 41. Geologie der Steiermark, S. 83. Die vormesozoischen Gebirgsbildungen in den Ostalpen, Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, 1927, Mon.-Ber. (S. 228).

H. P. Cornelius, Zur Vorgeschichte der Alpenfaltung; Geologische Rundschau, 16. Bd., 1925.

⁴⁾ Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse. 7. Aufl., 1919, S. 203. Chemisches Zentralblatt, 1909/II, S. 474.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Zink, S. 111.

Böttger, Qualitative Analyse, 4.—7. Aufl., S. 292.

Zur Vornahme der verschiedenen Versuche wurde eine Zinksalzlösung hergestellt, welche in 1 cm^3 0.02 mg (0.00002 g) $\text{ZnO} = 0.016\text{ mg}$ Zn enthielt, während die alkoholische Resorcinlösung 10% ig war.

Da in der kurzen Bemerkung über diese Reaktion im Chemischen Zentralblatt und in Gmelins Handbuch nicht erwähnt ist, ob diese in der Kälte oder Wärme vorzunehmen ist, wurden erst Versuche bei Zimmertemperatur angestellt. Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktionsgeschwindigkeit derart gering ist, daß auf diese Weise kein Ergebnis erzielt werden kann. Es dauerte immer viele Stunden, meist über Nacht, bis Blau- oder Grünfärbung eintrat und auch die Blindprobe veränderte in derselben Zeit derart die Farbe von gelb nach grün, daß ein Vergleich mit den Zink enthaltenden Proben nicht möglich war.

Die Ausführung der Versuche gestaltete sich nun folgend: als Volumen wurden immer 20 cm^3 genommen (die zu prüfende Lösung wurde jeweils auf 20 cm^3 verdünnt), u. zw. wurde, zurückgreifend auf die Angabe in Gmelins Handbuch über die Empfindlichkeitsgrenze (0.01 g Zn/l l), mit einem etwas stärkeren Gehalte begonnen, nämlich mit 20 cm^3 der hergestellten Zinksalzlösung. (Da 1 cm^3 dieser Lösung 0.02 mg [0.00002 g] $\text{ZnO} = 0.016\text{ mg}$ [0.000016 g] Zn enthält, so entspricht das einem Litergehalt von 0.016 g Zn .) Zu diesen 20 cm^3 Zinksalzlösung wurden aus einem Tropffläschchen 10 Tropfen Ammoniak zugesetzt, umgerührt und dann 1 cm^3 der 10% igen alkoholischen Resorcinlösung und abermals umgerührt. Schon in der Kälte entstand eine Gelbfärbung, welche sich beim Erhitzen rasch in Goldgelb und später in Olivgrün verwandelte. Sobald sich die ersten Dampfblasen bildeten, wurde von der Flamme entfernt und auf eine weiße Unterlage gestellt. Nach wenigen Minuten vertiefte sich die Farbe über Blaugrün in reines Blau.

Durch eine gleichzeitig vorgenommene Blindprobe ergibt sich bei derselben Behandlungsweise, nämlich 20 cm^3 Wasser ohne Zinksalzlösung nach Zusatz von 10 Tropfen NH_3 und 1 cm^3 Resorcinlösung und Erhitzen, auch eine gelbe Färbung; zuerst schön goldgelb und nach längerem Stehen, etwa 1 Stunde, hell olivgrün.

Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Versuchsanordnungen und Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

1 cm^3 Zinksalzlösung enthält $0.02\text{ mg ZnO} = 0.016\text{ mg Zn}$.

Versuch Nr.	cm^3 Zinksalzlösung	ccm Wasser	entspricht g Zn in 1 l	
1.	20	—	0.016	nach wenigen Minuten Blaufärbung
2.	12.5	7.5	0.010	" " " "
3.	5	15	0.004	" " " 10 " "
4.	3	17	0.0024	erst grün, nach 15 " "
5.	2.5	17.5	0.002	" " " 25 " "
6.	2	18	0.0016	Farbton wird nur blaugrün
7.	1	19	0.0008	" " " olivgrün
8.	0.5	19.5	0.0004	" " " " heller
9.	0.25	19.75	0.0002	" " " " noch heller
10.	—	20	—	" goldgelb, später licht olivgrün

Die ersten Versuche ergeben alle den gewünschten blauen Farbton, bis bei Nr. 5 (siehe Tabelle) mit einem Zn-Gehalt von 0.002 g/l der Grenzfall erreicht ist, bei dem eben noch eine ausgesprochene blaue Farbe erzielt wird. Es ist nun dadurch festgelegt, daß man noch den fünften Teil der in Gmelins Handbuch angegebenen Menge Zn (0.01 g Zn/l) durch die schöne blaue Farbe nachweisen kann.

Setzt man aber die Verdünnung der Zinksalzlösung fort, so erhält man nur noch Mischfarben von Blaugrün bis Hellolivgrün, bis schließlich kein Unterschied mehr mit der Blindprobe beobachtet werden kann. Die durch das Zink hervorgerufene blaue Farbe ist nicht mehr imstande, die gelbe Farbe ganz zu übertönen, und es kommt daher zu den grünlichen Mischtönen.

Es ist aber doch noch sehr leicht möglich, durch Vergleich mit dem Blindversuch eine weit geringere Menge Zink, als sich durch die blaue Färbung zu erkennen gibt, festzustellen. Bei den Versuchen Nr. 6 und 7 ist ohne weiteres der Unterschied mit der Blindprobe zu sehen, jedoch bei den weiteren Verdünnungen wird beim Durchschauen in Augenhöhe die Feststellung immer unsicherer. Stellt man jedoch die jeweilige Probe neben die Leerprobe auf eine weiße Unterlage und betrachtet beide Bechergläschen von oben, so ergibt sich wieder ein bedeutender Unterschied in der Färbung. Die Farbe der kein Zink enthaltenden Lösung erleidet bei dieser Betrachtungsweise nur eine ganz geringe Veränderung, während die andere, Zink enthaltende, bedeutend dunkler erscheint; insbesondere spiegelt sich die Becherglaswandung in einem blaugrauen Ton. Mit Hilfe dieser Betrachtungsweise ist es möglich, noch 0.0002 g Zn/l festzustellen, das ist der fünfzigste Teil derjenigen Menge, welche in den erwähnten Werken als Grenze des Nachweises angegeben ist (0.01 g Zn/l).

Nun lag der Gedanke nahe, daß man durch geringeren Resorcinzusatz die gelbe Farbe etwas zurückdrängen könnte, um der blauen leichter zum Hervortreten zu verhelfen.

Nachdem bei dem Versuch Nr. 5 (0.002 g Zn/l) noch die blaue Farbe sich einstellte, bei Nr. 6 hingegen nur mehr eine blaugrüne, trotzdem doch die Zinkmenge nur wenig geringer war, so wurde aus diesem Grunde Nr. 6 (0.0016 g Zn/l) mit der Abänderung wiederholt, daß anstatt 1 cm³ 10%ige Resorcinlösung nur a) $\frac{3}{4}$ cm³, b) $\frac{1}{2}$ cm³ und c) $\frac{1}{4}$ cm³ zugesetzt wurde.

Nun ergab sich, entgegen der Vermutung, daß bei den Wiederholungen 6 a) und 6 b) ebenfalls nur die grüne Färbung vorherrschte und bei 6 c) nicht einmal mehr der intensive grüne Farbton zum Vorschein kam.

Es wurden auch Änderungen dahingehend vorgenommen, daß mehr Resorcinlösung zugegeben wurde. Auf diese Weise ist ebenfalls keine Verbesserung zu erzielen, da auch die Blindprobe eine dunklere Farbe annimmt und der Vergleich schwieriger wird. Eine Vermehrung oder Verminderung des Zusatzes von Ammoniak ist weitgehend ohne merklichen Einfluß.

Da die Farbenabstufungen ziemlich konstant aufeinanderfolgen, ist man auch in der Lage, durch Zuhilfenahme einer aus einer Vergleichslösung hergestellten Versuchsreihe ganz kleine Zinkmengen quantitativ

auf kolorimetrischem Wege abzuschätzen. Sobald jedoch die Zinklösung durch zu starke Konzentration blaue Färbungen ergibt, versagt die Methode, da kleine Unterschiede wegen des dunklen Tones nicht wahrgenommen werden können. Man muß in diesem Falle weiter verdünnen, bis nur grünliche Farben entstehen. Als wesentlich muß hervorgehoben werden, daß man zum Vergleich immer gleichzeitig frisch hergestellte Vergleichsproben heranzieht, da alle diese Farben nach längerem Stehen dunkler werden, ja sogar die der Blindprobe, wie schon erwähnt, von Goldgelb in Olivgrün übergeht und ein richtiger Nachweis dann natürlich nicht mehr möglich wäre.

Nach Lavoye¹⁾ nimmt man den Nachweis folgend vor: 1 cm³ 10%ige Resorcinlösung wird mit 2 cm³ 10%iger NH₃-Lösung und 1 cm³ der zu prüfenden verdünnten Zinksalzlösung versetzt und erhitzt; die Lösung wird erst gelbgrün, dann blau.

Durch Versuche konnte festgestellt werden, daß die Empfindlichkeit nach dieser Methode nicht so groß ist wie bei der vorher geschilderten. Die Farbtöne sind mehr oder weniger graublau und bei weiterer Verdünnung bräunlich-grünlich.

Die Reaktion ist wohl sehr empfindlich, aber für Zink nicht charakteristisch, da auch andere Metalle, wie Cd, Ni, Co, Cu, Mn, ähnliche Färbungen mit Resorcin ergeben und deshalb vorher entfernt werden müssen.

Josef Stiny, Kritische Bemerkungen zur Arbeit von R. Grengg und F. Müller: Petrographische, chemische und bautechnische Charakteristik von Gesteinen des Südendes der böhmischen Masse zwischen Ardagger, Grein, Ybbs und Amstetten. (Verhandlungen der Geologischen Bundesanstalt 1926, Heft 11/12.)

Eine Durchsicht der von Herrn Grengg in obiger Arbeit mitgeteilten technischen Werte zeigt eine Reihe von Lücken bzw. Übersehen auf; es ist notwendig, sie der Öffentlichkeit mitzuteilen, da, wie die Erfahrung lehrt, Zifferwerte oft jahrzehntelang im Schrifttume mitgeschleppt werden und, wenn sie irreführend sind, ebensolange fehlerhafte Folgerungen nach sich ziehen; im vorliegenden Falle besteht noch die Gefahr, daß Steinbruchbesitzer, Steinkäufer und Ingenieure nicht ganz zuverlässige Zahlen im Wirtschaftsleben, im Bauwesen und vor Gericht verwenden. Aus diesen Gründen erlaube ich mir, auf folgendes hinzuweisen:

- 1 a. (Bezeichnung wie bei Grengg, S. 213 und 214, a. a. O.) Granitporphyr. Nach Grengg besteht „deutliche Neigung zur Einstellung der Mineralkörner nach einer bevorzugten Richtung“. Diese Beobachtung einer vorhandenen Gefügeregelung zwingt den wissenschaftlich arbeitenden Gesteinprüfer, der seine Ergebnisse in einer führenden geologischen Zeitschrift veröffentlichen will, dazu, zu untersuchen, ob auch eine Gerichtetheit der Druckfestigkeit vorliegt; Herr Grengg führt nur einen Mittelwert aus drei Einzelprüfungen

¹⁾ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Zink, S. 111. Chemisches Zentralblatt, 1922 II, S. 1154.