

- 10 a „ 351 Heller Hauptdolomit.
- 10 b „ 351 Heller Hauptdolomit.
- 11. „ 387 Grauer Lithodendronkalk. Guggenberg bei Adnet.
- 12. „ 394 Zlambachmergel, Reingraben bei Hallein.
- 13. „ 395 Zillkalk, Knappensteig am Dürrnberg.
- 14. „ 396 Norischer Hallstätterkalk, Kirche Dürrnberg.
- 15. „ 335 Bunte Mergel der Tauglbodenschichten.

**Jahresbericht über 1959 aus dem chemischen Laboratorium
Ergänzungen zur mikroskopischen Benzidin-Methode für den Nachweis
höherer Manganoxyside. Versuche mit anderen Reaktionen**

von OSKAR HACKL

Die bei der mikroskopischen Reaktion auf höhere Manganoxyside in Ocker-Absätzen mittelst Benzidin (siehe Jahresberichte über 1952 und 1954—1957) manchmal zur Kontrolle verwendete bekannte Schmelzung mit Soda (-Salpeter) mußte für die Anwendung auf möglicherweise Kupfer-hältiges Probenmaterial nochmals darauf untersucht werden, ob ein Kupfer-Gehalt Mangan vortäuschen kann. Diese Schmelz-Reaktion galt nämlich in der Literatur und Praxis als ganz eindeutig, obwohl dafür keine Beweise vorlagen. Die Untersuchung ergab, übereinstimmend mit einigen erst in der neueren Literatur enthaltenen Hinweisen¹⁾, daß diese Reaktion nicht streng spezifisch ist und ähnlich auch von Kupfer (sowie Nickel) gegeben wird.

Bei hohem Eisen-Gehalt ist die Benzidin-Reaktion, direkt angewendet, nicht mehr verlässlich. Es wurden deshalb für diese Fälle ergänzende Prüfungsverfahren gesucht, welche gleichfalls zur direkten Verwendung geeignet wären:

Oxydation zu Permanganat mittelst Persulfat oder Perjodat bzw. Wismutat, die in der Makro-Analyse bestens bewährt sind, haben bei mikroskopischer Ausführung bisher nicht befriedigt, obwohl besonders bei Persulfat die Bedingungen längst genau festgelegt wurden²⁾. Diese Bedingungen lassen sich nämlich bei mikroskopischer Ausführung nicht einfach auf den Mikro-Maßstab und eine ungelöste Probe übertragen.

Die Reaktion mit Kaliumjodid und Stärke erfordert eine geeignete Maskierung des 3-wertigen Eisens.

Nach Vorbehandlung mit Schwefelsäure (wegen Karbonat) gibt höheres Manganoxysid mit Oxalsäure auch mikroskopisch eine gute Gas-Reaktion; doch wäre noch festzustellen, wie groß der Überschuß an Eisenhydroxyd sein kann, ohne die Reaktion zu verhindern.

Katalytische Prüfung der ungelösten Probe mit Wasserstoffsuperoxyd auf Sauerstoff-Entwicklung in neutraler Lösung ist möglich, jedoch zeigte sich diese Prüfung in saurer Lösung als geeigneter. Reissacherit mit hohem Eisen-Gehalt, und auch Bodenschlamm, der nur sehr wenig Reissacherit enthielt, sowie andere Proben, die mit Benzidin kaum reagierten, ergaben gute Resultate. Durch die Entwicklung der charakteristischen Gas-Bläschen wird allerdings eine genaue Lokalisierung teilweise erschwert. Zwischen dem Zusatz der Säure und des Wasserstoffsuperoxyds ist die Beendigung einer eventuellen Kohlensäure-Entwicklung abzuwarten.

Versucht wurde ferner Tetramethyldiaminodiphenylmethan, das wiederholt zur Prüfung auf gelöstes zweiwertiges Mangan empfohlen wurde, und zwar nach Vorbehandlung der Probe mit Perjodat. Bei meinen Versuchen ergab sich, daß höheres Manganoxysid auch ungelöst und ohne

¹⁾ MALISSA und BENEDETTI-PICHLER, Anorganische qualitative Mikroanalyse, S. 96 (1958). (1958).

²⁾ O. HACKL, Zeitschr. f. analyt. Chemie, 105, 81, 182.

Perjodat ausgezeichnet mit der „Tetra-Base“ reagiert. Der hauptsächlichste Unterschied gegenüber der Benzidin-Reaktion besteht darin, daß mit der Tetra-Base keine Umfärbung der Proben-Teilchen erfolgt und auch keine gefärbten Auswüchse derselben entstehen, sondern nur die Lösung gefärbt wird. Dadurch ist die Lokalisierung weniger genau als mit Benzidin, aber Proben, welche mit Benzidin nur schwach oder gar nicht reagierten, zeigten mit der Tetra-Base überraschend gute Resultate. Eisenhydroxyd reagiert nicht. 2-wertiges Eisen stört; Eisenoxyduloxyd wirkt aber nur sehr langsam abschwächend. Auch hier wäre zu untersuchen, bis zu welchem Überschuß von 3-wertigem Eisen die direkte Reaktion noch gelingt.

Die Benzidin-Reaktion wäre auch anwendbar zur Prüfung von Manganschiefern auf höhere Manganoxyde.

Das Manuskript über diese mikroskopische Benzidin-Methode ist druckreif und die Veröffentlichung bevorstehend.

Bericht über Aufsammlungs- und Kartierungsergebnisse. Die Bruderndorfer Schichten (Danien) der Waschbergzone auf den Blättern Stockerau (40) und Mistelbach (24)

VON FRIEDRICH BACHMAYER (auswärtiger Mitarbeiter)

Im Berichtsjahr 1959 wurden die Bruderndorfer Schichten der gesamten Waschbergzone eingehend untersucht. Gemeinsam mit dem Paläontologischen Institut der Wiener Universität wurde eine Grabung durchgeführt, um die Gesteinsserien der Bruderndorfer Schichten im Anstehenden zu erschließen. Ich hatte eine besonders günstige Stelle bei Haidhof (Marktgemeinde Ernstbrunn) ausgesucht, und zwar südöstlich von Haidhof, ca. 250 m südlich des Punktes 356 an einem Steilhang, wo in der geringen Tiefe von 30 cm bereits die anstehenden Mergel-Sandsteine erreicht wurden. Außer Makrofossilien (insbesondere Echinodermen), die im bergfeuchten Mergelsandstein gut erhalten sind, konnte in zahlreichen Proben dieses Aufschlusses eine reiche und guterhaltene Mikrofauna gefunden werden. Herrn Dr. R. OBERHAUSER (Geologische Bundesanstalt) verdanke ich eine kurze Untersuchung der Schläm- und Dünnschliffproben. Eine eingehende Bearbeitung der Makrofossilien ist von Herrn Univ.-Prof. Dr. O. KÜHN, jene der Mikrofauna von Herrn stud. M. SCHMID vorgesehen.

Der Mergelsandstein (Grabung 1959) von Haidhof enthält:

Globigerina triloculinoidea P l u m m e r (massenhaft);

Globigerina pseudobulloidea P l u m m e r (selten);

Globigerina compressa P l u m m e r (selten).

Daneben finden sich die Gattungen: *Tappanina*, *Eouvigerina*, *Pseudouvigerina*, *Loxostomum*, *Globorotalites* sowie diverse Anomaliniden und Lageniden. Ostracoden sind selten.

Auf Grund dieser Mikrofossilien können Maastricht und Paleozän ausgeschlossen werden: bei dem Mergelsandstein der Bruderndorfer Schichten dürfte es sich, wie Dr. OBERHAUSER in seinem Bericht ausführt, um den weltweit bekannten *Globigerinen*-Horizont des Daniens handeln. Das Daniu-Alter der Bruderndorfer Schichten hatte bereits O. KÜHN 1926¹⁾ festgelegt, nun ist diese Einstufung auch durch Mikrofossilien bestätigt.

Die Bruderndorfer Schichten bestehen aus Mergelsandstein und Sandstein, weiters aus Glaukonitsandstein und Nulliporenkalk. Unter diesen Sedimenten haben Mergelsandstein bzw. Sandstein die größte flächenmäßige Erstreckung. Die genannten Ausbildungen gehören einer und derselben Zone an, denn Übergänge von Mergelsandstein zu Glaukonitsandstein, aber auch von Mergelsandstein zu Nulliporenkalk lassen sich mitunter bereits an einem größeren

¹⁾ KÜHN, O., 1926: Ein Danienvorkommen in Niederösterreich. Mitt. Geol. Ges. Wien, 19, p. 37—40, Wien.