

Umgewandelte vulkanische Aschenlagen im Devon der Eifel

Während der devonische Vulkanismus im rechtsrheinischen Schiefergebirge eine verbreitete und seit langem bekannte Erscheinung darstellt, sind vulkanische Produkte in gleichaltrigen Schichten des linksrheinischen Raumes bisher nicht bekannt geworden.

In der Schichtenfolge der Eifel fielen dem Verfasser tonige Lagen von einigen Millimetern bis zu wenigen Dezimetern Mächtigkeit auf, die nunmehr mit Sicherheit als umgewandelte vulkanische Aschenlagen angesprochen werden können. Die Hauptkomponente der umgewandelten Aschenlagen bildet Montmorillonit-Illit, wobei sich im Dünnschliff Übergänge von teilweise umgewandelten vulkanischen Gläsern zu Montmorillonit-Illit-Aggregaten sowie Pseudomorphosen von neugebildeten Quarz-Feldspat-Pflastern nach ehemaligen Glassplittern nachweisen lassen. In einigen Dünnschliffen ist mit Hilfe des Phasenkontrast-Verfahrens ein reliktsches vitroklastisches Gefüge festzustellen, das für Glastuffe charakteristisch ist. Vom mineralogisch-chemischen Standpunkt aus erweist sich der Vorgang der Entglasung, d. h. der Übergang der instabilen vulkanischen Gläser in stabilere kristalline Mineral-Phasen, als besonders interessant. Hinsichtlich der Mineralneubildungen und der Veränderung des geochemischen Stoffbestandes ergeben sich dabei Parallelen zu Untersuchungen, die MÜLLER¹⁾ an rezenten, unter Einfluß der submarinen Verwitterung stehenden vulkanischen Glastuffen im Golf von Neapel durchführte.

Die umgewandelten vulkanischen Aschen der Eifel entstammen mit hoher Wahrscheinlichkeit den gleichzeitig tätigen rechtsrheinischen Vulkanzentren, wobei einige Kriterien für eine Herkunft aus dem Lahn-Dill-Gebiet sprechen. Da die Aschenlagen auf kurzfristig ablaufende geologische Ereignisse zurückzuführen sind, bilden sie innerhalb der Schichtenfolge Zeit-Bezugsflächen, die zur Eichung der bisherigen ökostratigraphischen Gliederung²⁾ benutzt werden können.

Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität,
6 Frankfurt a. M.

J. WINTER

Eingegangen am 27. August 1965

¹⁾ MÜLLER, G.: Beitr. Mineral. u. Petrogr. 8, 1—20 (1961). —
²⁾ SRRUVE, W.: Senckenbergiana lethaea 42, 291—345 (1961).

Zur Struktur des Raney-Nickel-Katalysators

Das katalytisch aktive Metall des durch alkalische Zersetzung einer aus NiAl₃ und Ni₂Al₃ bestehenden Ni-Al-Legierung hergestellten Nickel-Katalysators nach RANEY kristallisiert im kfz. Nickel-Gitter¹⁾. Aus der Verbreiterung der Röntgenreflexe kann auf Teilchengrößen um 80 Å und aus der

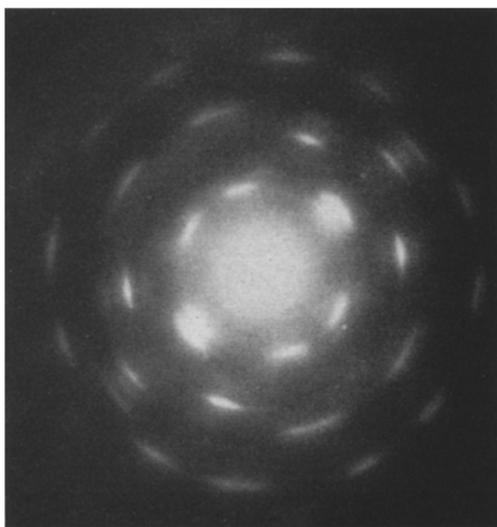


Fig. 1. Schichtlinienartige Symmetrie der Elektronenbeugungsaufnahme des Raney-Nickels mit [110]-Textur

Winkelabhängigkeit der Verbreiterung auf starke Gitterverzerrungen geschlossen werden. Das durch Aufnahme von Wasserstoff gebildete instabile aufgeweitete kfz. Nickel-Gitter ist ebenso wie andere diskutierte deformierte Nickel-Gitter im Raney-Nickel nicht nachweisbar. Elektronenmikroskopisch²⁾

ergibt sich der Katalysator aus schwammförmigen Makroteilchen bestehend, die sich aus den röntgenographisch erfaßten Nickel-Teilchen und einem elektronenbeugungsamorphen Material zusammensetzen. Letzteres kann nach dem Erhitzen im Elektronenstrahl als α -Al₂O₃, Korund, bestimmt werden. Volumen und Gestalt der Makroteilchen sind durch die Teilchengröße der pulverförmig zermahlene Ausgangslegierung gegeben. Die elektronenoptisch ermittelte breite Größenverteilung der Nickel-Teilchen mit Durchmessern zwischen 20 und 150 Å und die starke magnetische Wechselwirkungen hervorruhende Anhäufung des Ni in den Makroteilchen erklären das nicht kollektivparamagnetische Verhalten des Raney-Nickels. Elektronenbeugungsaufnahmen derartiger Katalysatorschwämme zeigen, daß die Nickel-Teilchen in dem nach dem Lösungsprozeß zurückbleibenden amorphen Al-Oxid-Hydroxid-Gerüst gerichtet aufgewachsen sind (Fig. 1). In allen Fällen wird eine Textur des kubisch-flächenzentrischen Ni-Gitters in [110]-Richtung (senkrecht zum Elektronenstrahl) beobachtet. Eine solche Textur kann nach BAUER³⁾ durch ein Kristallwachstum bei niedriger Übersättigung verstanden werden. Im Gegensatz zum amorphen Aluminium-Oxid-Hydroxid, welches als Träger des Nickels und damit als Bestandteil des heterogenen Raney-Nickel-Katalysators anzusehen ist, steht das im Katalysator ebenfalls vorliegende β -Al(OH)₃, Bayerit, in keiner morphologischen Beziehung zum Katalysatormaterial. Das β -Al(OH)₃ liegt neben den das Ni enthaltenden Makroteilchen im Katalysator vor. Es ist Restprodukt des Herstellungsprozesses und Reaktionsprodukt des restlichen im Nickel befindlichen Aluminiums mit H₂O.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Sachbeihilfe und die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Institut für Physikalische Chemie der Universität, Hamburg

A. KNAPPWOST und K.-H. MADER

Eingegangen am 24. Juli 1965

¹⁾ Zusammenfassende Literatur bei KOKES, R. J., u. P. H. EMMETT: J. Am. Chem. Soc. 81, 5032 (1959). — MARS, P., J. J. F. SCHOLTEN u. P. ZWIETERING: Actes du II. Congr. int. de Catalyse, vol. I, p. 1245. Paris: Editions Technip 1961. — ²⁾ MADER, K.-H.: Diss. Hamburg 1965. — ³⁾ BAUER, E.: Physik. Verhandl. 5, 176 (1954). — Z. Krist. 107, 72, 265, 290 (1956). — TURNER, G., u. E. BAUER: 5 Int. Congr. for Electron Microscopy, vol. I, p. DD-3. New York and London: Academic Press 1962.

Über Pentafluorphenylverbindungen des Phosphors*)

Die Darstellung tertiärer Phosphine des Typs R₃P(C₆F₅)_{3-x} (für R = Alkyl oder Aryl) gelingt durch Umsetzung von Alkyl- oder Arylphosphorhalogeniden mit der entsprechenden Menge Pentafluorphenyl-magnesiumbromid in Äther bei —10 bis 0° C. Die Reaktionsmischung wird anschließend 2 Std unter Rückfluß gekocht, mit Eiswasser hydrolysiert und die ätherische Phase abgetrennt und getrocknet. Nach Abzug des Lösungsmittels wird der Rückstand fraktioniert destilliert. Feste Produkte werden aus Methanol oder Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen zwischen 40 und 70%.

Ein weiteres Verfahren besteht in der Reaktion von Bis-pentafluorphenylphosphorchlorid (C₆F₅)₂PCl (I) und Pentafluorphenylphosphordichlorid C₆F₅PCl₂ (II) mit metallorganischen Verbindungen, insbesondere Alkyl- und Arylgrignardreagenzien.

Zur Darstellung von I und II läßt man eine stöchiometrische Menge von Pentafluorphenyl-magnesiumbromid zu einer auf —10° C gekühlten Lösung von Phosphortrichlorid in Äther zutropfen¹⁾.

Nach Beendigung der Reaktion wird fraktioniert destilliert und wie oben beschrieben umgesetzt.

Alle Substanzen wurden durch Analyse, Molekulargewicht und IR-Spektren identifiziert.

Die Phosphine sind farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe und in organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Tabelle 1. Tertiäre Phosphine

Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C)
(CH ₃) ₃ C ₆ F ₅ P		47—48/0,4 mm
CH ₃ (C ₆ F ₅) ₂ P		92—94/0,4 mm
(C ₂ H ₅) ₃ C ₆ F ₅ P		99/14 mm
C ₆ H ₅ (C ₆ F ₅) ₂ P		105—107/0,4 mm
(C ₆ H ₅) ₃ C ₆ F ₅ P	70	
C ₆ H ₅ (C ₆ F ₅) ₂ P	69—70	

Durch Oxydation der tertiären Phosphine mit Kaliumdichromat in einem Schwefelsäure-Eisessig-Gemisch und anschließender Extraktion mit Chloroform erhält man die entsprechenden Phosphinoxyde $R_x(C_6F_5)_{3-x}P=O$, in Ausbeuten von 50 bis 70%. Es handelt sich hierbei um farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe, welche in Lösungsmitteln wie Chloroform, Aceton und Benzol gut, in Äther wenig löslich sind.

Tabelle 2. Tertiäre Phosphinoxyde

Verbindung	Fp (°C)	Kp (°C)
$(CH_3)_2C_6F_5P=O$	56—58	151/0,4 mm
$CH_3(C_6F_5)_2P=O$	131—133	
$(C_2H_5)_2C_6F_5P=O$		
$C_2H_5(C_6F_5)_2P=O$	121	
$(C_6H_5)_2C_6F_5P=O$	123	
$C_6H_5(C_6F_5)_2P=O$	103	

Die IR-Spektren zeigen je nach Alkyl- bzw. Arylsubstitution bei den Phosphinen wie bei den Oxyden die C-F-Schwingung zwischen 10 und 10,4 μ . Die P=O-Valenzschwingung liegt im Bereich von 8 bis 8,4 μ .

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen

M. FILD, O. GLEMSER und INGE HOLLENBERG

Eingegangen am 26. August 1965

*) 2. Mitteilung: Über Pentafluorphenylverbindungen der V. Hauptgruppe. — 1. Mitteilung: FILD, M., O. GLEMSER u. G. CHRISTOPH: Angew. Chem. 76, 953 (1964).

1) FILD, M., O. GLEMSER u. I. HOLLENBERG: Unveröff.

Eine einfache Vorrichtung zur Gewinnung einzelner Fraktionen nach Dichtegradientenzentrifugation

Bei der Dichtegradientenzentrifugation mit der präparativen Ultrazentrifuge bereitet die Entnahme der Schichten, die sich bei der Zentrifugation bilden, Schwierigkeiten. Meist^{1a, b), 2), 3)} ist das Durchmischen der getrennten Schichten kaum zu vermeiden. Relativ gut hat sich das Punktieren der Zentrifugenröhrchen bewährt. Die Turbulenz, durch Wandadhäsion hervorgerufen, ist hierbei geringfügig.

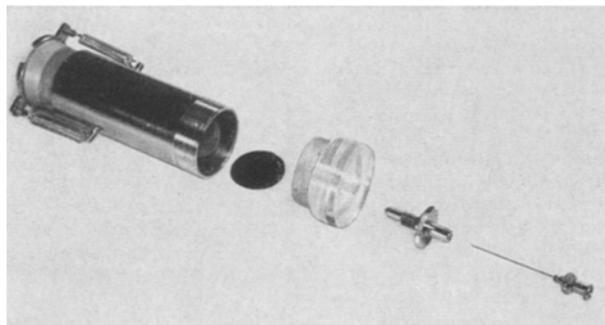


Fig. 1. Bestandteile des Geräts (s. Text)

In Anlehnung an die Apparatur von SZYBALSKI⁴⁾ stellen wir eine Vorrichtung her, die die Technik des Punktierens weiter verbessert. Das Gerät besteht aus einem temperierbaren Mantel, der ein Zentrifugenröhrchen umschließt. Er wird in einen Becher aus Kunststoff (Fig. 1) eingeschraubt, in dem sich das Kühlmittel befindet. In den Boden des Mantels ist eine Kanüle eingearbeitet. Sie läßt sich mit Hilfe eines Gewindes so verstellen, daß ihre Spitze mehr oder weniger weit in den Mantel hineinragt. Das zu punktierende Zentrifugenröhrchen wird durch einen Deckel mit Federzug gegen eine Gummischeibe gepreßt, die in der Mitte durchbohrt, die Spitze der Kanüle durchläßt. Die Öffnung der Kanüle sollte nur so weit in das Röhrchen eindringen, daß ein „toter Raum“ am Boden vermieden wird. Wegen der Viskosität fast aller Gradienten-Lösungen muß der Inhalt des Röhrchens mit Druck herausgepreßt werden. Dies geschieht durch Anschluß an eine Wassersäule. Damit läßt sich ebenfalls regulieren, ob die Flüssigkeit durch die Kanüle abtropfen oder kontinuierlich ablaufen soll. Eine Ausflußgeschwindigkeit von 60 Tropfen/min hat sich als gut erwiesen. Bei kontinuierlichem Abfließen kann

die Absorption im UV-Licht direkt im LKB-Uvicord-Gerät gemessen werden.

Biochemisches Institut und Institut für Balneologie und Klimaphysiologie der Universität, Freiburg i. Br.

W. HIBY, H. KRÖGER und H. GRAFMÜLLER

Eingegangen am 19. Juli 1965

1) HOOGEBOM, G.H., u. E.L. KUFF: a) Federation Proc. 13, 231 (1954); — b) J. Biol. Chem. 210, 733 (1954). — 2) KAHLER, H., u. B.J. LLOYD jr.: J. Phys. & Colloid Chem. 55, 1344 (1951). — 3) SINCLAIR, J.B., P.H. GEIL u. P. KAESBERG: Phytopathology 47, 372 (1957). — 4) SZYBALSKI, W.: Experientia 16, 164 (1960).

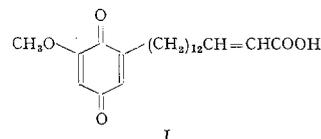
Constituents of the Wood-decaying Fungus Sarcodontia setosa (Pers.) Donk. Plant Substances XXV¹⁾

In our investigations of the wood-rotting fungi we studied first the chemical nature of the components of the lignicolous fungus Sarcodontia setosa (Pers.) Donk²⁾, occurring in the temperate zone of the northern hemisphere, and attacking preferably old cultivated apple-trees. The fungus invades the wood with fruitbodies developing mainly beneath the bark, which sloughs off. It possesses a characteristic sulphur colour and a typical strong and penetrating odour, similar to amyl alcohol. Decayed wood without any sign of fruitbodies also have this odour. The fruitbodies are cheesy-elastic, and form either a thin or a 1—3 mm thick and 5—200 cm long mat, from which 3—10 mm long and 0.5—2 mm thick teeth develop.

For more than 120 years mycologists have sought the genus where this fungus properly belongs. Its correct name is Sarcodontia setosa (Pers.) Donk 1952; this fungus belongs to the family Corticiaceae (Aphylophorales) and not to the Hydnaceae, where it has been placed until now.

We first studied the low-volatile components to which the fungal odour is due. Freeze drying of freshly collected fruitbodies afforded an aqueous distillate containing the odorous principle, which was salted out by addition of sodium sulphate. The non-polar components were then extracted with pentane and this was distilled off through a column of 10 TP. The residue, representing a compound mixture, possessed the typical odour of the fungus. Gas chromatographic analysis showed that the mixture contained 10 substances, three of them strongly predominating. We identified 2-methylbutane-2-ol (retention time 0.98), butane-2-ol (1.00), 3-methyl butanol (2.29) and probably 3-methyl pentanol (4.02). Amongst the minor components, propanol, butanol and butane-2-ol could be identified.

The colouring matter was isolated from material dried at room temperature, by extraction with benzene. The extract (10% of the dry weight of the fungus) was washed with ether and gave a relatively pure substance (77% of the weight of the raw extract), which was further purified by chromatography on silica gel with benzene-ethyl acetate-formic acid. The pure compound $C_{22}H_{32}O_5$ crystallized from acetone in the form of fine sulphur yellow needles, m.p. 122—4° C, semicarbazone m.p. 182° C, and absorbed in the UV-region at 264 m μ ($\log \epsilon$ 4.82) and 366 m μ ($\log \epsilon$ 3.12) and in the IR-region at 1610, 1645 (inflexion at 1638) and 1685 cm^{-1} . It also



showed a broad diffuse band between 2500—3200 cm^{-1} . From these findings it can be inferred that the substance is sarcodontic acid (I). Experimental details will be published in Collection Czech. Chem. Commun. We believe that low quantities of higher homologues of sarcodontic acid are also present in the fungus.

Botanical Institute, and Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czechoslovak Academy of Science, Prague, and Department of Organic Chemistry, Charles University, Prague

F. KOTLABA, J. KŘEPINSKÝ, V. HEROUT, R. PROKEŠ and A. VYŠTŘÍL

Eingegangen am 10. August 1965

1) Part XXIV: Collection Czech. Chem. Comm. (in the press). — 2) KOTLABA, F.: Česká mykologie 17, 117—123 (1953).