

## Die neuen Entdeckungen von Walbeck\*)

Von Prof. Dr. JOHANNES WEIGELT, Halle a. d. Saale

Die ältere Braunkohlenformation, auf der das Schwergewicht der mitteldeutschen Industrie beruht, gehört dem Mittel-eocän an, also einem Abschnitt, der nicht am Anfang der erdgeschichtlichen Neuzeit steht. Die Landschaft darunter zeigt, soweit sie noch erhalten ist, die intensivsten chemischen Einwirkungen, wie sie sich unter optimalen Wärmeverhältnissen nur unter reichlichen Niederschlägen, die mit Trockenperioden wechseln, und bei starker Versäuerung des Bodens durch Pflanzensäuren vollziehen. So finden wir keine Überlieferung über die Zustände des Heimatbodens zur Untereocänzeit und in der davorliegenden Zeitepoche, die man bisher in Deutschland nur aus marinen Schichten kannte, die man in Norddeutschland erbohrte, im Palaeocän.

Und doch war das ein langer Abschnitt, der am vollständigsten in Nordamerika überliefert ist durch mächtige Ablagerungen in großen Binnenbecken, die sich von Canada bis Neu-Mexico hinziehen; so im Big-Horn-Becken, Bridger-Becken und Green-River-Becken, in Wyoming und im Uinta-Becken, an der Grenze von Colorado und Uta. Am vollständigsten ist das San-Juan-Becken in Neu-Mexico, wo wir unteres Palaeocän = Puerco, mittleres = Torrejon und oberes = Tiffany unterscheiden. Greifen wir noch weiter zurück, so liegt darunter die oberste Kreide, die unter Einlagerung von Braunkohlen, Süßwasser- und Brackwasserschichten in die palaeocänen Sedimente überleitet. Und dieser Gürtel von Kohlen und terrestren Sedimenten zieht sich vom nordamerikanischen Kontinent über Grönland, über Grönland, Spitzbergen, Island und Groß-Britannien. Die obersten Kreidesedimente Mitteleuropas sind nur im Norden erhalten und bilden die in Dänemark und Südschweden vertretene Dänische Stufe.

Aus damaliger Zeit weisen alttertiäre Schichten des Nordens zahlreiche Pflanzenreste auf, die wir als Vertreter heute in warmen Zonen lebender Pflanzengattungen ansprechen müssen, so den Brotfruchtbaum und manches andere. Wir stehen jedenfalls vor dem schwierigen Problem, daß auf der Höhe des 70. Breitengrades noch ein Klima wie in Californien und im Bereich des 80. Breitengrades ein solches, das dem heutigen Mitteleuropa entspricht, geherrscht hat. Das eben Gesagte spricht weiter für einen breiten Landzusammenhang zwischen Nordamerika und dem jung entstandenen Europa, der sowohl botanisch wie faunistisch belegt werden kann.

Während aber in Nordamerika die ersten weit ausgebreiteten Säugetierfaunen des Palaeocäns reichlich vertreten sind, hat Europa nur sehr spärliche Überlieferungen aufzuweisen. Ein der falaise tertiaire der Isle de France vorgelagerter Zeugenberg, der Mont Berru, der am Ostrand ein Fort der Außenbefestigung von Reims trägt, ist das wichtigste Vorkommen. Die europäische Palaeocänstufe, die dem amerikanischen Tiffany entspricht, hat nach dem Dörfchen Cernay les Reims den internationalen Namen Cernaysien erhalten. Vom Berg aus hat man einen Blick über das Dorf nach der Stadt Reims, so wie ihn unsere Soldaten aus den deutschen Stellungen im Weltkrieg lange Zeit hatten. Läßt man den Blick auf die Felder nördlich Cernay gleiten, so sieht man die schneeweißen Böden der Champagner-Kreide da herausleuchten, wo die Palaeocänbedeckung aufhört. Das Konglomerat von Cernay besteht aus gerollten Phosphoriten, Schreibkreidebrocken, Austern, Brackwassermuscheln, kleinen Kieseln, Haifischzähnen, Schildkröten- und anderen Reptilienresten, aber es enthält auch Knochen und Zähne einer alttertümlichen, sonst in Europa nicht bekannten Lebewelt.

Nach eigenen Aufnahmen des Verfassers wurde an Bildern klargemacht, daß es sich um Nehrungshaken an der Küste handelt, die Brackwasser vom Meerwasser trennten, und in denen Muschelschalen und Knochen von Landsäugetieren von den Wellen angetragen wurden. Teilweise liegt unter dem

Konglomerat der schneeweiße, von Elektrolyten durch Verwitterung gebleichte Sand von Rilly. Das 2,60 m mächtige Konglomerat gleicht in seinem Aufbau gehobenen Muschel-haken, wie sie gleichfalls nach eigenen Aufnahmen von der Tres-Palacios-Bay an der Golfküste vorgewiesen wurden. Außer wenigen anderen Punkten Frankreichs und einigen Resten im sog. Londonton in England war bisher nichts bekannt geworden, aus Deutschland fehlte jegliche Überlieferung.

100 Jahre später als in Frankreich gelang es nun in Deutschland, eine palaeocäne Fauna nicht nur nachzuweisen, sondern in reichster Überlieferung zu bergen. Warum hatte man bisher keine Spuren von diesen Dingen? Weil, wie oben schon angedeutet, bei einer so intensiven Verwitterung des Festlandes alle Basen und die auch zu ihnen gehörenden färbenden Elektrolyte fortgeführt werden, Kaoline, sterile Sande und anderes wichtige keramische und feuerfeste Material in geschützten Teilen der Landschaft liegenblieben, im übrigen aber späterer Zerstörung keinen Widerstand leisteten; so wie das humose Medium der Braunkohle keine Knochen und Zähne übrigläßt, so ist auch in den Ablagerungen dieser Art alle Mühe zur Aufdeckung einer alten Säugetierfauna vergeblich. War es im Geiseltal der Zutritt carbonatischer Wässer aus der Querfurt-Freiburger Muschelkalkmulde, der in bestimmten Teilen der Geiseltalkohle, in den Erdfällen und in den Leichenfeldern die alles zerstörende Humussäure schon bei der Bildung der Ablagerungen neutralisierte, so mußten auch bei der Auf-findung des ersten deutschen Palaeocäns bestimmte Umstände walten, um die Lücke der Überlieferung zu überbrücken.

Die neuen Funde liegen im Bereich der Mitteldeutschen Hauptscholle, da wo am Flechtinger Höhenzug die Weferlinger Triasplatte an die Salzaufpressungszone des Allertales grenzt, wo unter jungem Jura und Keuperschichten die aufgestiegene Salzfolge, die man erbohrte, eine große Überraschung darstellte. Diese Salzlinie des Allertales grenzt dann nach SW an die langgestreckte Zone des Lappwaldes, der in seinem zerstückelten Mosaik auf dem Sandstein des oberen Keupers Nadelwald und auf den Tonen des unteren Jura Laubwald trägt. Dann folgen ebenfalls in SO-NW-Erstreckung die Helmstedter Braunkohlenmulde und die Barneberger Achse, an die sie sich anlegt. An der Naht der meist aus Buntsandstein bestehenden Weferlinger Triasplatte gegen den Lappwald liegt ein kleines Plateau von Muschelkalk mit den Orten Weferlingen und Walbeck, zum Kreis Gardelegen des Regierungsbezirks Magdeburg in der Provinz Sachsen gehörend. Hier betreiben die Vereinigten Kalkwerke von Walbeck einen großräumigen Abbau auf den unteren Schichten des unteren Muschelkalkes, die sie in etwa 12 m tiefen Steinbrüchen gewinnen.

Der Gips des oberen Buntsandsteins, der diese Schichten unterlagert, hatschon zur Palaeocänzeit Auflösungserscheinungen gehabt, so daß der Muschelkalk nachsackte und klaffende Spalten erhielt, die sich von oben füllten. Diese eigenartigen Spaltenfüllungen konnten wir noch über 2 m in die Bruchsohle hinein verfolgen und ausräumen. Mitten im Muschelkalk eingelagert blieben das Medium und das zirkulierende Wasser carbonatisch. Die Spalten und ihre Nebenspalten zeigen aber doch durch von oben her kommende Versäuerung Auflösungs-erscheinungen, die sich nach unten trichterförmig zusammen-schließen, nach oben stark weiten. Dabei ist der Tongehalt unlöslich, so daß statt des festen Kalkes ein grauer Residualton übriggeblieben ist. Der Schwefeleisengehalt des Muschelkalkes hat sich an der Grenze des Mergelsandes, der die Funde birgt, und des Tones wie um einzelne Muschelkalkbrocken herum krustenartig oder auch gitterförmig abgesetzt. Das ist ge-schehen nach der Eindeckung der Funde. Der Residualton ist steil, wahrscheinlich erst entstanden durch Wässer, die im Mergelsand zirkulierten. Der Mergelsand selbst enthält ge-rollte Quarzkörner, eckige Quarze vielleicht aus dem Brocken-granit, verkieselte Versteinerungen des Muschelkalkes, Gerölle anderer Gesteine und als Reste klaffender Hohlräume kleine

\*) Vorgetragen auf der Jahreshauptversammlung des Bezirksvereins Gau Halle-Merse-burg des VDCh am 30. November 1940.

Kalksinterästchen und sinterumkrustete Tonkugeln, deren Inneres geschrumpft ist. Bei Anwesenheit von Ammoniak kommt es leicht zur Umsetzung von Kieselsäure. Erinnert sei an die glitzernden Kieselhölzer, die sich in der Braunkohle finden. Auch der ausgeschlämte Mergelsand unserer Fundschichten glitzert in der Sonne, und wenn man die glitzernden Pünktchen auflöst, so erkennt man unter dem Mikroskop wasserklare, schön ausgebildete Quarzkristalle, die am Prisma an beiden Enden wohl ausgebildete Pyramiden tragen.

Wir haben in der ersten Grabungsperiode 33 t dieser Fundschicht und in den letzten Monaten etwa 70 Ztr. in der Werkstatt durchs Sieb getrieben und dabei die allerreichsten Funde gemacht. Darunter fallen zunächst einige hundert Gerölle auf, die von Säugetierschädeln als härteste Bestandteile übriggeblieben sind, die Felsenbeine der Gehörpartie. Andere Knochen sehen aus wie gerolltes Holzgenist am Strande, weil sie vom Wasser bewegt worden sind. Viele der Säugetierreste stammen von gefressenen Beutetieren. Sie haben alten Bruch, und alle Teile sind abgerieben, wohl auch abgebissen. Der Einblick in die alte Tierwelt ist ein sehr vollständiger. Die eigentlichen Schichten des Paläocäns sind längst zerstört, aber was aus den Krokodilfraßplätzen dieser längst vergangenen Landschaft in die Spalten geriet, was aus den Höhlen des Karstes an Beutetieren und Fraßresten in die Tiefe kam, das ist uns in den festen, harten, wie Feuerstein klingenden Knochen erhalten. Selbst die zarten Wirbel von Molchen, die interessante tiergeographische Zusammenhänge enthüllen, und die Knochen von Fröschen sind erhalten. Von Krokodilen liegen nur einige Hautknochenplatten vor, aber eine ganze Reihe von Kiefern und Wirbeln von Eidechsen verschiedensten Stammes. Sehr reich ist die eigenartige Vogelwelt, von einem straußengroßen Vertreter bis herab zu sperlingsgroßen Formen.

Das Gros der alten Lebewelt aber stellen eigentümliche Säugetiere, die wir in die heutige Lebewelt nicht ohne weiteres einreihen können, dar. Wir sprechen nicht von Raubtieren und Huftieren, sondern von Creodontiern, wie die altertümlichen Fleischfresser heißen, und von Condylarthren, die diesen alten Raubtieren ähnlich sehen, die aber schlecht als Huftiere bezeichnet werden können, weil sie wohl Krallen besaßen. Die Condylarthren von Walbeck besitzen alle keine Brechschere wie die heutigen Raubtiere. Ihre altertümlichen Zähne mit langen Wurzeln und niedrigen Kronen sind aufs schwerste abgekaut. Was die Architektur des Schädels hergab, ist geschehen, um diesem Gebiß, das sich auf harte Mischnahrung eingestellt hatte, große Kaudrucke zu geben. Harmonie zwischen Nahrung und Gebiß bestand nicht. Die Schmelzhöcker sind heruntergekauft, die Zähne oft von Karies und anderen Materialdefekten befallen, die Wurzeln zeigen krank-

hafte Veränderungen, kurz, die Tiere verraten in ihren Überresten die Ursache, warum sie, obwohl in vielen Rassen so zahlreich auftretend, kurz danach gänzlich aus der Erdgeschichte ausgelöscht erscheinen. An Einzelzähnen wurden außer vielen Kiefern, die sie bergen, über 5000, nach Ober- und Unterkiefern, nach rechts und links bestimmt, geordnet; die kleinen reduzierten Schneidezähne, die großen Eckzähne, die messerartig schneidenden Prämolaren und die sechshöckrigen derben Mahlzähne des Oberkiefers, von denen der letzte Reduktionserscheinungen aufweist, weil er keinen Platz mehr im Mundwinkel hat. Allmählich kamen alle Skeletteile zum Vorschein, die Halswirbel, die Brust- und Lendenwirbel, die Bestandteile des Beckens, die becken nahen und beckenfernen Schwanzwirbel, Oberarmknochen, Elle, Speiche, Oberschenkel-, Unterschenkel-, Hand- und Fußwurzelknochen, Mittelhand- und Mittelfußknochen und die ersten, zweiten und dritten Zehenglieder, letztere die Form des Krallenbetts wiedergebend.

Sehr viel seltener sind die Reste kleiner Insektenfresser, kleiner Fleischfresser und von Condylarthren. In den Paläocänischen Nordamerikas sind Halbaffen, die dem heutigen Koboldmaki verwandt sind, reichlich vertreten. In der von den Meereswellen grob aufbereiteten Ablagerung von Cernay sind sie noch nicht gefunden. Die Lehrsche Tabellen weisen das Fehlen dieser Gruppe im europäischen Paläocän auf. Ihre Knochen und Kieferchen sind aber zu Hunderten in unserer Walbecker Fauna vertreten. Besonders bezeichnend sind ihre Oberschenkel und noch bezeichnender die eigenartige Verwachsung von Schien- und Wadenbein ihrer sprunghaft gebauten Beine.

Für die eigentliche Zeitbestimmung des Paläocäns am wichtigsten ist aber ein Vertreter der Chiromyoiden, die im Fingertier von Madagaskar einen heute lebenden Verwandten besitzen und die sich durch nagerartig vergrößerte Vorderzähne auszeichnen, wobei die Oberkieferzähne interessanterweise dreispitzig sind. Von diesem Tier, *Plesiadapis tricuspidens*, das in Amerika und Frankreich artengleich vorkommt und im deutschen Boden niemals bisher gefunden worden ist, liegen uns zahlreiche Skelettelemente, Unter- und Oberkiefer sowie Einzelzähne vor.

Es ist von großer Bedeutung, eine solche Überlieferungslücke überwunden zu haben und in Forschung und Lehre nicht bloß auf fremde Berichte und fremdes Bildmaterial angewiesen zu sein. Darüber hinaus besitzt aber die deutsche Paläocänfauna unverkennbare Besonderheiten. Um solche Erfolge anzubahnen und weiterhin zu tätigen, wird es notwendig sein, die sorgfältigsten Überlegungen über die Möglichkeit von Schutzinseln im chemischen Sinne zu ermitteln, bei denen die Vergangenheit nicht ausgelöscht werden konnte.

Eingeg. 19. Januar 1941. [A. 4.]

## Über die Aktivierung des Aluminiumchlorids durch den katalytischen Einfluß von Chloriden der Elemente der 4. Vertikalreihe des Periodischen Systems

Von Prof. Dr. ERWIN OTT. Aus dem organisch-chemischen Institut der T. H. Stuttgart

Die durch Aluminiumchlorid bewirkten Kondensations- und Umlagerungsreaktionen haben bei den sehr zahlreichen Untersuchungen immer wieder erkennen lassen, daß Verunreinigungen des Aluminiumchlorids durch zahlreiche andere Stoffe auf Reaktionsgeschwindigkeit und Reaktionsverlauf einen sehr großen Einfluß ausüben können. Während meistens frisch dargestellte und möglichst reine Präparate vorgeschrieben oder als unerläßliche Vorbedingung für das Gelingen oder die Ausbeute betrachtet worden sind, wie z. B. bei der Umlagerung des symmetr. o.-Phthalylchlorids und anderer symmetr. Säurechloride in die asymmetr. Formen<sup>1)</sup>, ist in anderen Fällen empfohlen worden, teilweise zersetzte Präparate von Aluminiumchlorid in Anwendung zu bringen<sup>2)</sup>. Auch über die Veränderung von Reaktionsgeschwindigkeit und selbst der Reaktionsrichtung durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel finden sich im Schrifttum zahlreiche Angaben. Daß Aluminiumchlorid in manchen Fällen mit Vorteil durch andere Chloride, wie Eisenchlorid, Zinkchlorid, Antimontrichlorid oder Zinntrichlorid, ersetzt werden

kann, ist ebenfalls seit langem bekannt<sup>3)</sup>. Dagegen ist über Mischkatalysatoren aus Aluminiumchlorid mit anderen Metallchloriden und deren Wirkungen bisher nur die Beobachtung eines günstigen Einflusses von Titanchlorid bei der Aldehydsynthese nach Gattermann-Koch durch die Patentliteratur bekanntgeworden<sup>4)</sup>.

Diese Aldehydsynthese beruht bekanntlich auf der Kondensation eines Gemisches von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff mit aromatischen Kohlenwasserstoffen. Sie wird dadurch erklärt, daß sich ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff unter bestimmten Bedingungen wie das an und für sich nicht existenzfähige Ameisensäurechlorid verhalten kann. Gattermann u. Koch machten 1897 die grundlegende Beobachtung, daß ein Zusatz von Kupferchlorür in vielen Fällen zu guten Ergebnissen führen kann. Die Ausbeuten dabei waren jedoch stets sehr wechselnd; in manchen Fällen, wie z. B. bei der Darstellung von Benzaldehyd aus Benzol ließen sich wiederum gute Ausbeuten nur durch den Ersatz des Aluminiumchlorids durch Aluminiumbromid erreichen. Da Kohlenoxyd von Kupferchlorür absorbiert wird, konnte die günstige Wirkung des Kupferchlorürs durch eine Erhöhung der Kohlenoxydkonzentration erklärt werden, die sich aber auch auf andere Weise,

<sup>1)</sup> E. Ott, Liebigs Ann. Chem. 392, 256, 274 [1912].

<sup>2)</sup> J. Houben: Die Methoden der organ. Chemie, 3. Aufl., 1925, II, 554.

<sup>3)</sup> Ebenda, S. 555.

<sup>4)</sup> I. G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 529809 (Friedl. 18, 565).