

5. Clausthaler Chemietag

22. — 24. November in Goslar und Clausthal-Zellerfeld

Aus den Vorträgen:

W. A. von MEYEREN, Hannover: *Photoelektrische Eigenschaften des Germaniums.*

Am ebenen Energiebändermodell wurde der photoelektrische Elementarprozeß in einem n-Ge-Kristall und die Entstehung der Photoleitfähigkeit bei Vorhandensein eines äußeren elektrischen Feldes besprochen. Die Photoempfindlichkeit ist definiert als Quotient Belichtungsleitfähigkeit: Dunkelleitfähigkeit und erreicht die höchsten Werte bei hochohmigen n-Ge-Proben.

Die wirksamsten photoelektrischen Anordnungen werden mit Ge-Kristallen erhalten, die Sperrschichten aufweisen. Zwei derartige Anordnungen, die sowohl als Photoelemente wie als Photozellen mit Hilfsspannung betrieben werden können, sind der p-n-Ge-Übergang und der Metall-Ge-Punktkontakt. Die empfindlichste photoelektrische Ge-Zelle ist der nur mit Hilfsspannung verwendete n-p-n-Ge-Übergang. An diesem werden Quantenausbeuten von mehreren Hundert bis zu Tausend festgestellt, während die beiden zuerst genannten Photozellen Quantenausbeuten in der Größenordnung 1 ergeben.

Für die photoelektrische Wirksamkeit ist die mittlere Lebensdauer τ der optisch erzeugten Minoritätsträger im Ge entscheidend. Allgemein ergibt sich eine umso größere Photoempfindlichkeit, je größer τ ist. Dies wird am Empfindlichkeitsprofil eines p-n-Ge-Flächenkontakt-Photoelements gezeigt; der Verlauf des Profils erlaubt überdies die Bestimmung des Zahlenwertes von τ .

Die Trägerlebensdauer bestimmt weiter die photoelektrische Trägheit einer Photozelle. Es ergibt sich, daß eine hohe photoelektrische Empfindlichkeit zwangsläufig auch mit großer Trägheit verknüpft ist. Dadurch ist die praktische Verwendbarkeit der Ge-Photozellen, speziell zur Wiedergabe hoher Modulationsfrequenzen der erregenden Strahlung, eingeschränkt.

H. HARTMANN, Frankfurt/M.: *Die Spinnomente der Ionen der Übergangsmetalle in ihren Komplexverbindungen¹⁾.*

Die Paulingsche Auffassung über den kovalenten Charakter der Bindungen in der überwiegenden Mehrzahl der klassischen Wernersehen Komplexverbindungen hat zu einer plausiblen Deutung der beobachteten Spinnomente bei diesen Verbindungen geführt. Es gibt jedoch Fälle, bei denen die Paulingsche Theorie versagt. Die quantentheoretische Berechnung der Termsysteme der Zentralionen nach der der Paulingschen Theorie entgegengesetzten elektrostatischen Modellvorstellung hat zu dem Ergebnis geführt, daß sich bei einigen Iontypen bei entsprechend starken Komplexfeldern Terme verschiedener Multiplizität überschneiden. Es läßt sich zeigen, daß von den 20 insgesamt möglichen Fällen auf Grund der berechneten Termsysteme 13 in der Natur vorkommen dürfen, während 7 verboten sind. Beim Vergleich mit dem experimentellen Material über die Spinnomente von oktaedrischen Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit dieser Forderung ergibt sich, daß Vertreter aller 13 von der Theorie geforderten Typen bekannt sind, während kein Vertreter der 7 von der Theorie verbotenen Typen auftritt. Somit vermag das elektrostatische Komplexmodell das magnetische Tatsachenmaterial zu mindest ebenso gut beschreiben wie die Paulingsche Theorie. Darüber hinaus zeigt die theoretische Behandlung der Verbindungen des zweiwertigen Nickels und der Vergleich mit dem Experiment, daß das elektrostatische Modell selbst in Fällen zutreffende Aussagen macht, in denen die Paulingsche Theorie versagt.

M. LINHARD, Clausthal: *Lichtabsorption von Co(III)-Komplexen im Rot und nahen Ultrarot.*

An den neu vermessenen Absorptionsspektren der vier Co(III)-halogeno-pentammine ($\bar{\nu} = 10-50000 \text{ cm}^{-1}$) wurden die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Reaktionsbereitschaft der Verbindungen aufgezeigt. In den Spektren sind zu unterscheiden:

1.) Bezüglich der Intensität: konzentrationsabhängige „Assoziationsbanden“: unvollständige Abdissoziation der außerkomplexen Anionen; Elektronenübertragung vom außerkomplexen Anion auf das Komplexion. — 2.) Elektronen-affinitätsbanden (meist $\log \epsilon \approx 3-4$): Elektronenübertragung vom komplex gebundenen Halogen-Ion auf das Zentral-Ion; auffällige Photolyse bei genügend langwelliger Lage der Banden. — 3.) Zentralionen-Banden. Bei Co(III)- und Cr(III)-Komplexen 2 Banden ($\log \epsilon \approx 2$, im Sichtbaren bzw. nahen UV). Bande I ist meist ausschlaggebend für die sichtbare Farbe der Komplexe. Messungen der Verschiebung

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 66, 768 [1954].

und Aufspaltung der Banden an systematischen Reihen von Komplexen (Linhard und Weigel) werden erklärt durch Rechnungen (Hartmann und Mitarbeiter), die die Veränderung der Terme des isolierten Zentral-Ions durch das elektrische Feld der Liganden und seine Symmetrie behandeln. — 4.) Im erstmalig vermessenen Gebiet $\bar{\nu} = 10-15000 \text{ cm}^{-1}$ (nahes IR und Rot) treten zwei Absorptionsbanden (A und B) auf, die wegen geringer Intensität bei den meisten Komplexen ($\log \epsilon \approx 0$ bis -1) Elektronenübergängen zwischen Termen verschiedener Multiplizität zuzuordnen sind. In den Halogenopentamminen steigt, bei ähnlicher spektraler Lage, ihre Intensivität in der Reihenfolge $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{J}$ größenordnungsmäßig an.

Die durch die Absorption in A und B gebildeten angeregten Zustände sind vermutlich Hauptausgangspunkt für die Aquotisierung der Komplexe, deren Geschwindigkeit in derselben Reihenfolge stark zunimmt und schon im Dunkeln eintritt.

Vorläufige Ergebnisse vergleichender Messungen der Aquotisierung der Halogeno-pentammin-Komplexe (Geschwindigkeitskonstanten, Aktivierungsenergie, Gleichgewichtszustand) stützen die oben gegebene chemische Deutung der Banden A und B.

H. SIEBERT, Clausthal-Zellerfeld: *Kurvenanalyse von Lichtabsorptionsbanden.*

Die Lichtabsorptionsbanden vieler Stoffe haben die Gestalt von Gaußschen Fehlerkurven, lassen sich also durch eine Gleichung der Art

$$\epsilon = \epsilon_{\max} e^{-K(v-v_{\max})^2} \quad (1)$$

wiedergeben. Wählt man $\log \epsilon$ als abhängige Variable, so erhält man Parabeln:

$$\log \epsilon_{\max} - \log \epsilon = a (v_{\max} - v)^2 \quad (2)$$

Häufig sind diese Parabeln „schief“, d. h. nicht symmetrisch zum Maximum. Der Intensitätsabfall ist in diesen Fällen im allgemeinen nach kleineren Wellenzahlen hin steiler als nach größeren. Solche Banden lassen sich befriedigend darstellen durch die Gleichung:

$$\log \epsilon_{\max} - \log \epsilon = a(v_{\max} - v)^2 [1 + b(v_{\max} - v)] \quad (3)$$

Will man nur einen Kurvenast beschreiben, so kann man auch die Gleichung

$$\log \epsilon_{\max} - \log \epsilon = a(v_{\max} - v)^{2+x} \quad (4)$$

verwenden, in der x zwischen 0 und 0,2 liegt.

Die Gleichungen (3) und (4) werden zur Kurvenanalyse benutzt, wenn man eine Bande isolieren will, deren Maximum durch eine benachbarte höhere Bande verdeckt wird. Man berechnet die höhere Bande nach (3) oder (4) und zieht die berechneten Extinktionen von den gemessenen ab, worauf die verdeckte Bande hervortritt. Das Verfahren liefert nur dann brauchbare Ergebnisse, wenn das Extinktionsmaximum der verdeckenden Bande etwa eine Größenordnung höher liegt als das der verdeckten.

E. THIELER, Langelsheim/Harz: *Lithium-Gewinnung und -Verwendung.*

Die wichtigsten Lithiumerze sind Spodumen (Li-Al-Silicat) etwa 6% Li_2O , Lepidolith (Li-K-Al-Silicat) um 4% Li_2O , Amblygonit (Li-Al-Phosphat) 8 bis 9% Li_2O . In geringem Umfang wird auch Petalit (Li-Al-Silicat), Triphylin (Li-Fe-Mn-Phosphat), ferner Li_2NaPO_4 , das als Nebenprodukt bei der Borax-Gewinnung in Trona (Calif.), USA, anfällt, als Lithium-Rohstoff benutzt. Die Haupterzeugung liegt z. Z. in USA, Kanada und Afrika. Die Gewinnung von Lithiumsalzen aus diesen Erzen ist durch Aufschluß mit Kalk bei Spodumen und Petalit möglich; es wird LiOH erhalten. Aufschluß mit Schwefelsäure ist bei Amblygonit allein möglich, bei Spodumen nach Umwandlung des α -Spodumens in β -Spodumen durch Glühen. Das Lithium wird als Carbonat gefällt. Die Arbeitsweise der drei in den letzten Jahren errichteten Gewinnungsanlagen in USA, Bessemer City, Sunbright und San Antonio, wurde beschrieben. Aus Lepidolith kann das Lithium auch durch einen Basenaustausch gewonnen werden. Viele Verfahren beruhen auf der leichten Verflüchtigung des LiCl. Sie haben im Großen jedoch keine Anwendung gefunden. Aus Li_2CO_3 oder LiOH werden die anderen Salze gewonnen, insbes. LiCl zur Lithiummetall-Elektrolyse. Aus Metall wird LiH und daraus auch LiAlH_4 und LiBH_4 hergestellt.

Lithium-Verwendung nach mengenmäßiger Bedeutung: 1.) für Schmierfette (in USA werden hierfür fast 40% der Produktion verbraucht). — 2.) Lithium-Keramik, Emaille, Glas. — 3.) Löt-

und Schweißmittel für Leichtmetalle. — 4.) Gas- und Lufttrocknungs-Anlagen. — 5.) Alkalische Akkumulatoren. — 6.) Pharmazeutika. — 7.) Desoxydation von Metallen.

In Entwicklung befindet sich die Anwendung von LiAlH_4 und LiBH_4 . Li-Deuterid ist interessant für Kernfusionsprozesse. Der Gesamtverbrauch an Lithiumsalz wird 1955 auf 9000 t Salz geschätzt.

C. W. CORRENS, Göttingen: *Die Geochemie von Fluor und Chlor*.

Das Beispiel der Geochemie der Halogene wurde dazu benutzt, um einige Grundfragen der Geochemie zu erörtern. Bei aller Bedeutung der Kristallchemie dürfen auch die nichtkristallchemisch gebundenen Anteile eines Elements nicht vernachlässigt werden. Gerade bei den Halogenen können geochemisch wichtige Mengen in festen oder auch in flüssigen Einschlüssen in fremden Kristallen stecken, z. B. Chlor in Flüssigkeitseinschlüssen im Quarz in der Größenordnung von 100 g/t. Weitere beträchtliche Anteile finden sich in Gasphasen, wohl als gelöste Gase. Auch wenn man die Möglichkeiten eines Einbaus kennt, ist damit die Frage noch nicht gelöst, warum an der einen Stelle viel und an einer anderen Stelle wenig des betreffenden Elements vorkommt. Über diese Frage läßt sich einiges Sichere im sedimentären Kreislauf sagen. Auch der wichtige Anteil der magmatischen Entgasungen läßt sich in seinem Einfluß auf den sedimentären Kreislauf festlegen. Wesentlich unsicherer sind die eigentlich magmatischen Erscheinungen zu deuten²).

ISA KUBACH, Clausthal: *Wanderung des Calciums in der Erdkruste*, gezeigt an Hand von Übersichtsbildern.

Ca ist mit 3,4% das 5. häufigste Element in der Erdkruste. Beim Erstarrungsprozeß der Ca-haltigen Schmelze (juveniles Magma oder wiederaufgeschmolzene Krustenteile) gelangt Ca vorwiegend in die basischen Glieder der Hauptkristallisation. Eine Anreicherung erfährt es in der hydrothermalen Phase mit ihren vielen Ca-haltigen Gangarten, deren Ca teils aus den hydrothermalen Lösungen selbst stammt, teils von ihnen aus dem Nebengestein herausgelöst wird. Bei der Verwitterung dieser Gesteine und ihrer Mineralien geht Ca in Lösung. Aus dem ins Meerwasser oder in die Festlandsgewässer gelangenden Ca bilden sich biochemische und anorganisch-chemische Sedimente. Bei der Diagenese der zunächst lockeren Sedimente wird CaCO_3 teilweise gelöst und wieder abgesetzt, es entstehen verfestigte Sedimente und authigene Mineralien. Der metasomatische Dolomitbildung, d. h. der Verdrängung von CaCO_3 aus Kalksteinen unmittelbar nach deren Absatz durch Mg-haltige Lösungen (meist Meerwasser, unter Mitwirkung von CO_2 und Ammonium) verdankt der größte Teil der Dolomite seine Entstehung.

Bei der allochemischen Metamorphose, der Metasomatose, ist für Ca zu unterscheiden zwischen der Einwirkung wäßriger Lösungen auf ein Ca-haltiges Nebengestein, einer Einwirkung leichtflüchtiger Bestandteile auf Kalksteine und Ca-haltige Silicate und der Ca-Metasomatose, die Vorgänge voraussetzt, bei der Ca frei wird, das durch Einwirkung auf andere Gesteine deren Charakter verändert. Bei der Granitisation von Sedimenten ist Ca teils bei den zugeführten, teils bei den abwandernden Elementen. Am Schluß wird nach einer von C. W. Correns 1948 aufgestellten Formel versucht, eine Bilanz für Ca aufzustellen.

W. HARRE und H. W. WALTHER, Hannover: *Buntmetalle in Oberharzer Böden und Gewässern*.

Bei geochemischen Bodenuntersuchungen im Oberharz wurden die Gehalte an Blei und Zink, in einigen Fällen auch Kupfer im Boden verfolgt. Mangan wurde bei einigen Untertageprofilen mit herangezogen.

Die Untersuchungen erstreckten sich auf das Oberharzer Ganggebiet südlich des Devonsattels. Die auftretenden sauren, unreifen Braunerden entwickeln sich aus Kulm-Grauwacken und -Tonschiefern und sind nach den Ergebnissen der forstlichen Bodenkartierung und der Dissertation Krasemann (1954) im ganzen Gebiet als gleichartig anzusprechen. Wenige Proben stammen aus Böden des Kahlebergssandsteins bzw. des Zechsteins.

Die gefundenen Spiegelwerte der aus ± 80 cm Tiefe erbohrten Proben von $6 \cdot 10^{-3}\%$ Pb, 7 bis $10 \cdot 10^{-3}\%$ Zn und $7 \cdot 10^{-4}\%$ Cu in Kulmböden liegen bei Blei und Zink über den in der Literatur angegebenen mittleren Gehalten, und zwar um das 3–10- bzw. 1,5–2-fache, während das Kupfer Übereinstimmung mit älteren Angaben zeigt. Im fast quarzitischen Kahlebergssandstein wurden $2 \cdot 10^{-3}\%$ Zn gefunden, während der Blei-Gehalt unter der gewählten Empfindlichkeitsgrenze lag.

²) Eine Datensammlung über die Geochemie der Halogene hat Votr. in *Physics and Chemistry of the Earth*, Vol. 1, Pergamon Press, London, 1956, veröffentlicht.

Untersuchungen über die Verteilung der Schwermetalle im Bodenprofil zeigten, daß die Bleigehalte in Tiefen von weniger als 50 cm um ein Vielfaches über den oben genannten Werten liegen. Fünf Schlitzte von $0 - \pm 1,50$ m Tiefe mit Proben von je 10 cm Länge aus frischen Aufschlüssen führten bei ± 10 cm ein Blei-Maximum von 0,4–0,5%, das nach unten allmählich zum Spiegelwert absinkt, während die obersten cm des Bodens 0,02–0,2% Pb enthielten. Die Zink-Verteilung ist viel ausgeglichener: Bei Werten um 0,01% zeigt sich ein schwaches Minimum bei rd. 10 cm und ein zweites, etwa gleich hohes Maximum bei 30–50 cm Tiefe. Die Blei-Anreicherung in den obersten Bodenhorizonten dürfte auf Zufuhr aus den Abgasen der seit über 800 Jahren im Harz arbeitenden Hütten zurückzuführen sein. Während das Zink in den schwach sauren Böden weitgehend abtransportiert wurde, ist die Migration des Bleis praktisch gleich Null.

Die Blei-Zink-Gehalte in Bachwässern zeigen eine deutliche Abhängigkeit von Erzgangausbissen und Bergbauhalden. Fehlen sie im Einzugsgebiet, so liegen die Gehalte um $10^{-4}\%$ für Pb und Zn. In der Innerste wurden bei Silbernaal-Grund und unterhalb Lautenthal $10^{-5}\%$ Pb und $10^{-4}\%$ Zn gefunden.

Die chemischen Analysen wurden nach der Dithizon-Methode von W. Harre (Amt für Bodenforschung, Hannover) ausgeführt. Die Empfindlichkeitsgrenze lag für Blei und Zink bei $3 \cdot 10^{-3}\%$, für Kupfer bei $5 \cdot 10^{-4}\%$. Die Genauigkeit der Einzelanalyse betrug für kleine Gehalte (Spiegelwerte) $\pm 100\%$, für erhöhte $\pm 50\%$.

W. GEILMANN, Mainz: *Alle Gläser — ihr Werden und Vergehen: Zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung aller Gläser, der älteren Technik der Glasschmelze und der Zersetzung des Glases im Boden*.

Chemische Analysen alter Gläser ermöglichen auf Grund ihrer Nebenbestandteile Aussagen über die zu ihrer Herstellung verwandten Rohstoffe. Systematische Untersuchungen ergaben, daß Gläser aus dem vorderasiatischen und ägyptischen Raum in einer Zeitspanne von 1800 v. Chr. bis zu 600 n. Chr. sehr ähnlich zusammengesetzt sind, so daß sie nach gleichen Rezepten aus sehr ähnlichen Rohstoffen erschmolzen sein dürften. Gläser des Rhein-Main-Gebietes vom 2.–5. Jahrhundert n. Chr. sind nicht nur in ihrer Zusammensetzung untereinander sehr ähnlich, sondern sie gleichen auch weitgehend den ägyptischen Gläsern, sowohl in der Haupt- als auch in den Nebenbestandteilen und den zur Färbung verwandten Metalloxyden. Es sind alles Natriumkalkgläser mit höherem Natrium und geringem Kalk- und Magnesia-Gehalten.

Gläser des Rhein-Main-Gebietes aus der Zeit nach 950 n. Chr. zeigen dagegen eine völlig abweichende Zusammensetzung. Es treten Kaligläser mit hohem Kalkgehalt auf, die gleichzeitig erhebliche Mengen (bis zu 3%) Mangan und Phosphat aufweisen.

Eine sehr ähnliche Zusammensetzung zeigen deutsche Gläser vom 10. bis 18. Jahrhundert. Die Herstellung durch Zusammenschmelzen von Sand und Holzasche ist wahrscheinlich und steht mit den handschriftlichen Quellen des Mittelalters in Einklang. Die Schwankungen in der Zusammensetzung der Gläser sind durch unterschiedliche Zusammensetzung der Holzasche zu erklären. Die Möglichkeit der Herstellung eines in Eigenschaften und Färbung den alten Gläsern gleichenden Produktes konnte durch Schmelzversuche an Holzasche-Sand-Gemischen erwiesen werden.

Chemische Untersuchungen an den im Boden verschieden weit zersetzten Gläsern ließen den Ablauf des Verwitterungsvorganges erkennen, bei dem ein Herauslösen der Alkalien und des Kalkes sowie eines Teiles der Kieselsäure eintritt und eine Kieselsäure hinterbleibt, die an den Oxyden von Aluminium, Eisen und Titan angereichert ist und die oft reichlich Mangandioxyd führt.

Die mikroskopische Untersuchung verwitternder Gläser läßt den Ablauf der Verwitterung besser erkennen, als es durch chemische Untersuchung möglich ist. Sie zeigt, daß die Zersetzung unter Bildung der verschiedenartigsten Formen abläuft, daß sie immer von einzelnen bevorzugten Punkten ausgeht, z. B. Verletzungen der Oberfläche, Inhomogenitäten in der Glasmasse u. a. m., und daß sie schließlich von der Oberfläche her die gesamte Glasmasse erfaßt.

Vor allem ausgeprägt ist das Auftreten ringförmiger Gebilde, die den bekannten Liesegangschen Ringen völlig gleichen. Auch die sonst zu beobachtenden Formen decken sich weitgehend mit solchen, wie sie bei der Ausfällung von Farb- oder Fällungsreaktionen in Gelen auftreten.

E. PIETSCH, Clausthal-Zellerfeld: *Zur Frage der Anwendung von Mineralfarben bei Felsbildern der jüngeren Altsteinzeit*.

Tragend für die Kultur des jüngeren Paläolithikums (vierte, letzte Eiszeit = Würmeiszeit, mit deren Interstadialen) ist der Cro-Magnon-Mensch, der den wesentlich primitiveren Neander-

taler abgelöst hat, in Höhlen bzw. Felsüberhängen (Abriss) in Kalksteingebirgen wohnte und in den Perioden vom Aurignacien bis Magdalenien (von etwa 50- bis 30 000 bis zu 10 000 v. Chr.) im franko-kantabrischen Gebiet Höhlen, insbesondere mit Objekten seiner Großtierjagd, ausgemalt hat. Das Alter der Malereien wurde über Steinwerkzeuge und Knochen in gleichaltrigen, intakt gebliebenen Straten, durch Palimpseste und Stilvergleichung sowie ^{14}C -Bestimmung (z. B. in Lascaux an Holzkohlefund) bestimmt.

Entwicklungsstufen der Malereien: Handsilhouetten, hergestellt durch Aufstäuben pulverförmiger Farbkörper um die auf den Fels gelegte Hand; Umrißzeichnungen: mit trockenem Farbstift als Linie, mit pastöser Farbe entweder in Form von Punktfolgen (Daumen- oder Fingerkuppenabdruck) oder kontinuierlich ausgeführte Linien; Übergang von der linienförmigen Wiedergabe zu erst teilweiser, später vollständiger Flächenausfüllung, von monochromer zu polychromer Farbtönung übergehend. Untergrund: Aufbringen der Farbe auf unvorbereitete Felswand, in Sonderfällen mechanische Homogenisierung der Wand, häufig Benutzung von Felsbuckeln zu teilplastischer Darstellung, wiederholt Einritzung der Gestaltsumrisse als helfende Vorstufe zur Ausmalung.

Die Vorbereitung und Verwendung der Farbkörper stellt gleichsam einen Urbereich der chemischen Technologie dar. Als Farbkörper sind nachgewiesen: Eisenocker, d. h. Hydroxyde mit wechselndem H_2O -Gehalt sowie Eisenoxide mit verschiedenem Sauerstoff-Gehalt, insgesamt alle Farbtönungen von gelb, braun und rot ergebend; weiterhin Mangan in der Form von Weichmanganerz und Manganulm (Verwitterungsprodukt) sowie Kohle zur Schwarzfärbung (grüne und blaue Farbtöne fehlen ganz). Farbkörper, darunter auch zugespitzte Farbstifte, sind in einzelnen Höhlen erhalten. Der Farbstoffbedarf wurde durch Vorkommen in den gleichen Gebieten, heute noch nachweisbar, gedeckt.

Die bis in die neueste Literatur immer wieder auftretende Ansicht, daß die Farbe mit Bindemitteln wie Talg, Fett oder Blut angemacht und so auf den Stein aufgebracht wurde, trifft für das Paläolithikum nicht zu. Nach K. Herberichs ist die Farbe, sofern

nicht im trockenen Zustand, stets in Wasser suspendiert auf den Stein gebracht worden. Eigene Arbeiten des Vortr. bei der Restaurierung einer durch mutwillige zeitgenössische Einkratzung stark beschädigten Felswand in El Pendo (Kantabrien), die eine Aurignacien-Ritzung trägt, haben die Richtigkeit der Bindemittelfreien, lediglich wäßrigen Suspension der Farbkörper und deren Aufbringung in diesem Zustand auf die Wand erhärtet. Frühere Untersuchungen des Vortr. zusammen mit Müller-Skjöld an einem Abri-Bild der 10. Frobenius-Expedition (Ain Dua, Nordafrika) haben ergeben, daß Ocker und Röteln mit einem stickstoffhaltigen Bindemittel (Quark, Topfen) verwendet wurden, was zugleich einen Hinweis auf eine milchwirtschaftstreibende, also wesentlich jüngere Bevölkerung gab.

Für das Verhalten Stein/Farbkörper und die Erhaltung der aufgetragenen Malerei ist die Lage des Gleichgewichtes $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ entscheidend. Der Farbkörper bedarf zum Haften des Vorhandenseins eines Feuchtigkeitfilms auf dem Gestein, praktisch bestehend aus H_2O , in dem CO_2 gelöst ist, bzw. aus einer Lösung von Calciumhydrogencarbonat. Erhält sich diese Feuchtigkeitsschicht über Jahrzehntausende, so erhält sich auch die Malerei, die z. T. in wasserhaltige Ca-Ferrite übergegangen sein dürfte. Scheidet sich aus gesättigter Calciumhydrogencarbonat-Lösung wiederum Calciumcarbonat in Form von Sinter ab, so bleibt die Malerei sichtbar existent, sofern die Sinterschicht so dünn bleibt, daß sie transparent wirkt. Die Malerei muß aber als vernichtet gelten, wenn die Schichtdicke des Sinters sich so verstärkt, daß das Bild gleichsam zuwächst. Die Feuchtigkeit ist also, im Gegensatz zu allen übrigen Bildtechniken, bedingend und erhaltend für die Malereien an Höhlenwänden. Zu hoher CO_2 -Gehalt und Überschreiten der Sättigungsgrenze seiner Löslichkeit in H_2O bzw. Überschreiten der Löslichkeit für das Hydrogencarbonat hat Versinterung der Bilder zur Folge; zu geringer H_2O -Gehalt in der Höhlenatmosphäre dagegen führt zum Austrocknen und anschließenden Abfallen von Bildpartien. Die Änderung der atmosphärischen Bedingungen der Höhlen nach ihrer Wiederentdeckung gefährdet vielfach die noch erhaltenen Malereien.

[V B 882]

GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen am 2. November 1956 in Gelsenkirchen

Aus den Vorträgen:

HANSEN, Hannover: Über den mikroskopischen Nachweis von Gewürzen und anderen pflanzlichen Elementen in Lebensmitteln.

Zum Nachweis von pflanzlichen Elementen in Lebensmitteln ist die mikroskopisch-histologische Arbeitsweise das Mittel der Wahl. Es ist allerdings notwendig, das zu untersuchende Material für die Mikroskopie chemisch aufzubereiten. Hierfür gibt es unterschiedliche Verfahren je nach dem Lebensmittel. Nach der vom Vortr. entwickelten Arbeitsvorschrift werden je nach dem Gehalt an pflanzlichen Elementen 20–80 g des fein zerkleinerten Materials zuerst durch Auswaschen mit heißem Wasser entzuckert und/oder entfettet. Danach wird (zum Abbau von Stärke) mit 1–2proz. Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht. Man filtriert den Rückstand ab, wäscht ihn aus und läßt ihn zur Entfernung der Eiweißstoffe (und der Fette) mit 1–2proz. Natronlauge einmal aufwallen. Dabei bleiben sowohl die charakteristischen Zellgewebsformen wie auch die diagnostisch wichtige Eigenfluoreszenz pflanzlicher Bestandteile erhalten.

Bei der Mikroskopie so gewonnener Zellgewebsselemente wurden einige charakteristische Bestandteile von Johannisbeere, Paprika und Vanille gefunden, die in der Literatur bislang kaum erwähnt und auf deren pharmakognostische Bedeutung z. Z. noch gar nicht hingewiesen worden war.

LUTZ, Essen: Nachweis von E 605 in der toxikologischen Analyse.

Auf Grund von 77 Leichenuntersuchungen auf E 605 kommt der Vortr. zu dem Schluß, daß es bisher keine spezifische Erkennungsreaktion für E 605 gibt. Von den bekannten Methoden haben sich die Reaktionen nach Averell und Norris¹⁾ (Reduktion, Diazotierung und Kupplung mit α -Naphthylamin) und nach von Eicken²⁾ (Reduktion des p-Nitrophenols mit Titantrichlorid und Bildung von Indophenolblau mit o-Kresol) am besten bewährt. Die Vorprobe mit Natronlauge auf p-Nitrophenol nach Schwerdt und Schmidt ist nur dann brauchbar, wenn keine Gelbfärbung eintritt und daher E 605 auszuschließen ist. Der Versuch, eine eintretende Gelbfärbung in Beziehung zum E 605-Gehalt zu setzen, wird als unsicher abgelehnt. Die Fällung von Blut und Organen mit Tri-

chloroessigsäure wird nicht für zweckmäßig gehalten, da E 605 schwer wasserlöslich ist und etwa vorhandene Spuren von E 605 von dem Eiweiß-Niederschlag mitgerissen werden. Älteres Leichenblut ergibt mit Trichloroessigsäure kein klares Filtrat. Es wird daher die Fällung mit Alkohol empfohlen, da E 605 in Alkohol leicht löslich ist.

Tomatenfarbstoff ergibt, wie der Vortr. bei der Untersuchung eines Mageninhaltes festgestellt hat, positive Reaktionen nach Schwerdt und Schmidt sowie nach Averell und Norris. Eine Verwechselung mit E 605 ist daher möglich. Tomatenfarbstoff gibt keine Indophenolblau-Reaktion, so daß dieser Reaktion der Vorzug gegeben wird. Um die durch Tomatenfarbstoff verursachten Reaktionen auszuschließen, ist eine Wasserdampfdestillation des Mageninhaltes erforderlich. Der Nachweis des E 605 kann aber nur dann als gesichert gelten, wenn alle drei Nachweismethoden positiv verlaufen.

In den Organen ist der Nachweis des E 605 am besten im alkoholischen Auszug nach der Indophenolblau-Methode zu führen, da bei Leichenuntersuchungen die Methode von Averell und Norris auch bei Abwesenheit von E 605 häufig eine mehr oder weniger starke Rotfärbung ergibt. Die Reaktion nach Schwerdt und Schmidt hat sich nicht bewährt, da alle Organauszüge mit Natronlauge unter Gelbfärbung reagieren.

A. FINCKE, Köln: Viscositätsmessung an Schokoladen.

Geschmolzene Schokolade bildet ein disperses System; Zuckerkristall-Bruchstücke und Kakaokern-Bruchstücke sind in der geschmolzenen Kakaobutter suspendiert. Der Durchmesser der suspendierten festen Teilchen liegt meist zwischen 3–50 μ . Rheologisch gehört Schokolade zu den Nicht-Newtonschen Stoffen. Neben einer stets mehr oder weniger stark ausgeprägten Strukturviscosität kann sie noch andere Fließanomalien in Form von Thixotropie, Rheopexie und Fließfestigkeit zeigen. Jedoch gehört geschmolzene Schokolade nicht zu den Bingham'schen Körpern. Das Fließverhalten geschmolzener Schokoladen kann nur mit Rotationsviscosimetern (Couette- oder Platte-Kegel-Typ) untersucht und durch Angabe einer Fließ- oder Viscositätskurve gekennzeichnet werden. Der Fettgehalt, der Wassergehalt, die Korngröße und die Korngrößenverteilung der suspendierten festen Teilchen, der Gehalt an oberflächenaktiven Stoffen (Lecithin) und die Art und

¹⁾ Z. analyt. Chem. 135, 401 [1952].

²⁾ Diese Ztschr. 66, 551 [1954].