

taler abgelöst hat, in Höhlen bzw. Felsüberhängen (Abris) in Kalksteingebirgen wohnte und in den Perioden vom Aurignacien bis Magdalenen (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  $^{14}\text{C}$ -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  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt sowie Eisenoxyde mit verschiedenem Sauerstoff-Gehalt, insgesamt alle Farbtönungen von gelb, braun und rot ergebend; weiterhin Mangan in der Form von Weichmanganerz und Manganmulm (Verwitterungsprodukt) sowie Kohle zur Schwarzfärbung (grüne und blaue Farbtöne fehlen ganz). Farbkörper, darunter auch zugesetzte 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. Herbergs 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 Rötel mit einem stickstoff-haltigen Bindemittel (Quark, Topfen) verwendet wurden, was zugleich einen Hinweis auf eine milchwirtschaftreibende, also wesentlich jüngere Bevölkerung gab.

Für das Verhalten Stein/Farbkörper und die Erhaltung der aufgebrachten 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 Feuchtigkeitsfilms auf dem Gestein, praktisch bestehend aus  $\text{H}_2\text{O}$ , in dem  $\text{CO}_2$  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 erforderlich für die Malereien an Höhlenwänden. Zu hoher  $\text{CO}_2$ -Gehalt und Überschreiten der Sättigungsgrenze seiner Löslichkeit in  $\text{H}_2\text{O}$  bzw. Überschreiten der Löslichkeit für das Hydrogencarbonat hat Versinterung der Bilder zur Folge; zu geringer  $\text{H}_2\text{O}$ -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.

[VB 882]

## GDCh-Fachgruppe Lebensmittelchemie

Arbeitskreis Nordrhein-Westfalen am 2. November 1956 in Gelsenkirchen

### Aus den Vorträgen:

HANSSEN, 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 1–2 proz. Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht. Man filtriert den Rückstand ab, wäscht ihn aus und läßt ihn zur Entfernung der Eiweißstoffe (und der Fette) mit 1–2 proz. Natronlauge einmal aufwallen. Dabei bleiben sowohl die charakteristischen Zellgewebsformen wie auch die diagnostisch wichtige Eigenfluoreszenz pflanzlicher Bestandteile erhalten.

Bei der Mikroskopie so gewonnener Zellgewebsbestandteile 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 Norris<sup>1)</sup> (Reduktion, Diazotierung und Kupplung mit  $\alpha$ -Naphthylamin) und nach von Eicken<sup>2)</sup> (Reduktion des p-Nitrophenols mit Titantrichlorid und Bildung von Indophenolblau mit o-Kresol) am besten bewährt. Die Vorprobe mit Natronlauge auf p-Nitrophenol nach Schwerd 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 Trichloressigsäure kein klares Filtrat. Es wird daher die Fällung mit Alkohol empfohlen, da E 605 im Alkohol leicht löslich ist.

Tomatenfarbstoff ergibt, wie der Vortr. bei der Untersuchung eines Mageninhaltes festgestellt hat, positive Reaktionen nach Schwerd und Schmidt sowie nach Averell und Norris. Eine Verwechslung 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 Schwerd 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 Kakaobern-Bruchstücke sind in der geschmolzene Kakao butter suspendiert. Der Durchmesser der suspendierten festen Teilchen liegt meist zwischen 3–50  $\mu$ . 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

<sup>1)</sup> Z. analyt. Chem. 135, 401 [1952].

<sup>2)</sup> Diese Ztschr. 66, 551 [1954].

die Dauer einer mechanischen und thermischen Vorbehandlung beeinflussen das Fließverhalten geschmolzener Schokoladen sehr stark. Dagegen ist die Art der Fettes ziemlich belanglos. Die rheologische Untersuchung einer Schokolade kann daher nicht zum Nachweis eines unzulässigen Fremdfettzusatzes benutzt werden. Je nach dem Schergralbereich, in dem die Viscositätsmessung vorgenommen wird, liegt die Viscosität geschmolzener Schokoladen gewöhnlich 2–3 Zehnerpotenzen über der Viscosität der nahezu reinviscosen Kakaobutter (etwa 42 cP bei 40 °C).

**R. WERNER**, Düsseldorf-Mettman: *Die Begriffe „Verfälschung“, „Ausreichende Kennlichmachung“ und „Irreführende Bezeichnung“.*

Definitionen dieser Begriffe sind im Einzelfall Spezialgesetzen und der ständigen höchstrichterlichen Rechtsprechung zu entnehmen. Verfälscht ist ein Lebensmittel, „wenn in seiner normalen stofflichen Zusammensetzung eine Wertminderung eingetreten ist, durch die es einen seinem wahren Wesen nicht entsprechenden Schein erhält“ (BGH). Irreführend bezeichnet sind echte Lebensmittel, denen ein falscher Name beigelegt wurde. Verwässern oder Abrahmen der Vollmilch sind typische Verfälschungen; Feilhalten von Pferdefleisch als Rindfleisch, von Roggengemehl als Weizenmehl usw. irreführende Bezeichnungen. Verfälschen setzt eine stoffliche Veränderung des Echten voraus, irreführendes Bezeichnen dagegen nicht. Verfälschte Lebensmittel können bei ausreichender Kennlichmachung verkehrsfähig sein (z. B. gequollene Trockenkerne in Dosen, konservierte Eier, nachgemachte Butter als „Margarine“), sofern nichts anderes bestimmt wird. In den nach § 5 Nr. 5 LMG erlassenen Spezialverordnungen sind die o. a. Tatbestände keineswegs erschöpfend aufgezählt. Allgemein verbindliche Definitionen des Verfälschten bzw. falsch Bezeichneten kann man ihnen nicht entnehmen, wie dies von nichtjuristischer Seite gelegentlich behauptet wird; aber auch in Gerichtsurteilen und Rechtsgutachten sind Verkennungen des Verfälschungsbegriffs nicht selten, wenn z. B. Zusätze von Magermilchpulver zu Schlagsahne bzw. von Kaliumbromat zu Weizenmehl als normal angesehen werden.

Vortr. empfiehlt, im Sinne der klassischen Nahrungsmittelchemie (*Beythien*) vom Begriff der objektiven Verfälschung auszugehen und warnt vor einer zu engen Auslegung des Verfälschungsparagraphen, die dem Willen des Gesetzgebers zuwiderlaufen würde. [VB 855]

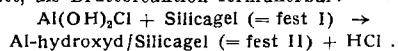
### GDCh-Ortsverband Braunschweig

am 18. Januar 1957

**H. W. KOHL SCHÜTTER**, Darmstadt: *Chemische Reaktionen in Grenzflächenzonen fester Stoffe<sup>1)</sup>.*

Umsetzungen, bei denen feste Stoffe in angrenzenden Lösungsschichten unter Neubildung fester Stoffe reagieren (fest I → Lösung → fest II), sind weit verbreitet. In den Lösungsschichten zwischen fest I und fest II, in den sog. Grenzflächenzonen, werden oft mehr Stoffe, mehr Zustände und mehr Teilreaktionen gefunden, als dies nach geläufigen Formulierungen erwartet werden konnte. Die Ausdehnung der Grenzflächenzonen hängt ab von dem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeiten zu den Reaktionsgeschwindigkeiten der beteiligten Komponenten. Sie kann in verschiedenartigen Stoffsystmen sehr verschiedene Werte haben. Extreme Beispiele: a) Eisen(III)-sulfat in wasserfreier kristallisierte Form setzt sich mit Ammoniak-Lösung zu streng pseudomorphem Eisen(III)-hydroxyd um. Optische und radiochemische Methoden zeigen, daß hier unmittelbar an der Oberfläche von fest I ein Ionenaustausch  $3 \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons 6 \text{OH}^-$  stattfindet, und daß die Umsetzung in die Phase von fest I fortschreitet. b) Die Hydrolyse von Tricalciumsilicat führt primär zu löslichen Reaktionsprodukten. Sekundär findet in einer weiten Grenzflächenzone vor fest I der Aufbau zu Mono- bzw. Dicalciumsilicathydraten aus gelöstem Calciumhydroxyd und Polykieselsäuren statt.

Da bei Reaktionen fest I → Lösung → fest II nicht nur die Zusammensetzung und die Struktur, sondern auch die Verteilungszustände oder die Formeigenschaften der festen Stoffe beschrieben werden müssen, hat neben der chemischen Analyse die morphologische Analyse besondere Bedeutung. Möglichkeiten und Grenzen der morphologischen Analyse wurden an dem System  $\text{BaCl}(\text{II})\text{-oxyd} \rightarrow \text{Hydroxyd} \rightarrow \text{Hydroxysalz}$ <sup>2)</sup> erläutert. Am System Silicagel-Metallsalzlösungen wurden Ergebnisse der chemischen Analyse für die Stoffbilanz bei der Adsorption besprochen. In Grenzflächenzonen vor dem Gerüst des Silicagels findet sog. hydrolytische Adsorption löslicher basischer Aluminiumchloride statt, als Bruttoreaktion formulierbar:



<sup>1)</sup> Vgl. diese Zeitschr. 69, 104 [1957].

<sup>2)</sup> Erscheint ausführlich in *Kolloid-Ztschr.*

Chemische und physikalische Messungen des Wassergehaltes an dem benutzten Silicagel führen zu übereinstimmenden Befunden über den Wassergehalt, der in Form von SiOH-Gruppen und in Form von molekular gebundenem Wasser vorliegt. [VB 886]

### GDCh-Ortsverband Hannover

am 24. Januar 1957

**K. L. SCHÄFER**, Heidelberg: *Mechanismus der Energieübertragung auf adsorbierte Gasmoleküle an festen Oberflächen.*

Ausgehend von der Beobachtung eines Zusammenhangs zwischen der Geschwindigkeit, mit der Energie auf die Oszillationsbewegung von  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen übertragen wird, die an verschiedenen Metalloberflächen adsorbiert sind, und der katalytischen Wirksamkeit dieser Metalle für die Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  und  $1/2 \text{O}_2$  wird über die Möglichkeiten berichtet, genauere Aussagen über den Mechanismus der Energieübertragung zu gewinnen.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der thermischen und der mechanischen Akkommodation im Gebiet kleiner Drucke ( $p \approx 10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  Torr) gestatten eine genaue Ermittlung derjenigen Energieanteile, die auf die Translationsenergie der adsorbierten Molekülen beim Desorptionsakt übertragen werden. Die restlichen Anteile, die auf Rotation und Schwingung der adsorbierten Molekülen entfallen, lassen sich durch eine Methodik trennen, bei der die Akkommodation einmal bei einfachen und zum andern bei zwei hintereinander folgenden Adsorptionsakten untersucht wird. Die Temperaturabhängigkeit der auf die Oszillationsbewegung entfallenden Akkommodation läßt bei Berücksichtigung der Beiträge, welche die einzelnen Normalschwingungen zur Molwärme liefern, die Schwingungskommunikation noch weiter aufteilen. Über die Beziehung  $\alpha_f = \tau / (\tau + \beta_f)$ , in der  $\alpha_f$  die so bestimmte Akkommodation eines Oszillationsfreiheitsgrades ist und  $\tau$  die anderweitig ermittelte Adsorptionszeit der Moleküle an der Metalloberfläche, kann die Geschwindigkeit  $1/\beta_f$  erhalten werden, mit der die Energie auf einen bestimmten Freiheitsgrad  $f$  übertragen wird.

Die Anwendung dieser Untersuchungsmethodik auf die Energieübertragung und die katalytische Wirksamkeit von (Pt—Cu)-Legierungen verschiedener Zusammensetzung für die Zersetzung des Äthans in Äthylen und Wasserstoff zeigt, daß bei diesem Beispiel diejenigen Legierungen katalytisch besonders wirksam sind, welche die Energie vornehmlich auf die bei  $825 \text{ cm}^{-1}$  gelegene δ-Schwingung des Äthans übertragen. Die Schwingungskonfiguration dieser Normalschwingung läßt erkennen, daß gerade bei dieser Schwingung H-Atome der verschiedenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen einander stark genähert werden, wodurch die Zersetzungsreaktion vorbereitet wird. [VB 889]

### GDCh-Ortsverband Bonn

am 20. November 1956

**H.-J. ENGELL**, Düsseldorf: *Elektrochemische Untersuchungen an Metalloxyden und Zunderschichten.*

Durch Messung der Potentialabhängigkeit der Lösungsgeschwindigkeit läßt sich zeigen, daß die Auflösung von Metalloxyden in Elektrolytlösungen ein elektrochemischer Vorgang ist. Diese Erkenntnis ergibt für die Entfernung von Oxydschichten von Stahl durch Beizen neue Gesichtspunkte. Auf Grund der Lokalelementwirkung zwischen Oxyd und Metall erfolgt eine beschleunigte Auflösung des Oxyds entlang der Phasengrenze Oxyd/Metall, so daß die Oxydschicht vom Metall abgelöst wird, ohne völlig aufgelöst zu werden.

Ein elektrochemisches Verfahren<sup>1)</sup> ermöglicht für ein Oxyd der Zusammensetzung  $\text{Me}_{n \pm y}\text{O}_m$  die Bestimmung von  $y$ , der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung. Die Ergebnisse für Eisen(II)-oxyd, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd und einige Mischoxyde wurden bereits mitgeteilt<sup>1)</sup>. Neu bestimmt wurde  $y$  für  $\text{Cu}_{2-y}\text{O}$ . Für eine aus der Schmelze abgeschreckte Oxyd-Probe ergab sich  $y = 0,010 \pm 0,0015$ , für eine bei  $1100^\circ\text{C}$  an Luft gesinterte Probe  $y = 0,002 \pm 0,0005$ . Ferner läßt sich das Verfahren anwenden, um den Konzentrationsgradienten der Gitterstörstellen in oxydischen Anlaufschichten zu bestimmen, der mit  $y$  zusammenhängt. Z. B. fällt  $y$  in einer bei  $700^\circ\text{C}$  in 72 h in Sauerstoff gebildeten Wüstit-Schicht von der Phasengrenze Wüstit-Magnetit bis zur Phasengrenze Wüstit-Eisen von 0,098 linear auf 0,060 ab. [VB 874]

<sup>1)</sup> Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60, 905 [1956].