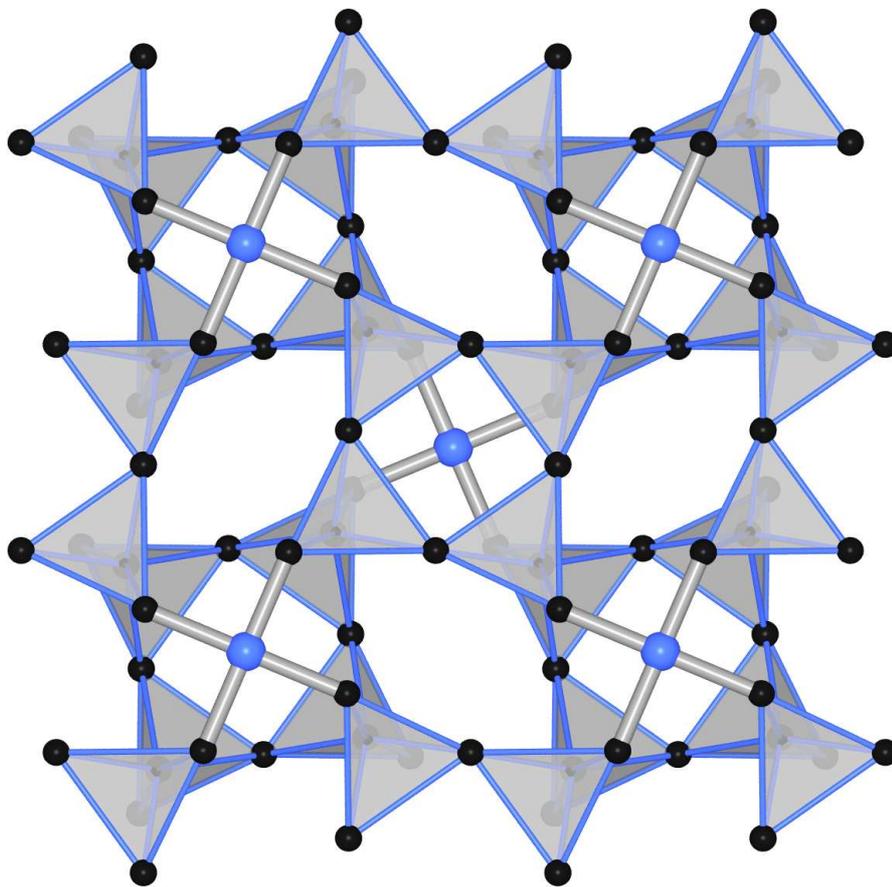


– *Praktikum* –

## *Farben anorganischer Verbindungen*

– *Synthesen und Analytik* –



H. W. Rotter, T. Hoch, C. Röhr  
mit Materialien von S. Pantel und G. Thiele

GDCh-Fortbildungskurs, Herbst 2003



# Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>Herstellung anorganischer Pigmente</b>                           | <b>5</b>  |
| 1.1      | Handversuche mit Magnesia-Stäbchen/Rinne*                           | 5         |
| 1.1.1    | Phosphorsalz- bzw. Boraxperle                                       | 5         |
| 1.1.2    | Thenardsblau und Rinmannsgrün                                       | 7         |
| 1.2      | Präparationen in elektrischen Öfen*                                 | 7         |
| 1.2.1    | Ägyptischblau   | 7         |
| 1.2.2    | Oxidpigmente  | 8         |
| 1.2.3    | Zirkonsilicat-Pigmente  | 8         |
| 1.3      | Synthesen mit Ein/Überleiten von Gasen**                            | 9         |
| 1.3.1    | Apatite   | 9         |
| 1.3.2    | Magnetit  | 9         |
| 1.4      | Interferenzpigmente durch anodische Oxidation von Metalloberflächen | 9         |
| <b>2</b> | <b>Pigmente und Farbstoffe in der Analytik</b>                      | <b>11</b> |
| 2.1      | Aufschlußverfahren  | 11        |
| 2.1.1    | Soda-Pottasche-Aufschluß  | 11        |
| 2.1.2    | Saurer Aufschluß  | 12        |
| 2.1.3    | Oxidationsschmelze  | 12        |
| 2.1.4    | Freiberger Aufschluß  | 13        |
| 2.1.5    | Analyse von Alltags-Pigmenten                                       | 13        |
| 2.2      | Tüpfelkolorimetrie  | 14        |
| 2.2.1    | Eisenbestimmung   | 15        |
| 2.2.2    | Kupferbestimmung  | 16        |
| 2.2.3    | Nickelbestimmung  | 17        |
| 2.3      | Chromatographische Trennverfahren                                   | 17        |
| 2.3.1    | Trennung der Carotinoide in Paprika-Gewürzpulver                    | 18        |
| 2.3.2    | Untersuchung des Farbüberzugs von Schokolinsen                      | 19        |
| 2.4      | Trennung von Cu, Fe und Ni mittels Ringofen-Methode                 | 21        |
| 2.5      | Runge-Bilder  | 22        |



# Vorwort

Bei der Behandlung der Stoffklasse der Anorganischen Pigmente im Unterricht eröffnet sich dem Lehrenden nicht nur eine Vielfalt von Anknüpfungspunkten zu allgemeineren Themen der Chemie, sondern es tut sich auch eine Reihe von Möglichkeiten auf, den dargebotenen Stoff mit Experimenten zu illustrieren.

Im Rahmen des anorganischen Praktikums dieser Fortbildungsveranstaltung sollen zwei Aspekte bearbeitet werden:

1. Bei der Herstellung anorganischer Pigmente sollen synthetische Methoden der Festkörperchemie gezeigt werden, die im Unterricht mit den dort üblicherweise vorhandenen oder leicht zu beschaffenden Mitteln gut zu bewältigen sind.
2. Quantitative und qualitative analytische Nachweise von Pigmenten und Farbstoffen sind Schwerpunkt des zweiten Praktikumsteils.

Viel Spaß!



# Teil 1

## Herstellung anorganischer Pigmente

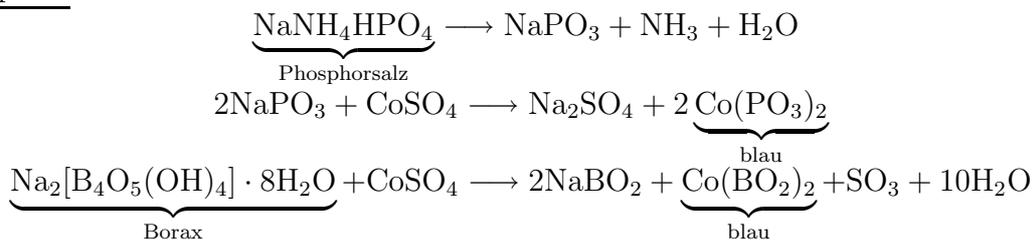
Hinweis: Die mit \* versehenen Versuchsklassen beinhalten Versuche, die während der Tagung von den TeilnehmerInnen nach detaillierten Arbeitsanleitungen selbst durchgeführt werden sollen. In \*\* sind Versuche eingereiht, die mit den an Schulen vorhandenen Ausrüstungen nicht ohne Weiteres realisierbar sind. Sie werden als Demonstrationsversuche aufgebaut.

### 1.1 Handversuche mit Magnesia-Stäbchen/Rinne\*

#### 1.1.1 Phosphorsalz- bzw. Boraxperle

Es ist bekannt, daß viele Übergangsmetallverbindungen, wenn sie mit Glasbildnern wie Boraten, Silicaten und Phosphaten aufgeschmolzen werden, eine Schmelze ergeben, die die charakteristische Färbung der entsprechenden Kationen annimmt [1,2]. Für die Analytik werden  $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$  (Phosphorsalz) und  $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Borax) verwendet. In Tabelle 1.1 sind die entsprechenden Farbuordnungen bei den jeweiligen experimentellen Bedingungen zu finden [1].

Beispiele:



Bedeutung: Vorproben in der Analytik, Anfärben von Gläsern und Email für Gebrauchsartikel, in der Technik und in der Kunst (z.B. Smalte).

Arbeitsvorschrift: Die Spitze eines Magnesiastäbchens wird in der Bunsenbrennerflamme zum Glühen erhitzt und heiß in Borax ( $\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) oder Phosphorsalz ( $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ ) eingetaucht. Das angeschmolzene Salz wird anschließend durch Erhitzen in eine klare Perle verwandelt. Nach dem Erkalten wird die Salzperle leicht angefeuchtet und damit die fein gepulverte Substanz mit den entsprechenden Metallionen berührt. Das anhaftende Material wird dann durch abermaliges Erhitzen in die Salzperle eingeschmolzen. Hierbei ist es für die zu erzielende Färbung oftmals entscheidend, in welcher Flammenzone man arbeitet, weil durch unterschiedliche Oxidationsstufen der Metallionen auch unterschiedliche Färbungen auftreten. Man arbeitet entweder in der Oxidationszone (oberhalb des inneren Flammenkegels) oder in der Reduktionszone (innerhalb des inneren Flammenkegels) der nichtleuchtenden Bunsenflamme. Eine sehr gute Reduktionswirkung kann auch in der Spitze einer

kleinen etwa 2-3 cm hohen leuchtenden Flamme erzielt werden. Um eine Oxidation während des Abkühlens zu vermeiden wird das Magnesiastäbchen zum Abkühlen in das Brennerrohr gehalten und nach ca. 10 s. schnell herausgenommen. Die zu erzielenden Farben können der Tabelle 1.1 entnommen werden. Es ist zu empfehlen, mit kleinen Substanzmengen zu beginnen, da bei einem Überschuß durch auftretende Oxidbildung (schwarz) die erwünschten Farben verdeckt werden können.

Tab. 1.1: Färbungen der Phosphorsalz- bzw. Boraxperle (nach [1])

| Farbe                | Oxidationsflamme   | Reduktionsflamme  |
|----------------------|--|---|
| farblos <sup>1</sup> | heiß: W, Ca, In, Nb<br>kalt: W, Fe, Ca, Ti, In, Nb, Mo<br>SiO <sub>2</sub>   | heiß: Ca, Mn, Co<br>kalt: Mn, Co<br>SiO <sub>2</sub>  |
| grau                 |  | Ag, Pb, Bi, Cd, Ni, Zn, Sn, Sb,<br>Co (bei starker Sättigung, Reduktion zum Metall); +Sn <sup>2+</sup> :In        |
| gelb                 | heiß: Ni, Fe, V, U, Co, Ti (auch schwach)<br>kalt: Fe (gelbbrot bei starker Sättigung)<br>U (gelbgrün)<br>V (gelb bis braun)<br>Mo (gelbgrün)  | heiß: Ti (nur schwach)  |
| braun                | heiß: Mo (gelbbraun bis gelb)<br>kalt: Ni (stark gesättigt)<br>V (stark gesättigt)<br>Fe (rotbraun bei starker Sättigung)<br>Mn (bei starker Sättigung)                                    | heiß: Mo, Nb, Pt (im Durch-Licht)<br>kalt: Nb, Pt (im Durch-Licht)  |
| rot                  | heiß: Sn in Gegenwart von Cu <sup>2+</sup><br>Ni (rubinrot bei starker Sättigung)<br>kalt: Sn (+ Cu <sup>2+</sup> )  | heiß: Nb bei Gegenwart von Fe<br>kalt: Cu (rotbraun)<br>Ti, Nb und W bei Gegenwart von Fe <sup>2+</sup> (blutrot) |
| grün                 | heiß: Cr (smaragdgrün), Ga (bei Zusatz von Co(NO <sub>2</sub> ), olivgrün bis blau), Cu (auch gelb)<br>kalt: Cr (smaragdgrün), Ga (bei Zusatz von Co(NO <sub>2</sub> ), olivgrün bis blau) | heiß: Fe (sehr schwach), Cr (smaragdgrün), U, V<br>kalt: Fe (sehr schwach), Cr (smaragdgrün), U, V, Mo            |
| blau                 | heiß: Co, Ga (blau bis olivgrün, s.o.)<br>kalt: Co, Cu, Ga (blau bis olivgrün, s.o.)   | heiß: Co, Nb<br>kalt: Co, W, Nb   |
| blau bis olivgrün    | heiß: Ga (bei Zugabe von Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )<br>kalt: Ga (bei Zugabe von Co(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )   |   |
| violett              | heiß: Mn (amethystfarben)<br>kalt: Mn (violett, stark gesättigt fast braun), Ni (Co-haltig)  | heiß: Nb<br>kalt: Nb, Ti (schwach, nur bei starker Sättigung)   |
| schwarz              |  | heiß: Pd (kolloidal)<br>kalt: Pd (kolloidal)  |
| trübe                |  | heiß: Pt (im auffallenden Licht)<br>kalt: Pt  |

<sup>1</sup>: Unter farblos sind nur diejenigen Elemente aufgenommen, die unter anderen Bedingungen der Perle eine Farbe erteilen. Alle nicht aufgeführten Elemente ergeben also keine gefärbten Perlen.

### 1.1.2 Thenardsblau und Rinmannsgrün

$\text{Al}(\text{OH})_3$  und Cobaltnitrat reagieren beim Glühen zu einem ternären Oxid  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Die Verbindung gehört zur Klasse der Spinelle. Wegen ihrer großen thermischen Stabilität und des intensiven blauen Farbtons ( $\text{Co}^{2+}$ ) dient sie als Porzellanfarbe (Zwiebelmuster).

Arbeitsvorschrift: 5 ml einer  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung werden mit ca. 0.5 ml  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung versetzt und durch Zutropfen von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und basisches Cobaltcarbonat gefällt. Der Niederschlag wird durch Zentrifugieren und Dekantieren von der Lösung getrennt und im Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird mit etwa der doppelten Menge an KCl verrieben und ca. 10 min auf einer Magnesiumrinne in der Gebläseflamme erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Magnesiumrinne in einem Reagenzglas mit Wasser ausgekocht.

$\text{ZnO}$  und Cobaltnitrat reagieren dagegen zu einem Mischkristall mit  $\text{ZnO}$ -Struktur und der Zusammensetzung  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x)\text{O}$ . Im Gitter besetzen  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen die Positionen der kleineren  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen. Wegen seiner Stabilität und Umweltverträglichkeit findet Rinmannsgrün Verwendung in der Farbenindustrie (Malerfarben).

Arbeitsvorschrift: Eine kleine Spatelspitze  $\text{ZnCO}_3$  wird mit der etwa doppelten Menge an KCl als Flußmittel gut gemischt. Die Mischung wird auf eine Magnesiumrinne gegeben und mit 2-3 Tropfen einer verdünnten  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung befeuchtet und ca. 5 min. mit dem Laborbrenner erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Magnesiumrinne wie oben mit Wasser ausgekocht.

Beide Reaktionen können auch als empfindlicher Nachweis für Aluminium bzw. Zink benutzt werden.

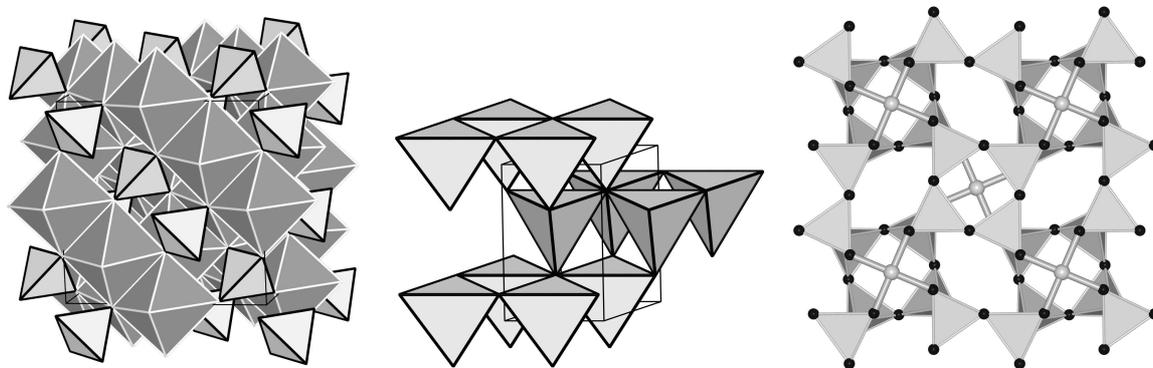
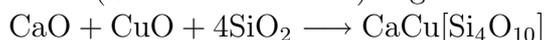


Abb. 1.1: Kristallstrukturen von Spinell ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ , links), Wurtzit ( $\text{ZnO}$ , mitte) und Ägyptischblau ( $\text{CaCu}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , rechts)

## 1.2 Präparationen in elektrischen Öfen\*

### 1.2.1 Ägyptischblau

Ägyptischblau ist ein als Mineral seltenes Schichtsilicat (Struktur s. Abb. 1.1 rechts), das seit antiken Zeiten als Farbpigment benutzt und synthetisch hergestellt wird. Es kann durch Glühen von  $\text{CaO}$  (Kalk),  $\text{SiO}_2$  (Quarz) und  $\text{CuO}$  (Kupfererz) erhalten werden, wenn ein Flußmittel (Glasbildner Borax) zugesetzt wird.



Arbeitsvorschrift: 0.168g CaO, 0.240g Cu, 0.732g SiO<sub>2</sub> und 0.12g wasserfreies Borax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) werden fein vermörsert, zu Tabletten gepresst und in einem unglasierten Tiegelschuh im elektrischen Ofen 20 h auf 1000°C erhitzt. Nach dem langsamen Abkühlen werden die Tabletten zerstoßen und in einem 100 ml Becherglas 10 min mit halbkonz. HCl gekocht, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und bei 110°C im Trockenschrank getrocknet.

## 1.2.2 Oxidpigmente

Durch thermische Zersetzung einfacher Verbindungen bei Luftzutritt können verschiedene Oxidpigmente erhalten werden.

Das Rotpigment Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entsteht beim Erhitzen des Minerals Eisenvitriol FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O auf ca. 700°C (ca. 9 h). Der Farbton ist abhängig von der Teilchengröße und kann durch entsprechende Prozessführung beeinflusst werden (s. a. Vorschriften in [2] und zum – Auffällen von Fe-Oxiden auf Glimmer – in [3]).

Das Schwarzpigment Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mineral: Hausmannit) wird gebildet, wenn Mangan(II)-acetat auf ca. 1000°C erhitzt wird. Die Farbe ist mit dem Vorliegen von Mn<sup>2+</sup> neben Mn<sup>3+</sup> im Kristallgitter (gemischtvalente Verbindung) zu erklären. Zwischen den ungleich geladenen Manganionen sind Elektronenübergänge möglich, was zu einer totalen Lichtabsorption führt.

## 1.2.3 Zirkonsilicat-Pigmente

Zirkonsilicat-Pigmente sind die wichtigsten neu entwickelten Keramik-Farbkörper [4]. Mit ihnen können die Grundfarben Blau, Gelb, Rot sowie sämtliche Zwischentöne abgedeckt werden. Dies ist vor allem deshalb bedeutsam, weil damit auch giftige bzw. umweltschädigende Pigmente (z.B. auf Blei- und Cadmiumbasis) ersetzt werden bzw. im Kristallgitter eingeschlossen werden können. Die Darstellung erfolgt durch mehrstündiges Glühen von Ausgangsmischungen, die als Hauptanteil stets ZrO<sub>2</sub> (Wirtsgitterbildner oder Hüllbildner) enthalten. Beispiele sind Zirkon-Vanadin-Blau, Zirkon-Praseodym-Gelb, Zirkon-Eisen-Rosa sowie rote Cadmiumsulfid/selenid-ZrSiO<sub>4</sub>-Einschlusßpigmente.

Arbeitsvorschriften: Die in Tabelle 1.2 angegebenen Reaktionsmischungen werden in einem Mörser fein verrieben und anschließend zu Tabletten gepresst. Diese werden in einem Keramikschißchen bei den angegebenen Bedingungen geblüht.

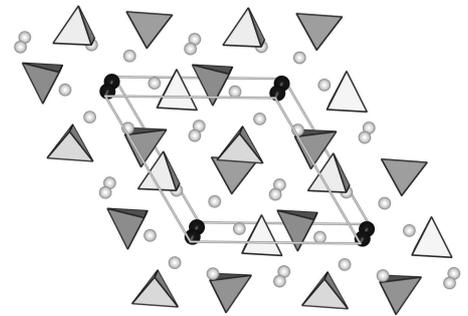
Tab. 1.2: Reaktionsmischungen und Glühbedingungen zur Darstellung ausgewählter Zirkonsilicatfarbkörper (nach [4])

| Pigment<br>Zirkon- | Reaktanden       |                  |  | Flußmittel<br>NaF | Glühbedingungen |          |
|--------------------|------------------|------------------|--|-------------------|-----------------|----------|
|                    | ZrO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | Farbträger                                   |                   | T [°C]          | Zeit [h] |
| Vanadium-Blau      | 620 mg           | 300 mg           | 51 mg NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>        | 31 mg             | 900             | 2        |
| Praseodym-Gelb     | 620 mg           | 300 mg           | 50 mg Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>        | 31 mg             | 1250            | 3        |
| Eisen-Rosa         | 450 mg           | 218 mg           | 220 mg FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O | 121 mg            | 900             | 2        |

## 1.3 Synthesen mit Ein/Überleiten von Gasen\*\*

### 1.3.1 Apatite

Hydroxidapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  ist die Grundsubstanz der Knochen. Allgemein bilden Apatite  $\text{M}_5(\text{EO}_4)_3\text{X}$  (M= zweiwertige Kationen, E=P, As, V; X=OH, F, Cl, Br) eine Stoffklasse mit vielfältigen Variationsmöglichkeiten. Einige sind als anorganische Pigmente in Gebrauch und dienen als stabile Farbgeber. So lassen sich in  $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  geringe Anteile des  $\text{P}^{\text{V}}$  durch  $\text{Mn}^{\text{V}}$  oder  $\text{Cr}^{\text{V}}$  ersetzen, was zu einer intensiven Blau- bzw. Grünfärbung führt. Zur Darstellung wird  $\text{SrCl}_2$  zusammen mit  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  unter Zugabe von geringen Mengen  $\text{MnO}_2$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1100^\circ\text{C}$  geglüht. Gleichzeitig wird in die Schmelze Wasserdampf eingeleitet.



Arbeitsvorschrift: zur Synthese eines dotierten Strontiumapatits  $\text{Sr}_5(\text{M}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4)_3\text{Cl}$  (M=Mn, Cr,  $x < 0.1$ ) (Demonstrationversuch). Handelsübliches, wasserhaltiges Strontiumchlorid  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  wird vor dem Ansatz bei  $500^\circ\text{C}$  im Rohofen durch Überleiten von Stickstoff entwässert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch möglichst rasch hergestellt und in einem Korundtiegel bei  $1000^\circ\text{C}$  aufgeschmolzen. Bei dieser Temperatur wird mit einem dünnen Korundrohr 1 h lang Wasserdampf in die Schmelze eingeleitet. Die Temperatur wird dann auf  $1200^\circ\text{C}$  erhöht und die Wasserdampfeinleitung eine Stunde fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in ca. 20 ml Wasser leicht erwärmt und das überschüssige  $\text{SrCl}_2$  herausgelöst. Der Rückstand wird mit Ethanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Ansatz: 10g  $\text{SrCl}_2$ , 20 mg  $\text{MnO}_2$ , 150 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$

### 1.3.2 Magnetit

Das Schwarzpigment  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) entsteht, wenn im geschlossenen Strömungsröhr über rotes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen von ca.  $700^\circ\text{C}$  ein Gemisch von CO und  $\text{CO}_2$  geleitet wird. Es findet u.a. als Magnetpigment (Magnetbänder) technische Anwendung. Wie beim  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Hausmannit) ist für die schwarze Farbe die gemischte Valenz des Übergangsmetalls verantwortlich.

## 1.4 Interferenzpigmente durch anodische Oxidation von Metalloberflächen

Durch Oxidation von Titan lassen sich infolge von Oxidbildung in unterschiedlicher Schichtdicke diverse Färbungen der Metalloberfläche erzielen (Tabelle 1.3), die auf Interferenzerscheinungen zurückzuführen sind [5].

Arbeitsvorschrift: Zur elektrolytischen Oxidation wird ein Streifen Titanblech mit Schmirgelpapier (Körnung 400-600) und anschließend mit Stahlwolle poliert und mit Seifenlauge gereinigt. Der trockene Metallstreifen wird dann, an einem Ende beginnend, mit sechs aufeinanderfolgenden ca. 1 cm breiten Klebestreifen vollständig abgeklebt und in ein Becherglas eingehängt, das mit 10%-iger Trinatriumphosphatlösung gefüllt ist. Die Elektrolytlösung soll dabei bis 1 cm über den obersten Klebestreifen reichen. Der Titanstreifen wird dann mit dem +-Pol eines Labornetzgerätes verbunden und somit

Tab. 1.3: Färbung von Titanoberflächen und Oxidschichtdicken nach Wärmebehandlung oder anodischer Oxidation [4]

| Farbe           | Gleichstrom [V] | T [°C] | Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ] | Farbe         | Gleichstrom [V] | T [°C] | Schichtdicke [ $\mu\text{m}$ ] |
|-----------------|-----------------|--------|--------------------------------|---------------|-----------------|--------|--------------------------------|
| Gelb            | 5               | 371    | 0.03                           | Hellgrau      | 55              | 510    | 0.095                          |
| Bronze          | 10              | 385    | 0.035                          | Purpur        | 60              | 523    | 0.11                           |
| Purpur          | 15              | 398    | 0.04                           | Grün          | 65              | 537    | 0.12                           |
| Violett-Blau    | 20              | 412    | 0.046                          | Gold-Rosenrot | 70              | 551    | 0.13                           |
| Purpur-Blau     | 25              | 425    | 0.053                          | Rot-Purpur    | 75              | 565    | 0.14                           |
| Hellblau        | 30              | 440    | 0.06                           | Bronze        | 80              | 579    | 0.15                           |
| Graublau        | 35              | 454    | 0.063                          | Gold-Purpur   | 85              | 593    | 0.16                           |
| Graublau (hell) | 40              | 468    | 0.066                          | Rosenrot      | 90              | 607    | 0.17                           |
| Grünblau        | 45              | 482    | 0.07                           | Dunkelgrün    | 95              | 621    | 0.18                           |
| Bronze (hell)   | 50              | 496    | 0.08                           | Grau          | 100             | 635    | 0.19                           |

als Anode geschaltet. Als Gegenelektrode kann ein weiterer Metallstreifen dienen, wobei darauf zu achten ist, daß sich die beiden Elektroden nicht berühren. Das Labornetzgerät wird nun auf die gewünschte Spannung eingestellt und eingeschaltet. Schon nach wenigen Sekunden zeigt sich auf dem Titanstreifen die entsprechende Färbung. Anschließend wird der oberste Klebestreifen entfernt, die Klebestelle mit Aceton gereinigt und die Oxidation mit einer um 5 V niedrigeren Spannung wiederholt. Es entstehen so der Reihe nach die gewünschten Färbungen. Bei entsprechendem Zuschnitt und Aufbringen der Klebestreifen sowie geeigneter Spannungswahl können die Metalloberflächen dekorativ gestaltet werden. Vorsicht bei Verwendung von Spannungen  $> 50$  V! Analog zur elektolytischen Oxidation kann die Oxidation auch durch eine Temperaturbehandlung an Luft erfolgen. Es werden dabei je nach Temperatur und der damit korrelierten Oxidschichtdicke die gleichen Farben erzielt (vergl. Tabelle 1.3).

# Teil 2

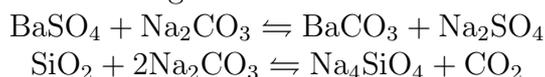
## Pigmente und Farbstoffe in der Analytik

### 2.1 Aufschlußverfahren

Anorganische Pigmente sind in der Regel in den üblichen anorganischen Lösungsmitteln (HCl, HNO<sub>3</sub>, Königswasser) unlöslich, müssen daher vor der Durchführung einer qualitativen oder quantitativen Analyse aufgeschlossen werden. Hierzu sind folgende Verfahren geeignet (s.a. [1]):

#### 2.1.1 Soda-Pottasche-Aufschluß

Mit dem Soda-Pottasche-Aufschluß (Carbonat-Schmelze, basischer Aufschluß) können Erdalkalimetallsulfate, Silicate und Oxide aufgeschlossen werden. Dabei werden lösliche Carbonate bzw. Oxometallate gebildet:



Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von BaSO<sub>4</sub>: In einem Porzellantiegel werden etwa 50 mg BaSO<sub>4</sub> mit der fünffachen Menge an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1:1, jeweils wasserfrei!) gemischt und auf einem Tondreieck über dem Bunsenbrenner bis zur Ausbildung eines klaren Schmelzflusses erhitzt (dauert etwa 2-3 Minuten, ist aber vom Brenner abhängig). Man nimmt zu diesem Zweck eine Mischung von Soda und Pottasche (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), weil sich so ein Eutektikum ausbildet, das deutlich niedriger schmilzt als die Reinkomponenten (Gefrierpunktserniedrigung). Durch die Verwendung eines großen Überschusses an Alkalicarbonat wird die Gleichgewichtsreaktion praktisch vollständig auf die Seite der Reaktionsprodukte verschoben.

Nach dem Abkühlen gibt man etwa 5 ml Wasser in den Porzellantiegel und kocht kurz auf. Dann wird der Inhalt des Tiegels in ein Zentrifugenglas überführt. Es wird vom Niederschlag, der das in der Schmelze gebildete BaCO<sub>3</sub> enthält, abzentrifugiert. Der Niederschlag wird zur Entfernung der Sulfationen mindestens zweimal in je 2 ml H<sub>2</sub>O aufgerührt, wieder zentrifugiert und das Washwasser jeweils verworfen. Der verbleibende Niederschlag wird mit Essigsäure aufgelöst und 1 Tr. der überstehenden klaren Lösung auf der Tüpfelplatte mit etwas Natriumacetat und 2-3 Tr. einer 0.2 %igen Lösung von Na-Rhodizonat in H<sub>2</sub>O versetzt. Bei Anwesenheit von Barium entsteht ein roter Niederschlag von Barium-Rhodizonat.

Falls kein Natriumrhodizonat zur Verfügung steht, hier eine weitere Möglichkeit, die erhaltene essigsäure Probelösung auf Barium zu untersuchen: Man gibt zur Probelösung etwas Natriumacetat und einige Tropfen einer gesättigten K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung. Mit Barium bildet sich ein feinkristalliner, gelber Niederschlag von Bariumchromat BaCrO<sub>4</sub>.

Reagens: Natriumacetat, 0.2 %-ige Lösung von Na-Rhodizonat in H<sub>2</sub>O oder gesättigte wäßrige K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Lösung

### 2.1.2 Saurer Aufschluß

Der saure Aufschluß mit KHSO<sub>4</sub> ist besonders zum Aufschluß von Titandioxid, aber auch zum Aufschluß anderer (hochgeglühter) Metalloxide, wie MgO, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geeignet. Dabei werden Sulfate gebildet:



Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von TiO<sub>2</sub>: Etwa 50 mg TiO<sub>2</sub> werden in einem Porzellantiegel mit der fünffachen Menge an KHSO<sub>4</sub> vermischt und auf einem Tondreieck über dem Bunsenbrenner (Abzug!) so lange erhitzt, bis ein klarer Schmelzfluß entstanden ist (der Vorgang dauert wenige Minuten und kann abgebrochen werden, sobald dicke, weiße SO<sub>3</sub>-Nebel aufsteigen). Nach dem Erkalten des Schmelzkuchens gibt man etwa 5 ml verdünnte Schwefelsäure in den Tiegel und kocht kurz auf. Der Tiegelinhalt wird in ein Zentrifugenglas überführt. Durch Zentrifugieren trennt man das Ungelöste von der schwefelsauren TiOSO<sub>4</sub>-Lösung. Wenige Tropfen des klaren Zentrifugats, das das gut wasserlösliche Titanylsulfat enthält, werden in einem kleinen Reagenzglas mit etwa 3%-iger H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung versetzt. Eine Gelb- oder Orangefärbung (die Intensität der Färbung hängt von der Menge des enthaltenen TiOSO<sub>4</sub> ab) zeigt das Vorliegen von Titan an: es bildet sich ein intensiv gefärbter Peroxo-Komplex der Zusammensetzung [Ti(O<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.

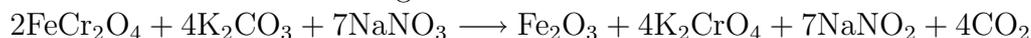
Reagens: verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3%-ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Etwa 50 mg Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden in einem Porzellantiegel mit der fünffachen Menge an KHSO<sub>4</sub> vermischt und auf einem Tondreieck über dem Bunsenbrenner (Abzug!) so lange erhitzt, bis ein klarer Schmelzfluß entstanden ist (etwa 5 Minuten, der Vorgang ist abgeschlossen, wenn dicke, weiße SO<sub>3</sub>-Nebel aufzusteigen beginnen). Nach dem Erkalten des Schmelzkuchens gibt man ca. 5 ml verdünnte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in den Tiegel und kocht kurz auf. Der Tiegelinhalt wird in ein Zentrifugenglas überführt und die Lösung von Eisen(III)sulfat durch Zentrifugieren von Ungelöstem getrennt. Wenige Tropfen des klaren, gelblichen Zentrifugats, das leichtlösliches Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> enthält, werden in einem kleinen Reagenzglas mit etwa  $\frac{1}{2}$  ml Diethylether überschichtet. Man gibt eine kleine Spatelspitze festes Ammoniumthiocyanat (NH<sub>4</sub>)SCN zu. In Anwesenheit von Eisen bildet sich der intensiv blutrote Komplex Fe(SCN)<sub>3</sub>, der sich durch Umschütteln in die Etherphase extrahieren läßt.

Reagens: verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Diethylether, (NH<sub>4</sub>)SCN

### 2.1.3 Oxidationsschmelze

Oxidierbare, schwerlösliche Verbindungen wie z.B. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> können durch die Oxidationsschmelze aufgeschlossen werden:

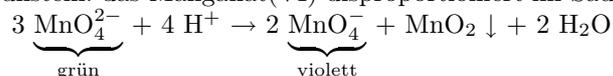


Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: In einem Porzellantiegel werden etwa 50 mg Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der fünffachen Menge an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> (1:1) vermischt und auf einem Tondreieck über dem Bunsenbrenner bis zur Bildung einer klaren Schmelze erhitzt, bis die Schmelze eine gelbe Färbung angenommen hat. Nach dem Erkalten des Schmelzkuchens gibt man etwa 5 ml verdünnte HNO<sub>3</sub> in den Tiegel und kocht kurz auf. Der Tiegelinhalt wird in ein Zentrifugenglas überführt. Durch Zentrifugieren trennt man die gelborange chromathaltige Lösung von ungelösten Rückständen. Zum Nachweis des gebildeten Chromats versetzt man die saure Probelösung auf der Tüpfelplatte mit einigen Tropfen einer wäßrigen Bleinitrat-Lösung. In Anwesenheit von Chrom, das durch die Oxidationsschmelze in Chromat umgewandelt wurde, fällt das gelbe Bleichromat PbCrO<sub>4</sub>.

Reagens: verd. HNO<sub>3</sub>, wäßrige Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lösung

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: In einem Porzellantiegel werden etwa 50 mg Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> mit der fünffachen Menge an Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/KNO<sub>3</sub> (1:1) vermischt und auf einem Tondreieck über dem Bunsenbrenner bis zur Bildung einer klaren Schmelze erhitzt. Der Vorgang kann als abgeschlossen betrachtet werden, wenn die Schmelze eine grüne Färbung angenommen hat. Nach dem Erkalten

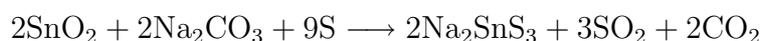
des Schmelzkuchens gibt man ca. 5 ml Wasser in den Tiegel und kocht kurz auf. Man überführt den Tiegelinhalt in ein Zentrifugenglas und trennt Ungelöstes durch Zentrifugieren von der grünen Lösung, die Manganat(VI),  $\text{MnO}_4^{2-}$ , enthält. Säuert man einen Teil dieser Lösung mit Essigsäure an, zeigt sich eine Violettfärbung, die von Permanganat,  $\text{MnO}_4^-$ , herrührt und eine bräunliche Trübung durch ausfallenden Braunstein: das Manganat(VI) disproportioniert im Sauren.



Reagens: Essigsäure

### 2.1.4 Freiburger Aufschluß

Schwerlösliche Oxide der Thiosalzbildner (As, Sb, Sn) lassen sich durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von  $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Schwefel}$  (3:3:1) in eine lösliche Form überführen:



Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von  $\text{SnO}_2$ : Etwa 50 mg  $\text{SnO}_2$  werden mit der sechsfachen Menge eines 3:3:1-Gemisches aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei!),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Schwefelpulver vermischt und in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geschmolzen (Abzug!). Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen im Tiegel mit verdünnter  $\text{HCl}$  kurz aufgekocht (Vorsicht:  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung! Abzug!). Der Inhalt des Tiegels wird in ein Zentrifugenglas überführt, zentrifugiert und die klare Lösung in ein 100-ml-Becherglas gegeben. Zu dieser Lösung gibt man einige Zinkgranalien und so viel halbkonzentrierte  $\text{HCl}$ , daß das Becherglas etwa zur Hälfte gefüllt ist. Der sich bildende Wasserstoff ( $\text{Zn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2 + 2 \text{Cl}^-$ ) reduziert das zunächst vorliegende  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  zu  $\text{Sn}^{\text{II}}$ . Dieses zeigt eine sehr charakteristische Fluoreszenz („Leuchtprobe“):

Man füllt ein großes Reagenzglas mit kaltem (!) Wasser und taucht es in das Becherglas mit der Probelösung, sodaß das Reagenzglas außen benetzt wird. Nun führt man es langsam von der Seite an eine nicht leuchtende Brennerflamme heran. Ist Zinn anwesend, sieht man an der Reagenzglaswand eine dunkelblaue Fluoreszenz. Man führt am besten zur Sicherheit auch eine Blindprobe und eine Vergleichsprobe durch!

Reagens: Zinkgranalien, halbkonz.  $\text{HCl}$ , verd.  $\text{HCl}$

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ : Etwa 50 mg  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  werden mit der sechsfachen Menge eines 3:3:1-Gemisches aus  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (wasserfrei!),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Schwefelpulver vermischt und in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geschmolzen (Abzug!). Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen mit wenig Wasser aufgelöst und in ein Zentrifugenglas überführt. Von nicht Gelöstem wird abzentrifugiert. Es entsteht in den meisten Fällen eine fast schwarz gefärbte, aber klare Lösung von kolloidem  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Diese kolloide Lösung säuert man mit verdünnter  $\text{HCl}$  an (Vorsicht:  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwicklung! Abzug!), wobei das Kolloid zerstört wird und sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag von  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  bildet.

Reagens: verd.  $\text{HCl}$

### 2.1.5 Analyse von Alltags-Pigmenten

In vielen handelsüblichen Farben sind Pigmente vorhanden, die sich nach den oben aufgeführten Methoden analysieren lassen. So ist in den meisten Rot- und Brauntönen Eisenoxid als Pigment vorhanden. Grün kann (muß aber nicht) Chromoxid enthalten, Schwarz Eisen- oder Manganoxide. Viele Farben sind allerdings aus organischen Stoffen (Azofarben o. ä.) zusammengesetzt, so zum Beispiel die meisten handelsüblichen Wasserfarben, die sich schlecht für Analysenzwecke eignen. Prima zu Analysenzwecken geeignet sind entweder Pigmentpulver (z.B. Fa. Schmincke) oder Pastellkreiden. Diese kann man einfach mörsern und wie oben beschrieben einsetzen. In Tabelle 2.1 ist eine Liste von Pigmenten und Pastellkreiden der Firma Schmincke zusammengestellt, die sich für analytische Zwecke eignen:

Tab. 2.1: Pigmente und Pastellkreiden (Fa. Schmincke)

| Farbe   | Herstellerbezeichnung   | enthaltene Pigmente                | Aufschlußverfahren       |
|---|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| Reine Künstler-Pigmente, Sorte 18 (100 ml Gläser)     |                         |                                    |                          |
| weiß  | Titanweiß 18 103        | Titandioxid                        | saurer Aufschluß         |
| weiß  | Zinkweiß 18 105         | Zinkoxid                           | saurer Aufschluß         |
| weiß  | Blanc fixe 10 106       | Bariumsulfat                       | Soda-Pottasche-Aufschluß |
| gelb  | Vanadiumgelb 18 220     | Bismutvanadat                      | Kochen mit Königswasser  |
| gelb  | Kadmiumgelb 18 227      | Cadmium-/Zinksulfid                | Kochen mit Königswasser  |
| gelborange  | Indischgelb 18 240      | Nickelkomplex                      | Kochen mit Königswasser  |
| gelborange  | Kadmiumgelb 18 229      | Cadmiumsulfoselenid                | Kochen mit Königswasser  |
| rot   | Kadmiumrot 18360        | Cadmiumsulfoselenid                | Kochen mit Königswasser  |
| violett   | Kobaltviolett 18 482    | Cobaltphosphat                     | saurer Aufschluß         |
| violett   | Manganviolett 18 483    | Manganammoniumphosphat             | Oxidationsschmelze       |
| blau  | Kobaltblau 18 494       | Cobaltzinksilicat                  | Soda-Pottasche-Aufschluß |
| blau  | Kobaltblau 18 489       | Cobaltaluminiumoxid                | Kochen mit konz. HCl     |
| grün  | Chromoxidgrün 18 507    | Chromoxidhydrat                    | saurer Aufschluß         |
| grün  | Kobaltgrün 18 509       | Cobaltzinkoxid                     | Kochen mit konz. HCl     |
| braun   | Englischrot 18 649      | Eisenoxid                          | saurer Aufschluß         |
| braun   | Pompejanischrot 18 645  | Eisenoxid                          | saurer Aufschluß         |
| schwarz   | Eisenoxidschwarz 18 727 | Eisenoxid                          | saurer Aufschluß         |
| feinste, extraweiche Künstler-Pastellfarben, Sorte 17 |                         |                                    |                          |
| weiß  | 001 D                   | Titandioxid                        | saurer Aufschluß         |
| braun   | 017 B                   | Eisenoxide                         | saurer Aufschluß         |
| braun   | 019 B                   | Eisenoxide                         | saurer Aufschluß         |
| grün  | 029 B                   | Eisenoxide, Chromoxid              | saurer Aufschluß         |
| grün  | 085 O                   | Eisenoxide, Chromoxid, Titandioxid | saurer Aufschluß         |
| grün  | 084 D                   | Chromoxid                          | saurer Aufschluß         |
| schwarz   | 098 D                   | Eisenoxide                         | saurer Aufschluß         |

Für einige der Schwermetallionen (Zn, Cd, Bi, V, ...) sind hier keine Nachweisreaktionen angegeben, sie lassen sich aber in Lehrbüchern der analytischen Chemie [1] nachschlagen und mit etwas Phantasie auf die spezielle Anwendung in den vorliegenden Versuchen abändern.

## 2.2 Tüpfelkolorimetrie

Die Tüpfelanalyse ist eine mikroanalytische Methode, die mit sehr geringen Probenmengen qualitative und zumindest halbquantitative Aussagen ermöglicht. Das am weitesten verbreitete Tüpfelverfahren ist die pH-Wertbestimmung mit Indikatorpapier: die Farbänderung des Indikators zeigt die  $H^+$ -Ionenkonzentration an, die durch Vergleich mit einer Farbskala quantitativ bestimmt werden kann.

Das Prinzip der Tüpfelanalyse besteht darin, daß man einen Tropfen eines geeigneten Reagens mit einem Tropfen der Probelösung auf einem geeigneten Träger (Filterpapier, Tüpfelplatte) zur Reaktion bringt und das entstandene Reaktionsprodukt beurteilt (Farbänderung, Niederschlagsbildung). Im speziellen Fall kann das Reagens auch bereits auf dem Filterpapier fixiert sein. Der visuelle Vergleich der Farbtintensität des Tüpfelflecks eines Tropfens der unbekanntes Probelösung mit derjenigen von Standardwerten unterschiedlicher, bekannter Konzentration erlaubt dann die Bestimmung der Konzentration der unbekanntes Probelösung.

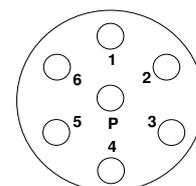
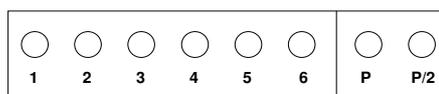
Diese sehr einfache Analysenmethode ist die Grundlage für eine große Anzahl von

Teststäbchen, Indikatorpapiere und Prüfröhrchen, die in den letzten Jahrzehnten für chemische, analytische, aber auch medizinische Zwecke entwickelt wurden.

In diesem Versuch wird das Indikatorpapier selbst hergestellt. Das hat den Vorteil, daß man den Bestimmungsbereich je nach den Erfordernissen der Analyse innerhalb weiter Grenzen selbst wählen kann, je nach dem, welche Konzentrationen für die Herstellung der Vergleichsskala gewählt werden. Ist das gefärbte Reaktionsprodukt farbstabil, kann man sich einmal eine Standard-Vergleichsskala herstellen und diese auch für spätere Bestimmungen verwenden.

Die Herstellung der Vergleichsskalen erfolgt immer nach demselben Verfahren:

Auf einem Filterpapierstreifen von ca. 100 mm Länge und 20 mm Breite werden nebeneinander jeweils ein Tropfen (ca. 5  $\mu\text{l}$ ) einer Standard-Verdünnungsreihe des zu bestimmenden Ions aufgetragen.



Die Auftragsstellen sind gekennzeichnet, für die Kennzeichnung kann man sich eine einfache Schablone aus Pappe herstellen. Wichtig: NICHT mit Kugelschreiber markieren, am besten Bleistift verwenden! Manche der Lösungen sind auf Ethanolbasis und Kugel- oder Filzschreiber lösen sich darin auf. Der Platz, an dem später die Probe (einmal unverdünnt und einmal 1:1 mit Wasser verdünnt) aufgetragen werden soll, wird ebenfalls markiert und freigelassen (siehe Abbildung). Nach dem Auftragen eines Tropfens der Standardlösungen wird immer mit dem Fön getrocknet, damit die Tropfen fixiert bleiben. Nach dem Trocknen sind die Papiere längere Zeit haltbar. Anstelle eines Filterpapierstreifens können selbstverständlich auch Rundfilter verwendet werden. Papierstreifen haben den Vorteil, daß man den Teil, auf dem die Probesubstanz aufgetragen wird, hinterher mit der Schere abschneiden und direkt mit den Vergleichslösungen durch Danebenhalten vergleichen kann.

Zur Bestimmung des Gehaltes einer unbekannt Probe wird von dieser ein Tropfen (ca. 5  $\mu\text{l}$ ) auf die freie Stelle des Papiers aufgetragen und mit dem Fön getrocknet. Bei der Behandlung des Papiers mit der Reagenzlösung tritt nun bei allen Markierungen gleichzeitig eine Farbänderung auf. Die Farbänderung der Probe wird mit denen der Vergleichslösungen verglichen und so der Gehalt der Probelösung ermittelt. Die Verwendung der unverdünnten Probelösung neben der 1:1 mit Wasser verdünnten Probelösung (P und P/2 in der Abbildung) erlaubt einen genaueren Vergleich.

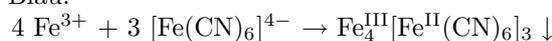
Diese Bestimmungsmethode kann für fast alle Nachweisreaktionen, bei denen ein Farbwechsel erfolgt, angewendet werden - der Phantasie sind hier keine Grenzen gesetzt. Man kann dieses Verfahren selbstverständlich auch für Entfärbungsreaktionen nutzen. Hat man keine Vorstellung, in welcher Größenordnung der Gehalt der Probelösung liegt, stellt man sich erst einen „grobe“ Teststreifen (z.B. von 1 bis 10 mg/ml) her und ermittelt so die ungefähre Konzentration. Vergleich mit einer feiner unterteilten Meßreihe (z.B. von 1.0 bis 2.0 mg/ml) liefert dann exaktere Werte.

### 2.2.1 Eisenbestimmung

Arbeitsvorschrift für die tüpfelkolorimetrische Bestimmung des Eisengehalts einer Pigmentprobe: Aus einer Eisen-Standardlösung mit einem Gehalt von 1 mg/ml wird folgende Verdünnungsreihe angesetzt:

| Lösung-Nr. | ml Fe-Standard | ml H <sub>2</sub> O               | Gehalt in $\mu\text{g}$ |
|------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 1          | 1              | ad 10                             | 100                     |
| 2          | 2              | -                                 | 200                     |
| 3          | 3              | -                                 | 300                     |
| 4          | 4              | -                                 | 400                     |
| 5          | 5              | -                                 | 500                     |
| 6          | 6              | -                                 | 600                     |
| 7          | Probelsg.      | unverdünnt                        |                         |
| 8          | Probelsg.      | 1:1 mit H <sub>2</sub> O verdünnt |                         |

Aus diesen Vergleichslösungen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Teststreifen hergestellt, der längere Zeit haltbar ist. Zur Bestimmung des Eisengehalts einer unbekannt Probe (die man aus einem Pigment nach den in Versuch 1 beschriebenen Aufschlußverfahren erhalten kann) wird dann ein Tropfen auf die markierten Stellen aufgebracht und getrocknet. Dann wird das Papier in eine Lösung von  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  in  $\text{H}_2\text{O}$  getaucht. Die Konzentration der  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung ist relativ unwichtig - es ist lediglich ein Überschuß gegenüber der Eisenmenge auf dem Teststreifen nötig. Das in den Vergleichslösungen und der Probe enthaltene  $\text{Fe}^{3+}$  reagiert mit dem Hexacyanoferrat(II) zu tiefdunkelblauem Berliner Blau:



Der Niederschlag von Berliner Blau wird nur von Alkalihydroxid-Lösungen angegriffen, ist also luftstabil. Es ist möglich, sich eine Langzeit-Vergleichsskala (siehe oben) herzustellen.

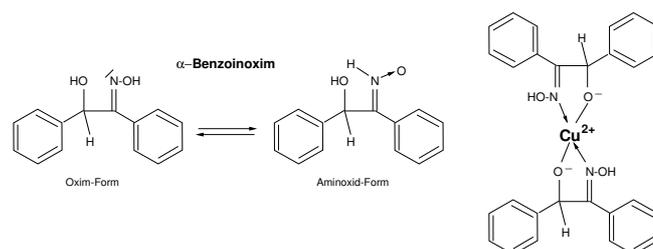
Reagens:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung

## 2.2.2 Kupferbestimmung

Arbeitsvorschrift für die tüpfelkolorimetrische Bestimmung des Kupfergehalts einer Pigmentprobe: Aus einer Kupfer-Standardlösung mit einem Gehalt von 1 mg/ml wird folgende Verdünnungsreihe angesetzt:

| Lösung-Nr. | ml Cu-Standard | ml H <sub>2</sub> O               | Gehalt in $\mu\text{g}$ |
|------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 1          | 1              | ad 10                             | 100                     |
| 2          | 2              | -                                 | 200                     |
| 3          | 3              | -                                 | 300                     |
| 4          | 4              | -                                 | 400                     |
| 5          | 5              | -                                 | 500                     |
| 6          | 6              | -                                 | 600                     |
| 7          | Probelsg.      | unverdünnt                        |                         |
| 8          | Probelsg.      | 1:1 mit H <sub>2</sub> O verdünnt |                         |

Aus diesen Vergleichslösungen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Teststreifen hergestellt, der längere Zeit haltbar ist. Zur Bestimmung des Kupfergehalts einer unbekannt Probe (die man aus einem Pigment nach den in Versuch 1 beschriebenen Aufschlußverfahren erhalten kann) wird dann ein Tropfen auf die markierten Stellen aufgebracht und getrocknet. Dann wird das Papier zuerst in konzentriertem Ammoniak gebadet, kurz an der Luft getrocknet und dann in eine Lösung von 1 g  $\alpha$ -Benzoinoxim in 25 ml Ethanol getaucht. Kupfer bildet mit  $\alpha$ -Benzoinoxim auch in geringen Mengen einen dunkelgrünen Komplex:



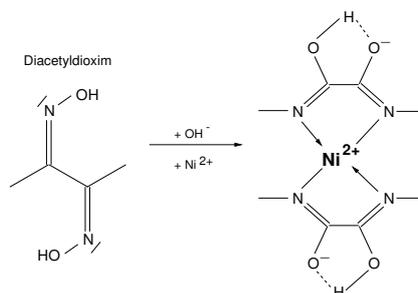
Reagens: konz.  $\text{NH}_3$ , Lösung von 1 g  $\alpha$ -Benzoinoxim in 25 ml Ethanol

### 2.2.3 Nickelbestimmung

Arbeitsvorschrift für die tüpfelkolorimetrische Bestimmung des Nickelgehalts einer Pigmentprobe: Aus einer Nickel-Standardlösung mit einem Gehalt von 1 mg/ml wird folgende Verdünnungsreihe angesetzt:

| Lösung-Nr. | ml Ni-Standard | ml H <sub>2</sub> O               | Gehalt in $\mu\text{g}$ |
|------------|----------------|-----------------------------------|-------------------------|
| 1          | 1              | ad 10                             | 100                     |
| 2          | 2              | -                                 | 200                     |
| 3          | 3              | -                                 | 300                     |
| 4          | 4              | -                                 | 400                     |
| 5          | 5              | -                                 | 500                     |
| 6          | 6              | -                                 | 600                     |
| 7          | Probelsg.      | unverdünnt                        |                         |
| 8          | Probelsg.      | 1:1 mit H <sub>2</sub> O verdünnt |                         |

Aus diesen Vergleichslösungen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Teststreifen hergestellt, der längere Zeit haltbar ist. Zur Bestimmung des Nickelgehalts einer unbekannt Probe (die man aus einem Pigment nach den in Versuch 1 beschriebenen Aufschlußverfahren erhalten kann) wird dann ein Tropfen auf die markierten Stellen aufgebracht und getrocknet. Dann wird das Papier zuerst in konzentriertem Ammoniak gebadet, kurz an der Luft getrocknet und dann in eine Lösung von Diacetyldioxim (1%-ig in Ethanol) getaucht. Nickel ergibt mit Diacetyldioxim einen intensiv rosaroten Niederschlag. Nickeldiacetyldioxim ist an der Luft lange Zeit haltbar, sodaß man sich hier eine Langzeit-Vergleichsskala (siehe oben) herstellen kann.



Eine andere Möglichkeit besteht in der Imprägnierung des Teststreifens, auf dem die Probesubstanz bereits aufgetragen wurde, statt mit einer Diacetyldioxim-Lösung mit einer Natriumsulfid-Lösung. Es fällt das schwarze Nickelsulfid. Dieser Nachweis ist für größere Nickelmengen besser geeignet, während der Nachweis mit Diacetyldioxim für geringste Mengen Nickel geeignet ist.

Reagens: konz. NH<sub>3</sub>, Lösung von 0.5 g Diacetyldioxim in 50 ml Ethanol bzw. Lösung von Na<sub>2</sub>S in Wasser

## 2.3 Chromatographische Trennverfahren

Unter „Chromatographie“ [6–8] versteht man physikalische Verfahren zur Stofftrennung, bei denen das Gemisch zwischen zwei Hilfsphasen verteilt wird, von denen die eine ruht (stationäre Phase) und die andere sich bewegt (mobile Phase). Anwendbar ist sie auf alle Stoffe, die sich unzersetzt lösen oder verdampfen lassen. Die stationäre Phase kann fest oder flüssig sein, die mobile Phase flüssig oder gasförmig. Hieraus ergeben sich die drei Trennverfahren „Gaschromatographie“, „Adsorptionschromatographie“ und „Verteilungschromatographie“. Je nach der Arbeitstechnik unterscheiden man „Säulenchromatographie“, „Dünnschichtchromatographie“ und „Papierchromatographie“. Die allgemeinen physikalischen Grundlagen der drei letztgenannten Arbeitstechniken sind gleich. Ein wesentlicher Nachteil der Säulenchromatographie besteht

aber darin, daß die getrennten Substanzen erst nach Elution oder Zerlegung der Säule zugänglich sind. Die Dünnschichtchromatographie gestattet es, unter Verwendung der gleichen Materialien für die stationäre Phase auf einer nur etwa 250  $\mu\text{m}$  dicken Schicht Substanzen zu trennen und nachzuweisen, wobei gleichzeitig die Erfassungsgrenze in den  $\mu\text{g}$ - bis  $\text{ng}$ -Bereich vordringt und der Arbeitsaufwand beträchtlich verkürzt wird. Diese Vorteile sowie größere Trennschärfe führen dazu, daß die Dünnschichtchromatographie sehr oft der ähnlich empfindlichen Papierchromatographie vorgezogen wird. Die Dünnschichtchromatographie ist insbesondere dazu geeignet, farbige Stoffe, wie Tinten, Kugelschreiberpasten, Lebensmittelfarbstoffe oder gefärbte Gewürzkomponenten voneinander zu trennen.

Standardmethodik der Dünnschichtchromatographie (DC): Für die DC sind u.a. Kieselgel (5-25  $\mu\text{m}$  Korngröße) mit oder ohne Gipszusatz,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Cellulose, Ionenaustauscher, Polyamid und SEPHADEX-Gel als Trennmaterialien verwendbar. Diese stationären Phasen werden nach Vorschrift der Hersteller mit Lösungsmittel angeteigt und mittels Streichgerät gleichmäßig auf saubere und fettfreie Glasplatten (10x20x0.5 cm bzw. 20x20x0.5 cm) aufgetragen. Nach dem Lufttrocknen werden sie im Trockenschrank bei definierten Bedingungen thermisch nachbehandelt („aktiviert“) und nach dem Abkühlen im Exsikkator aufbewahrt. Heute werden der Einfachheit halber meist Fertigfolien mit Aluminium oder Cellulose als Träger verwendet, die zur besseren Erkennung der getrennten Substanzen mit einem Zusatz eines Fluoreszenz-Indikators versehen sind. Die zu trennende Probesubstanz wird in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einer Auftragspipette (etwa 1  $\mu\text{l}$ ) in Punkten von  $\approx 5$  mm  $\varnothing$  auf der Startlinie aufgetragen, wobei der Abstand zum Plattenrand und zwischen den Punkten etwa 10 mm betragen sollte. Das Entwickeln des Chromatogramms geschieht in einem hochformatigen Glastrog mit Deckel, in dem das Laufmittel etwa 5 mm hoch steht, so daß die Auftragspunkte nicht in die Lösung eintauchen. Die chromatographische Trennung wird in der Regel unterbrochen, wenn die Laufmittelfront durch Kapillarkwirkung etwa  $\frac{3}{4}$  der Plattenhöhe von der Startlinie aus gestiegen ist. Nach Markierung dieser Begrenzungslinie am Plattenrand wird die Platte unter dem Abzug getrocknet. Farblose Substanzen werden durch Besprühen der Platte mit geeigneten farbgebenden Reagenzien, Erwärmen oder durch Betrachten unter der UV-Lampe sichtbar gemacht. Als Charakteristika für eine Substanz gelten bei definierten Trägermaterialien und Laufmitteln die sog. „Rf-Werte“ (= relate to front), die durch den Quotienten

$$\text{Rf} = \frac{\text{von der Komponente zurückgelegter Weg}}{\text{vom Laufmittel zurückgelegter Weg}}$$

definiert wird. Da die Rf-Werte jedoch außer von den o.g. Faktoren auch von nicht eindeutig zu charakterisierenden Plattenkonstanten abhängig sind, empfiehlt es sich, auf der gleichen Platte Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Halbquantitative Aussagen über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in der Probelösung sind durch Vergleich der Fleckengrößen beim Mitlaufenlassen von Vergleichslösungen bekannter Konzentration begrenzt möglich.

### 2.3.1 Trennung der Carotinoide in Paprika-Gewürzpulver

Arbeitsvorschrift: Paprika-Gewürzpulver enthält eine Reihe von Carotinoiden, die mit Aceton extrahierbar und auf DC-Folie Kieselgel F mit Ethanol/Wasser (4:1) als Laufmittel trennbar sind. Verfälschungen des Gewürzes (z.B. bei Verblässen durch zu langes Lagern) durch Zusatz von Farbstoffen (Safranin) können durch Vergleichschromatographie identifiziert werden.

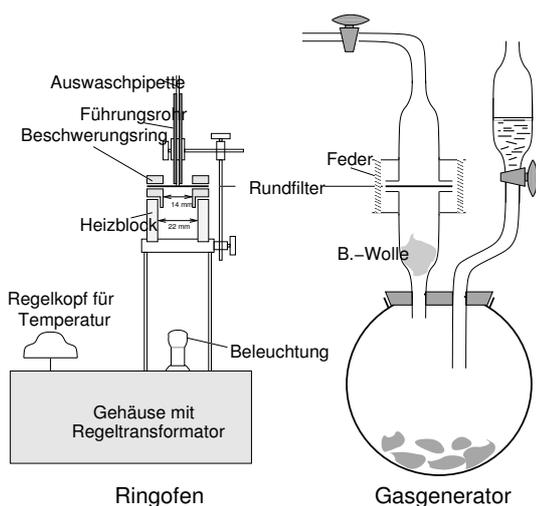




## 2.4 Trennung von Cu, Fe und Ni mittels Ringofen-Methode

Die Ringofen-Methode [10–14] ist eine spezielle Form der Tüpfelanalyse auf Filterpapier, bei der die nachzuweisenden oder zu bestimmenden Substanzen in Form scharf ausgeprägter Ringe an der heißen Innenkante (etwa 120 °C) eines zentrisch durchbohrten Metallblocks konzentriert werden. Dabei ergibt sich in den meisten Fällen eine Anreicherung. Trennungen werden nach dem Prinzip von Fällung und Filtration unter Verwendung des klassischen Trennungsganges von Fresenius [1] durchgeführt. Als Nachweisreaktionen können alle Reaktionen verwendet werden, die auf Filterpapier möglich sind. Das hier beschriebene Verfahren ist eine ausgesprochene Methode der Mikroanalyse und wurde ursprünglich zur Durchführung von Trennungen in einem Tropfen bei der Untersuchung von Kunstgegenständen konzipiert.

**Geräte:** Die in der Ringofen-Methode verwendeten Geräte und Hilfsmittel sind in der Abbildung unten wiedergegeben. Der Ringofen kann bei der Fa. ROFA, Wien bezogen werden.



Ein solcher Ringofen kann aber auch mit einfachen Mitteln und zu günstigem Preis selbst hergestellt werden (s. Bauanleitung in Anlage A). Als Heizkörper dienen dabei zwei Stabheizelemente eines handelsüblichen LötKolbens, z.B. des LötKolbens ERSA TIP 16 W. Zur Leistungsregelung wird ein handelsüblicher einfacher Lichtdimmer verwendet. Als Halterung der Ringofen-Platte dient ein Hartgewebestab Typ 2088 mit 10 mm Durchmesser. Die Waschpipettenführung wird aus einem Al-Rundstab mit 10 mm Durchmesser hergestellt. Zur genauen Beobachtung des Waschvorganges ist es sehr vorteilhaft, unterhalb der Heizplatte mit etwa 5 cm Abstand eine Niedervolt-Glühbirne zu montieren, die über ein Stecker-Netzteil entsprechender Leistung betrieben wird. Die Fixierung der Birne erfolgt über eine geeignete Fassung, die auf einem Magnetplättchen befestigt ist. Die gesamte Apparatur kann dann an einem üblichen Laborstativ befestigt werden.

**Arbeitsvorschrift:** 1  $\mu\text{l}$  einer salzsauren Probelösung, die die o.g. Ionen enthält, wird mittels einer selbstfüllenden Kapillarpipette auf die vorher mit Bleistift markierte Mitte eines Rundfilters mit 5.5 cm Durchmesser aufgetragen und das Papier in feuchtem Zustand mit  $\text{H}_2\text{S}$  etwa 1 min. geräuchert. Nach dieser Zeit wird der Tüpfelfleck mit Ethanol befeuchtet und nochmals etwa 1 min. mit  $\text{H}_2\text{S}$  behandelt. Das Filterpapier (Schleicher-Schüll 589<sup>2</sup> oder Macherey-Nagel 2260, 5.5 cm  $\varnothing$ ) wird nun auf dem Ringofen zentriert und der Tüpfelfleck mit 5 Waschpipettenfüllungen à 20  $\mu\text{l}$  0.05 N HCl langsam ausgewaschen. Der feuchte Fleck soll dabei bis zum inneren Rand des Ringofens, jedoch nicht darüber hinaus reichen. Nach beendeter Elution wird das Filterpapier mit dem Fön getrocknet, die das Cu als Sulfid enthaltende Mitte mit der Schere oder einem Stanzeisen herausgelöst und der verbleibende Papierring in mehrerer Sektoren geteilt. Mit ihnen werden die klassischen Nachweisreaktionen auf Fe (z.B. Berliner Blau) und Ni (z.B. NiDADO) durchgeführt. Das herausgelöste Filterpapierscheibchen wird in eine Glashalterung gelegt, mit 1 Tr. Ethanol befeuchtet und wechselweise so lange über Bromwasser und konz. Ammoniak geräuchert, bis die schwarzbraune Farbe des Kupfersulfids verschwunden ist. Nun wird das Filterscheibchen auf ein neues Rundfilter gelegt, auf dem Ringofen zentriert und das Cu mit 0.05 N HCl aus dem Scheibchen in den Ring des untergelegten Filterpapieres gewaschen (10 mal 20  $\mu\text{l}$  HCl-Lösung). Nach dem Trocknen wird das Filter in Sektoren zerschnitten und Cu (z.B. als Amminkomplex) nachgewiesen.

## 2.5 Runge-Bilder

Die Geschichte der Chromatographie beginnt im Jahre 1855 mit einer Publikation von Friedlieb Ferdinand Runge [15] über den Bildungstrieb der Stoffe. Runge beschreibt darin die Bildung farbiger Bilder auf Filterpapier durch Reaktion von Metallionen mit geeigneten Fällungsmitteln. Obwohl diese Musterbilder zweifellos als Fällungschromatogramme zu bezeichnen sind, kann von einer bewußten methodischen Entwicklung der Chromatographie im wissenschaftlich-analytischen Sinne keine Rede sein: Runge nützt nicht die erkannte Möglichkeit, Stoffgemische auf Papier zu trennen, sondern sucht nach Wegen, seine Bilder farbenreich und ästhetischer zu gestalten. Im Jahre 1861 berichtet dann Christian Friedrich Schönbein aus Basel Über einige durch Haarröhrchenanziehung des Papiere hervorgebrachte Trennwirkungen; sein Schüler Goppelsröder führt diese Versuche fort. Beide verwenden das Prinzip der Frontalanalyse. Ein echter methodischer Fortschritt zur Stofftrennung auf Papier wird aber erst in den vierziger Jahren durch R. E. Liesegang (1943) in Frankfurt und Conden, Gordon und Martin (1944) in England mit der Entwicklung der Verteilungspapierchromatographie erzielt. Die Anfänge der Säulenchromatographie gehen auf den russischen Botaniker Michael Tswett zurück, der erstmals Chlorophyll-Farbstoffe in einer Glassäule auf Kohlehydrat trennt (1906). Seine Arbeiten werden jedoch wenig beachtet. Erst 1931 greifen Kuhn, Winterstein und Lederer die Methode wieder auf und bauten sie zur leistungsfähigen Säulenchromatographie aus. In den fünfziger Jahren kommt dann die Dünnschichtchromatographie als Methode für den Halbmikro- bis Mikrobereich hinzu.

**Arbeitsvorschrift:** Herstellung eines Runge-Bildes [16]: Als Filterpapiere sind die Chromatographiepapiere Macherey-Nagel MN 260, Schleicher-Schüll SS 2040BGL, SS 2043BMGL oder SS 598G von etwa 15 mal 15 cm, aber auch das für quantitative Zwecke gedachte Schwarzband-Filter geeignet. Ein Schwarzband-Filter (SS 589/1) von 125 mm Ø wird auf einen mit Nylondraht kreuzweise bespannten Holzrahmen gelegt und vom Mittelpunkt des Papiere her tropfenweise mit einer Imprägnierlösung beschickt, bis der Durchmesser des Flecks etwa 10 cm beträgt. Nach dem Zwischentrocknen wird auf den gleichen Startpunkt die Entwicklerlösung tropfenweise aufgetragen, bis diese etwa 0.5 cm vor dem Rand des ersten Flecks steht. Während der jeweiligen Laufzeit darf das Papier nicht trocken werden!

- Bild 1: Imprägnierung:  $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$ -Lösung (1:10 in  $\text{H}_2\text{O}$ ), Zwischentrocknen und anschließend Auftrag von 5 Tropfen  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ -Lösung (1:8 in  $\text{H}_2\text{O}$ ). Entwicklung:  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung (1:32 in  $\text{H}_2\text{O}$ )
- Bild 2: Imprägnierung: 1 Teil  $\text{MnSO}_4$ -Lösung (1:8 in  $\text{H}_2\text{O}$ ) und 1 ml  $\text{CuSO}_4$ -Lösung (1:8 in  $\text{H}_2\text{O}$ ) gemischt. Entwicklung: 5

Die Runge-Bilder können in ihrer Gestalt variiert werden. So kann man z.B. statt eines Imprägnierungsflecks deren vier, jeweils an den Eckpunkten eines Quadrats auftragen und die Entwickler-Lösung vom Schnittpunkt der beiden Diagonalen her laufen lassen. Oder man kann die Laufstrecke der Lösungen durch Anbringen von Schlitzen im Filterpapier unterbrechen.

# Literaturverzeichnis

- [1] G. Jander, E. Blasius. Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie (S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1995).
- [2] M. Stahl, B. Flintjer, H. J. Bader. *Chemkon* **1997**, *4*, 181.
- [3] W. Ostertag. *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1994**, *42*, 849.
- [4] P. Kleinschmit. *ChIUZ* **1986**, *20*, 182.
- [5] E. Gaul. *J. Chem. Ed.* **1993**, *70*, 176.
- [6] G. Hesse. Chromatographisches Praktikum (Akadem. Verlagsgesellschaft, 1968).
- [7] E. Stahl. Dünnschichtchromatographie (Springer-Verlag, 1967).
- [8] G. Schwedt. Chromatographische Trennmethode (Thieme-Verlag, 1979).
- [9] H. Schweppe. Handbuch der Naturfarbstoffe (Nikol Verlagsgesellschaft Hamburg, 1993).
- [10] H. Weisz. Microanalysis by the Ring Oven Technique (Pergamon Press 2nd Ed., 1970).
- [11] W. Köhler, H. Weisz. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* **1984**, *9*, 147.
- [12] H. Weisz. *Analyst* **1976**, *101*, 152.
- [13] H. Weisz. *Anal. Chim. Acta* **1987**, *202*, 25.
- [14] W. Köhler, H. Weisz. *Berliner Beiträge zur Archäometrie* **1984**, *9*, 147.
- [15] F. F. Runge. Bildungstrieb der Stoffe (Selbstverlag Oranienburg, 1855).
- [16] G. H. und H. H. Bussemas. Bilder, die sich selber malen (DuMont-Verlag Köln, 1985).