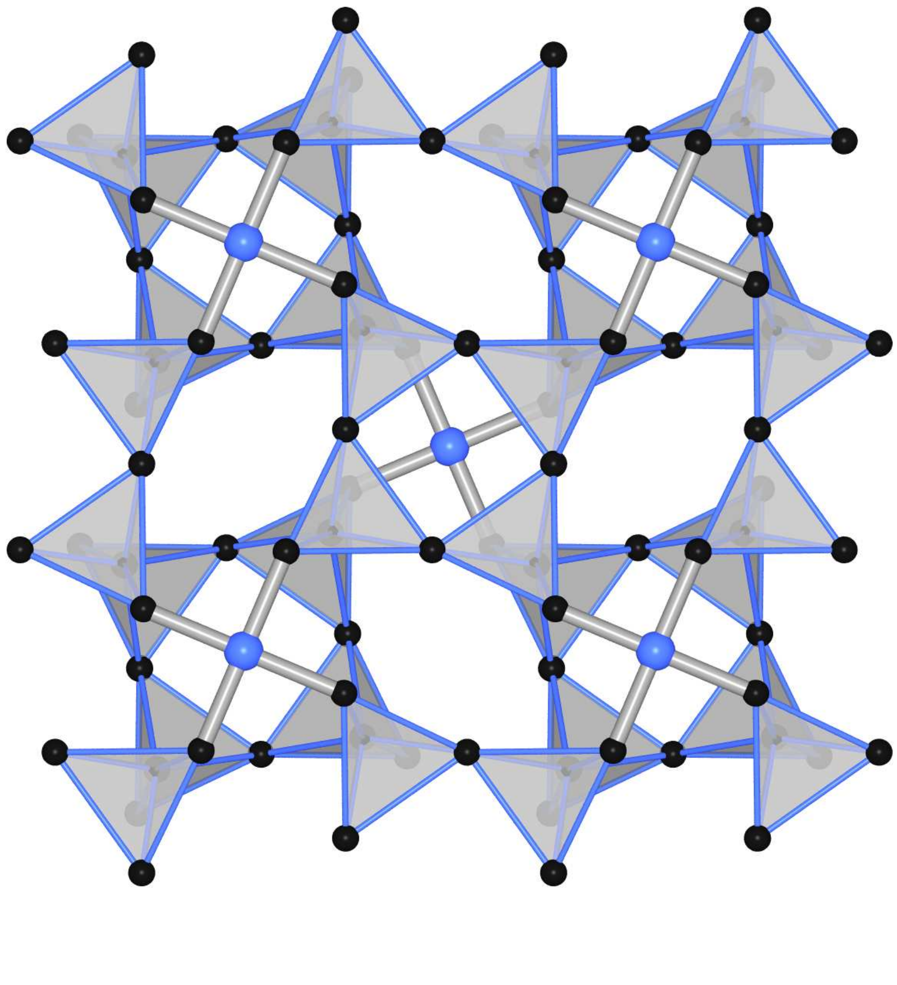
– Praktikum –

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

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 $NaNH_4HPO_4$ (Phosphorsalz) und $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$ (Borax) verwendet. In Tabelle 1.1 sind die entsprechenden Farbzuordnungen bei den jeweiligen experimentellen Bedingungen zu finden [1].
Beispiele:

$$\underbrace{NaNH_4HPO_4}_{\text{Phosphorsalz}} \longrightarrow NaPO_3 + NH_3 + H_2O$$

$$2NaPO_3 + CoSO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,\underbrace{Co(PO_3)_2}_{\text{blau}}$$

$$\underbrace{Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O}_{\text{Borax}} + CoSO_4 \longrightarrow 2NaBO_2 + \underbrace{Co(BO_2)_2}_{\text{blau}} + SO_3 + 10H_2O$$

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 ($Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8H_2O$) oder Phosphorsalz ($NaNH_4HPO_4$) 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[1]	heiß: W, Ca, In, Nb kalt: W, Fe, Ca, Ti, In, Nb, Mo SiO_2	heiß: Ca, Mn, Co kalt: Mn, Co SiO_2
grau		Ag, Pb, Bi, Cd, Ni, Zn, Sn, Sb, Co (bei starker Sättigung, Reduktion zum Metall); $+Sn^{2+}$:In
gelb	heiß: Ni, Fe, V, U, Co, Ti (auch schwach) kalt: Fe (gelbrot bei starker Sättigung) U (gelbgrün) V (gelb bis braun) Mo (gelbgrün)	heiß: Ti (nur schwach)
braun	heiß: Mo (gelbbraun bis gelb) kalt: Ni (stark gesättigt) V (stark gesättigt) Fe (rotbraun bei starker Sättigung) Mn (bei starker Sättigung)	heiß: Mo, Nb, Pt (im Durch-Licht) kalt: Nb, Pt (im Durch-Licht)
rot	heiß: Sn in Gegenwart von Cu^{2+} Ni (rubinrot bei starker Sättigung) kalt: Sn (+ Cu^{2+})	heiß: Nb bei Gegenwart von Fe kalt: Cu (rotbraun) Ti, Nb und W bei Gegenwart von Fe^{2+} (blutrot)
grün	heiß: Cr (smaragdgrün), Ga (bei Zusatz von $Co(NO_2)$, olivgrün bis blau), Cu (auch gelb) kalt: Cr (smaragdgrün), Ga (bei Zusatz von $Co(NO_2)$, olivgrün bis blau)	heiß: Fe (sehr schwach), Cr (smaragdgrün), U, V kalt: Fe (sehr schwach), Cr (smaragdgrün), U, V, Mo
blau	heiß: Co, Ga (blau bis olivgrün, s.o.) kalt: Co, Cu, Ga (blau bis olivgrün, s.o.)	heiß: Co, Nb kalt: Co, W, Nb
blau bis olivgrün	heiß: Ga (bei Zugabe von $Co(NO_2)_2$) kalt: Ga (bei Zugabe von $Co(NO_2)_2$)	
violett	heiß: Mn (amethystfarben) kalt: Mn (violett, stark gesättigt fast braun), Ni (Co-haltig)	heiß: Nb kalt: Nb, Ti (schwach, nur bei starker Sättigung)
schwarz		heiß: Pd (kolloidal) kalt: Pd (kolloidal)
trübe		heiß: Pt (im auffallenden Licht) kalt: Pt

[1]: 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

$Al(OH)_3$ und Cobaltnitrat reagieren beim Glühen zu einem ternären Oxid $CoAl_2O_4$. Die Verbindung gehört zur Klasse der Spinelle. Wegen ihrer großen thermischen Stabilität und des intensiven blauen Farbtons (Co^{2+}) dient sie als Porzellanfarbe (Zwiebelmuster).

Arbeitsvorschrift: 5 ml einer $Al_2(SO_4)_3$-Lösung werden mit ca 0.5 ml $Co(NO_3)_2$-Lösung versetzt und durch Zutropfen von Na_2CO_3-Lösung $Al(OH)_3$ 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 Magnesiarinne in der Gebläseflamme erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Magnesiarinne in einem Reagenzglas mit Wasser ausgekocht.

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

Arbeitsvorschrift: Eine kleine Spatelspitze $ZnCO_3$ wird mit der etwa doppelten Menge an KCl als Flußmittel gut gemischt. Die Mischung wird auf eine Magnesiarinne gegeben und mit 2-3 Tropfen eine verdünnten $Co(NO_3)_2$-Lösung befeuchtet und ca. 5 min. mit dem Laborbrenner erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Magnesiarinne wie oben mit Wasser ausgekocht.

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

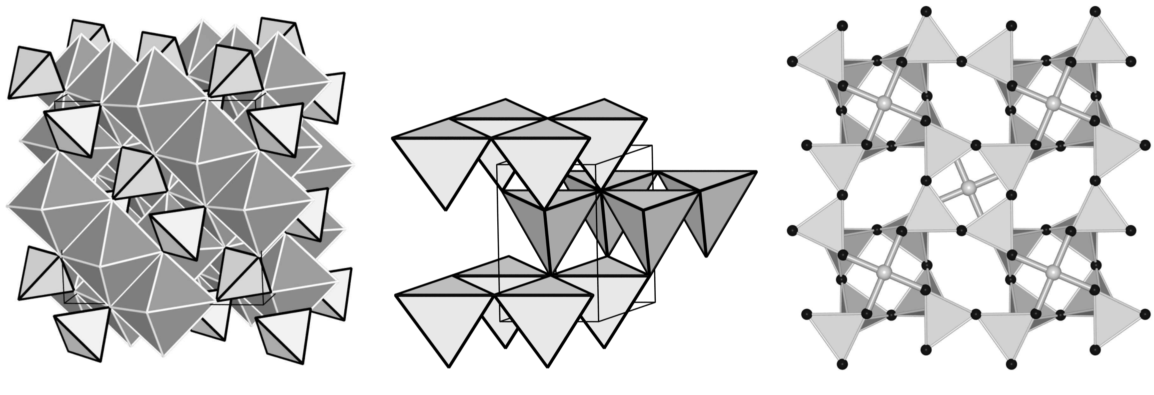


Abb. 1.1: Kristallstrukturen von Spinell (AB_2O_4, links), Wurtzit (ZnO, mitte) und Ägyptischblau ($CaCu[Si_4O_{10}]$, rechts)

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 CaO (Kalk), SiO_2 (Quarz) und CuO (Kupfererz) erhalten werden, wenn ein Flußmittel (Glasbildner Borax) zugesetzt wird.

$$CaO + CuO + 4SiO_2 \longrightarrow CaCu[Si_4O_{10}]$$

Arbeitsvorschrift: 0.168g CaO, 0.240g Cu, 0.732g SiO_2 und 0.12g wasserfreies Borax ($Na_2B_4O_7$) 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_2O_3 entsteht beim Erhitzen des Minerals Eisenvitriol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 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_3O_4 (Mineral: Hausmannit) wird gebildet, wenn Mangan(II)-acetat auf ca. 1000°C erhitzt wird. Die Farbe ist mit dem Vorliegen von Mn^{2+} neben Mn^{3+} 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_2 (Wirtsgitter-Bildner oder Hüllenbildner) enthalten. Beispiele sind Zirkon-Vanadin-Blau, Zirkon-Praseodym-Gelb, Zirkon-Eisen-Rosa sowie rote Cadmiumsulfid/selenid-$ZrSiO_4$-Einschlußpigmente.

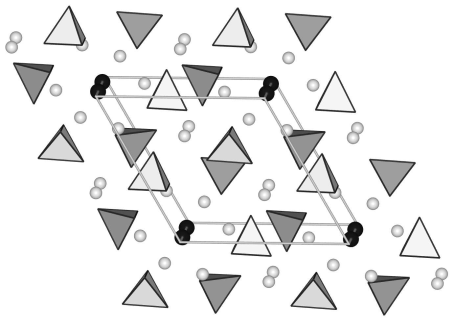
Arbeitsvorschriften: Die in Tabelle 1.2 angegeben Reaktionsmischungen werden in einem Mörser fein verrieben und anschließend zu Tabletten gepresst. Diese werden in einem Keramikschiffchen bei den angegebenen Bedingungen geglüht.

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

Pigment	Reaktanden			Flußmittel	Glühbedingungen	
Zirkon-	ZrO_2	SiO_2	Farbträger	NaF	T [°C]	Zeit [h]
Vanadium-Blau	620 mg	300 mg	51 mg NH_4VO_3	31 mg	900	2
Praseodym-Gelb	620 mg	300 mg	50 mg Pr_6O_{11}	31 mg	1250	3
Eisen-Rosa	450 mg	218 mg	220 mg $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	121 mg	900	2

1.3 Synthesen mit Ein/Überleiten von Gasen**

1.3.1 Apatite



Hydroxidapatit $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ist die Grundsubstanz der Knochen. Allgemein bilden Apatite $M_5(EO_4)_3X$ (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 $Sr_5(PO_4)_3Cl$ geringe Anteile des P^V durch Mn^V oder Cr^V ersetzen, was zu einer intensiven Blau- bzw. Grünfärbung führt. Zur Darstellung wird $SrCl_2$ zusammen mit P_4O_{10} unter Zugabe von geringen Mengen MnO_2 oder Cr_2O_3 bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1100°C geglüht. Gleichzeitig wird in die Schmelze Wasserdampf eingeleitet.

Arbeitsvorschrift: zur Synthese eines dotierten Strontiumapatits $Sr_5(M_xP_{1-x}O_4)_3Cl$ (M=Mn, Cr, x<0.1) (Demonstrationversuch). Handelsübliches, wasserhaltiges Strontiumchlorid $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ wird vor dem Ansatz bei 500°C im Rohrofen durch Überleiten von Stickstoff entwässert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch möglichst rasch hergestellt und in einem Korundtiegel bei 1000 °C aufgeschmolzen. Bei dieser Temperatur wird mit einem dünnen Korundrohr 1 h lang Wasserdampf in die Schmelze eingeleitet. Die Temperatur wird dann auf 1200 °C erhöht und die Wasserdampfeinleitung eine Stunde fortgesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in ca. 20 ml Wasser leicht erwärmt und das überschüssige $SrCl_2$ herausgelöst. Der Rückstand wird mit Ethanol und Wasser gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

Ansatz: 10g $SrCl_2$, 20 mg MnO_2, 150 mg P_2O_5

1.3.2 Magnetit

Das Schwarzpigment Fe_3O_4 (Magnetit) entsteht, wenn im geschlossenen Strömungsrohr über rotes Fe_2O_3 bei Temperaturen von ca. 700°C ein Gemisch von CO und CO_2 geleitet wird. Es findet u.a. als Magnetpigment (Magnetbänder) technische Anwendung. Wie beim Mn_3O_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 Elektolytlösung 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 [μm]	Farbe	Gleichstrom [V]	T [°C]	Schichtdicke [μm]
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_3, 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:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \leftrightharpoons BaCO_3 + Na_2SO_4$$
$$SiO_2 + 2Na_2CO_3 \leftrightharpoons Na_4SiO_4 + CO_2$$

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von $BaSO_4$: In einem Porzellantiegel werden etwa 50 mg $BaSO_4$ mit der fünffachen Menge an Na_2CO_3/K_2CO_3 (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_2CO_3 und K_2CO_3), 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 $BaCO_3$ enthält, abzentrifugiert. Der Niederschlag wird zur Entfernung der Sulfat-Ionen mindestens zweimal in je 2 ml H_2O aufgerührt, wieder zentrifugiert und das Waschwasser 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_2O versetzt. Bei Anwesenheit von Barium entsteht ein roter Niederschlag von Barium-Rhodizonat.

Falls kein Natriumrhodizonat zur Verfügung steht, hier eine weitere Möglichkeit, die erhaltene essigsaure Probelösung auf Barium zu untersuchen: Man gibt zur Probelösung etwas Natriumacetat und einige Tropfen einer gesättigten K_2CrO_4-Lösung. Mit Barium bildet sich ein feinkristalliner, gelber Niederschlag von Bariumchromat $BaCrO_4$.

Reagens: Natriumacetat, 0.2 %-ige Lösung von Na-Rhodizonat in H_2O oder gesättigte wäßrige K_2CrO_4-Lösung

2.1.2 Saurer Aufschluß

Der saure Aufschluß mit $KHSO_4$ ist besonders zum Aufschluß von Titandioxid, aber auch zum Aufschluß anderer (hochgeglühter) Metalloxide, wie MgO, CaO, Al_2O_3, Cr_2O_3 oder Fe_2O_3 geeignet. Dabei werden Sulfate gebildet:

$$TiO_2 + 2KHSO_4 \longrightarrow TiO(SO_4) + K_2SO_4 + H_2O$$

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von TiO_2: Etwa 50 mg TiO_2 werden in einem Porzellantiegel mit der fünffachen Menge an $KHSO_4$ 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_3-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 $TiOSO_4$-Lösung. Wenige Tropfen des klaren Zentrifugats, das das gut wasserlösliche Titanylsulfat enthält, werden in einem kleinen Reagenzglas mit etwas 3%-iger H_2O_2-Lösung versetzt. Eine Gelb- oder Orangefärbung (die Intensität der Färbung hängt von der Menge des enthaltenen $TiOSO_4$ ab) zeigt das Vorliegen von Titan an: es bildet sich ein intensiv gefärbter Peroxo-Komplex der Zusammensetzung $[Ti(O_2)(H_2O)_4]^{2+}$.
Reagens: verd. H_2SO_4, 3%-ige H_2O_2-Lösung

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Fe_2O_3: Etwa 50 mg Fe_2O_3 werden in einem Porzellantiegel mit der fünffachen Menge an $KHSO_4$ 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_3-Nebel aufzusteigen beginnen). Nach dem Erkalten des Schmelzkuchens gibt man ca. 5 ml verdünnte H_2SO_4 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 $Fe_2(SO_4)_3$ enthält, werden in einem kleinen Reagenzglas mit etwa $\frac{1}{2}$ ml Diethylether überschichtet. Man gibt eine kleine Spatelspitze festes Ammoniumthiocyanat $(NH_4)SCN$ zu. In Anwesenheit von Eisen bildet sich der intensiv blutrote Komplex $Fe(SCN)_3$, der sich durch Umschütteln in die Etherphase extrahieren läßt.
Reagens: verd. H_2SO_4, Diethylether, $(NH_4)SCN$

2.1.3 Oxidationsschmelze

Oxidierbare, schwerlösliche Verbindungen wie z.B. Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$ und Mn_3O_4 können durch die Oxidationsschmelze aufgeschlossen werden:

$$2FeCr_2O_4 + 4K_2CO_3 + 7NaNO_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4K_2CrO_4 + 7NaNO_2 + 4CO_2$$

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Cr_2O_3: In einem Porzellantiegel werden etwa 50 mg Cr_2O_3 mit der fünffachen Menge an Na_2CO_3/KNO_3 (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_3 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 $PbCrO_4$.
Reagens: verd. HNO_3, wäßrige $Pb(NO_3)_2$-Lösung

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Mn_3O_4: In einem Porzellantiegel werden etwa 50 mg Mn_3O_4 mit der fünffachen Menge an Na_2CO_3/KNO_3 (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), MnO_4^{2-}, enthält. Säuert man einen Teil dieser Lösung mit Essigsäure an, zeigt sich eine Violettfärbung, die von Permanganat, MnO_4^-, herrührt und eine bräunliche Trübung durch ausfallenden Braunstein: das Manganat(VI) disproportioniert im Sauren.

$$3\ \underbrace{MnO_4^{2-}}_{\text{grün}} + 4\ H^+ \rightarrow 2\ \underbrace{MnO_4^-}_{\text{violett}} + MnO_2 \downarrow + 2\ H_2O$$

Reagens: Essigsäure

2.1.4 Freiberger Aufschluß

Schwerlösliche Oxide der Thiosalzbildner (As, Sb, Sn) lassen sich durch Schmelzen mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von Na_2CO_3/K_2CO_3/Schwefel (3:3:1) in eine lösliche Form überführen:

$$2SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 9S \longrightarrow 2Na_2SnS_3 + 3SO_2 + 2CO_2$$

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von SnO_2: Etwa 50 mg SnO_2 werden mit der sechsfachen Menge eines 3:3:1-Gemisches aus Na_2CO_3 (wasserfrei!), K_2CO_3 und Schwefelpulver vermischt und in einem Porzellantiegel über dem Bunsenbrenner geschmolzen (Abzug!). Nach dem Erkalten wird der Schmelzkuchen im Tiegel mit verdünnter HCl kurz aufgekocht (Vorsicht: H_2S-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 HCl, daß das Becherglas etwa zur Hälfte gefüllt ist. Der sich bildende Wasserstoff ($Zn + 2\ HCl \rightarrow Zn^{2+} + H_2 + 2\ Cl^-$) reduziert das zunächst vorliegende Sn^{IV} zu Sn^{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. HCl, verd. HCl

Arbeitsvorschrift für den Aufschluß von Sb_2S_3: Etwa 50 mg Sb_2S_3 werden mit der sechsfachen Menge eines 3:3:1-Gemisches aus Na_2CO_3 (wasserfrei!), K_2CO_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 eine Zentrifugenglas überführt. Von nicht Gelöstem wird abzentifugiert. Es entsteht in den meisten Fällen eine fast schwarz gefärbte, aber klare Lösung von kolloidem Sb_2S_3. Diese kolloide Lösung säuert man mit verdünnter HCl an (Vorsicht: H_2S-Entwicklung! Abzug!), wobei das Kolloid zerstört wird und sich ein orangeroter, voluminöser Niederschlag von Sb_2S_3 bildet.

Reagens: verd. 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 Farbintensität des Tüpfelflecks eines Tropfens der unbekannten Probelösung mit derjenigen von Standartwerten unterschiedlicher, bekannter Konzentration erlaubt dann die Bestimmung der Konzentration der unbekannten Probelösung.

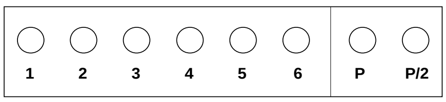
Diese sehr einfache Analysenmethode ist die Grundlage für eine große Anzahl von

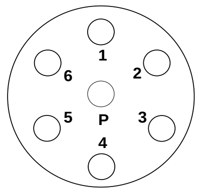
Teststäbchen, Indikatorpapiere und Prüfröhrchen, die in den letzten Jahrzehnten für chemische, analytische, aber auch medizinische Zwecke entwickelt wurden.

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 μl) 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 Rundfiler 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 unbekannten Probe wird von dieser ein Tropfen (ca. 5 μl) 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 „groben“ 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_2O	Gehalt in μg
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_2O verdünnt	

Aus diesen Vergleichslösungen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Teststreifen hergestellt, der längere Zeit haltbar ist. Zur Bestimmung des Eisengehalts einer unbekannten 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 $K_4[Fe(CN)_6]$ in H_2O getaucht. Die Konzentration der $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung ist relativ unwichtig - es ist lediglich ein Überschuß gegenüber der Eisenmenge auf dem Teststreifen nötig. Das in den Vergleichslösungen und der Probe enthaltene Fe^{3+} reagiert mit dem Hexacyanoferrat(II) zu tiefdunkelblauem Berliner Blau:

$$4\ Fe^{3+} + 3\ [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3 \downarrow$$

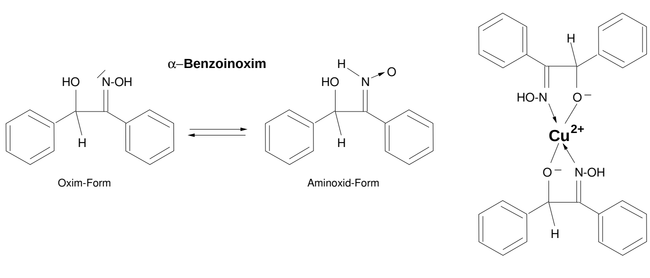
Der Niederschlag von Berliner Blau wird nur von Alkalihydroxid-Lösungen angegriffen, ist also luftstabil. Es ist möglich, sich eine Langzeit-Vergleichsskala (siehe oben) herzustellen.
Reagens: $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung

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_2O	Gehalt in μg
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_2O verdünnt	

Aus diesen Vergleichslösungen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Teststreifen hergestellt, der längere Zeit haltbar ist. Zur Bestimmung des Kupfergehalts einer unbekannten 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 α-Benzoinoxim in 25 ml Ethanol getaucht. Kupfer bildet mit α-Benzoinoxim auch in geringen Mengen einen dunkelgrünen Komplex:



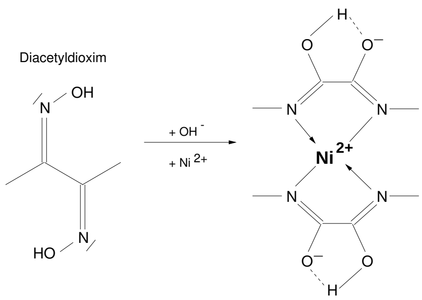
Reagens: konz. NH_3, Lösung von 1 g α-Benzoinoxim in 25 ml Ethanol

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_2O	Gehalt in μg
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_2O verdünnt	

Aus diesen Vergleichslösungen wird nach dem oben beschriebenen Verfahren ein Teststreifen hergestellt, der längere Zeit haltbar ist. Zur Bestimmung des Nickelgehalts einer unbekannten 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_3, Lösung von 0.5 g Diacetyldioxim in 50 ml Ethanol bzw. Lösung von Na_2S 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 μm dicken Schicht Substanzen zu trennen und nachzuweisen, wobei gleichzeitig die Erfassungsgrenze in den μg- bis 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 μm Korngröße) mit oder ohne Gipszusatz, Al_2O_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 μl) in Punkten von ¡ 5 mm ∅ 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 Kapillarwirkung 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

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

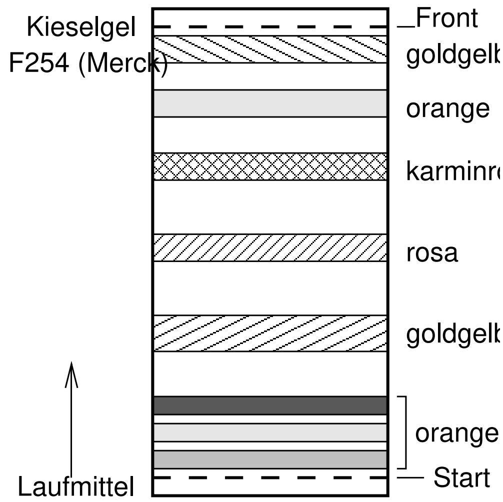
definiert wird. Da die Rf-Werte jedoch außer von den o.g. Faktoren auch von nicht eindeutig zu charakterisierenden Plattenkonstanten abhängig sind, empfiehlt es sich, auf der gleichen Platte Vergleichssubstanzen mitlaufen zu lassen. Halbquantitative Aussagen über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten 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

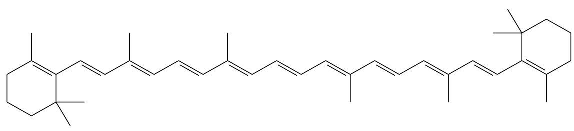
<u>Arbeitsvorschrift:</u> Paprika-Gewürzpulver enthält eine Reihe von Carotinoiden, die mit Aceton extrahierbar und auf DC-Folie Kieselgel F mit Ethanol/Wasser (4:1) als Laufmittel trennbar sind. Verfälschungen des Gewürzes (z.B. bei Verblassen durch zu langes Lagern) durch Zusatz von Farbstoffen (Safranin)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

Je eine große Spatelspitze der zu untersuchenden Gewürzpulver und der Vergleichssubstanzen werden in Rollrandgläsern oder EPPENDORF-Gefäßen mit 1 ml Aceton gut geschüttelt. Von diesen Lösungen werden mit einer Kapillarpipette (Schmelzpunktsröhrchen) jeweils etwa 1 μl auf eine Fertigfolie (8x10 cm) aufgetragen. Der entstehende Fleck soll nicht mehr als 5 mm ∅ haben. Die Auftragspunkte sollen jeweils vom seitlichen und unteren Rand, sowie untereinander etwa 10 mm entfernt sein. Hilfslinien dürfen nicht gezogen werden, da diese das korrekte Laufen des Chromatogramms stören. In ein Chromatographieglas entsprechender Größe mit Deckel (Einweckglas) wird das Laufmittel (90 ml Benzin 90-100 + 10 ml 2-Propanol) so hoch eingefüllt, daß der Boden des Gefäßes etwa 5 mm hoch bedeckt ist. In dieses Glas wird die zuvor präparierte Folie so eingestellt, daß sie die seitlichen Wände des Gefäßes nicht berührt und nur oben angelehnt ist. Die Chromatographie ist beendet, wenn das Laufmittel etwa $\frac{3}{4}$ der Plattenhöhe erreicht hat (ca. 20 Min.).

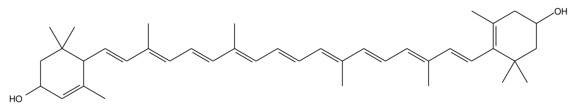
Auswertung: Nach Entnahme der Folie wird am seitlichen Rand die Höhe der Laufmittelfront markiert, die Folie unter dem Abzug kurz getrocknet und dann am Tageslicht bzw. unter der UV-Lampe beurteilt. Nebenstehende Abbildung zeigt schematisch die Lage der getrennten Komponenten und deren Farbe. Die Identifikation der Carotinoide ist mit einfachen Mitteln kaum durchführbar. Beim Vorhandensein eines hochauflösenden Spektrometers können diese jedoch mit den angegebenen Absorptionsmaxima identifiziert werden. Dazu werden die jeweiligen Zonen des Chromatogramms abgeschabt und mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert. Am einfachsten ist die Identifizierung der enthaltenen Substanzen durch Vergleich der Rf-Werte von Probe- und Vergleichssubstanzen.



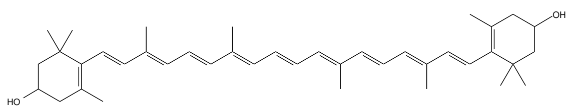
Farbstoff	Wellenlänge [nm]
β-Carotin	521, 489, 452
Zeaxanthin	519, 483, 452
Lutein	508, 475, 445
Capsanthin	542, 503
Capsorubin	541, 503, 468



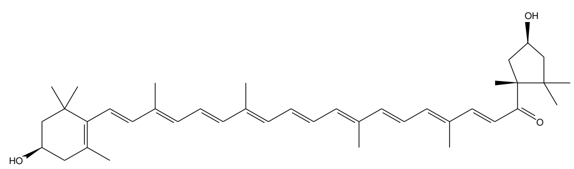
β-Carotin



Lutein



Zeaxanthin



Capsanthin

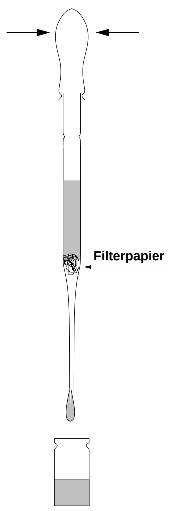
Abb. 2.1: Organische Farbstoffe in Paprikapulver

2.3.2 Untersuchung des Farbüberzugs von Schokolinsen

Arbeitsvorschrift: In je einem 10 ml-Rollrandglas werden je 1 „Smarties“ oder „M&Ms“ unter schiedlicher Farbe mit je 1 ml eines Gemisches aus Ethanol und H_2O (1:1) übergossen. Durch Umschwenken löst man den größten Teil der Farbschicht ab, was recht schnell geht. NICHT die gesamte Schokolinse auflösen! Man filtriert die Lösungen gegebenenfalls durch eine Pipette ab, in die man ein kleines

Kügelchen Filterpapier eingebracht hat (siehe Abbildung). Von jeder dieser Lösungen und eventuellen Vergleichslösungen der unten angeführten Farbstoffe werden mit Schmelzpunktsröhrchen oder ähnlichen Kapillarpipetten jeweils viermal nacheinander (zwischentrocknen!) etwa 1 μl auf eine Fertigfolie (8x10 cm) Merck 5577 (Cellulose) aufgetragen. Der entstehende Fleck sollte möglichst klein sein und darf nicht mehr als 5 mm $\varnothing$ haben. Die Auftragspunkte sollen jeweils vom seitlichen und unteren Rand sowie untereinander etwa 10 mm entfernt sein. Hilfslinien dürfen NICHT gezogen werden, da diese das korrekte Laufen des Chromatogramms stören.

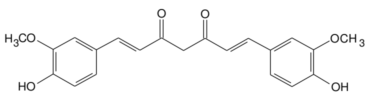
In ein Chromatographieglas entsprechender Größe mit Deckel (Einweckglas) wird das Laufmitel (Methanol/H_2O 75:25) so hoch eingefüllt, daß der Boden des Gefäßes etwa 5 mm hoch bedeckt ist. In dieses Glas wird die zuvor präparierte Folie so eingestellt, daß sie die seitlichen Wände des Gefäßes NICHT berührt und nur oben angelehnt ist. Die Chromatographie ist beendet, wenn das Laufmittel etwa $\frac{3}{4}$ der Folienhöhe erreicht hat (ca. 60 Min.).

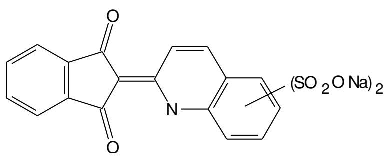


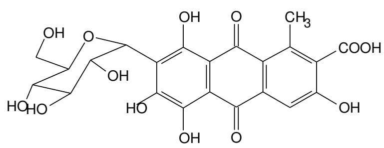
Auswertung: Nach Entnahme der Folie wird am seitlichen Rand die Höhe der Laufmittelfront markiert, die Folie unter dem Abzug kurz getrocknet und dann am Tageslicht bzw. unter einer UV-Lampe begutachtet. Für die einzelnen Farbstoffkomponenten (s.a. [9]) können die Rf-Werte bestimmt werden.

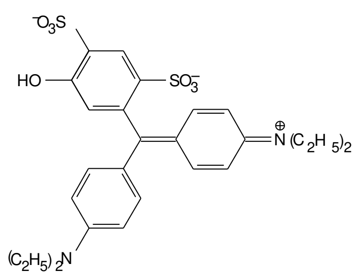
Folgende Farbstoffe können enthalten sein:

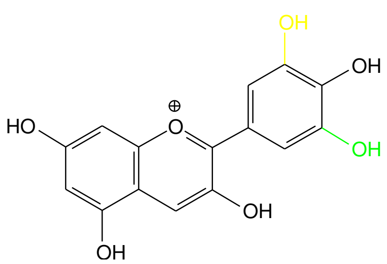
E-Nr.	Name	Farbe
E 100	Kurkumin	gelb
E 101	Riboflavin, Laktoflavin	orange
E 104	Chinolingelb	gelb
E 120	Cochenille	rot
E 131	Patentblau V	blau
E 133	Brilliantblau FCF	blau
E 141	Cu-Chlorophylle	grün
E 142	Grün S	grün
E 160a	Carotin-Mischung	
E 160e	Beta-apo-8'-Carotinal (C30)	gelb
E 163	Anthocyane	blau bis rot

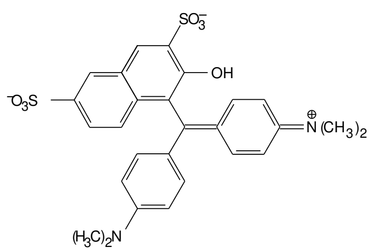

Kurkumin

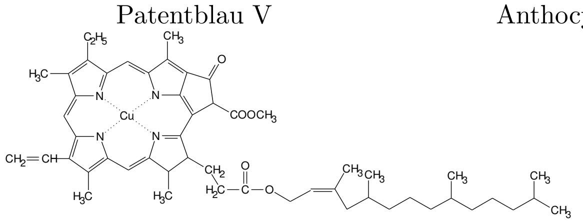

Chinolingelb


Cochenille (Carminsäure)


Patentblau V


Anthocyanidine


Grün S


Cu-Chlorophylle

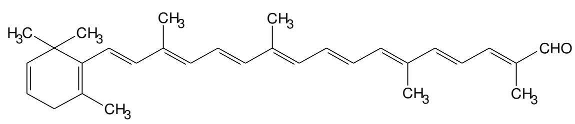
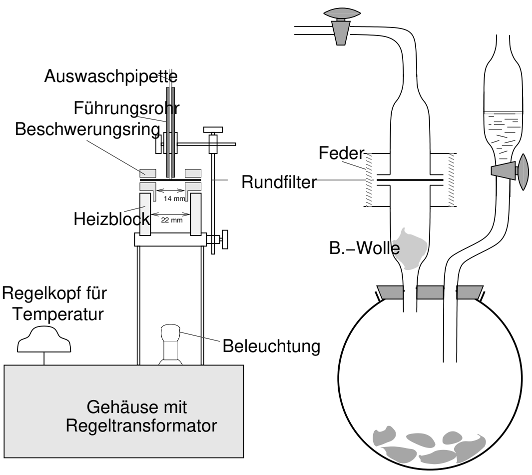

β-apo-8-Carotinal

Abb. 2.2: Organische Farbstoffe in Schokolinsen

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.



Ringofen Gasgenerator

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 μl 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 H_2S etwa 1 min. geräuchert. Nach dieser Zeit wird der Tüpfelfleck mit Ethanol befeuchtet und nochmals etwa 1 min. mit H_2S behandelt. Das Filterpapier (Schleicher-Schüll 589^2 oder Macherey-Nagel 2260, 5.5 cm Ø) wird nun auf dem Ringofen zentriert und der Tüpfelfleck mit 5 Waschpipettenfüllungen a 20 μl 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 μl 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 Fällunmgschromatogramme 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 Papieres 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 Consden, Gordon und Martin (1944) in England mit der Entwicklung der Verteilungs-Papierchromatographie 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 Øwird auf einen mit Nylondraht kreuzweise bespannten Holzrahmen gelegt und vom Mittelpunkt des Papieres 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: $Fe_3(SO_4)_2$-Lösung (1:10 in H_2O), Zwischentrocknen und anschließend Auftrag von 5 Tropfen $(NH_4)_3PO_4$-Lösung (1:8 in H_2O). Entwicklung: $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung (1:32 in H_2O)
- Bild 2: Imprägnierung: 1 Teil $MnSO_4$-Lösung (1:8 in H_2O) und 1 ml $CuSO_4$- Lösung (1:8 in H_2O) 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 Trennmethoden (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).