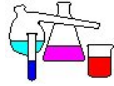


# Einführung in die nasschemische Mikroanalyse von historischen Farbpigmenten



## Blockpraktikum

(Versuchsanleitungen)

Fach: Naturwissenschaftliche Grundlagen

---

Name:

Vorname:

Mat.Nr.

---

# Praktikumsanleitung: Naturwissenschaftliche Grundlagen

## Pigmentanalytik (Teil I)

### I. Einführungspraktikum (Voruntersuchungen)

#### 1. Kurze Einführung

Malmittel bestehen aus einem vermalbaren Gemisch von Farbmittel und Bindemittel. Die weitaus häufigsten Farbmittel sind Pigmente. Pigmente sind schwerlösliche und farbige Verbindungen. Es sind überwiegend anorganische Verbindungen. Typische Verbindungsklassen sind: Metalle, Metalloxide, -sulfide, -hydroxide, -carbonate und -sulfate, sowie Metalloxid-Siliciumdioxid-Verbindungen (allgemein unter dem Begriff Silicate zusammengefaßt).

- 1 ► Stellen Sie hierfür einige relevante Beispiele tabellarisch zusammen. Geben Sie Tabelle 1 einen kurzen, aber den Sachverhalt treffend beschreibenden Titel (Kopfzeile der Tabelle 1)

**Tabelle 1.** .....

.....

Verbindungs-klasse	Pigmentname	chem. Formel	Farbe

Pigmente werden gewöhnlich nach ihrer Farbe oder den chemischen Elementen, die an ihrer Bildung beteiligt sind, eingeteilt. Wie Sie anhand der von ihnen in Tab. 1. zusammengestellten Formeln ersehen, kommen die chemischen Elemente in den Pigmenten fast ausschließlich in kationischer oder anionischer Form vor.

*Gediegen*, d.h. als reines Element und metallisch, werden nur die sogenannten Münzmetalle Kupfer, Silber, Zink und das Zinn verwendet.

Über die Farbe und die chemische Zusammensetzung ist ein Pigment eindeutig bestimmt. Oft reichen Angaben zur Farbe und das Auffinden von bestimmten charakteristischen Elemente im Pigment oder bei der Reaktion des Pigmentes mit Säuren freigesetzte Gase (z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) aus, um das Pigment eindeutig identifizieren zu können. Der qualitative Nachweis bestimmter Kationen und Anionen ist Aufgabe der **Pigmentanalyse**.

**2»** Durch welche chemische Reaktion können Sie sofort zwischen **Malachit** und **Grünspan** unterscheiden ?

Formulieren Sie die entscheidende chemische Reaktion als Gleichung und begründen Sie ihr Unterscheidungskriterium.

Das Ziel der Pigmentanalyse besteht u.a. darin, anhand des historisch verwendeten Farbmittels Veränderungen und Schadensbilder am Kunstwerk besser zu verstehen oder überhaupt erst zu erkennen. Aus der Kenntnis verwendeter Pigmente lassen sich Materialverträglichkeiten bei nachfolgenden konservatorischen Maßnahmen besser abschätzen. Und auch kunsthistorisch kann über die am Kunstwerk verwendeten Pigmente oft eine zeitliche Zuordnung (Pigmentchronologie) getroffen werden. Die Pigmentanalyse kann somit aus materialkundlicher und technologischer Sicht die vergleichenden, kunstgeschichtlichen Erkenntnisse über das Kunstwerk bestätigen helfen oder sogar ergänzen.

- 3»** Ordnen Sie ihre in Tab. 1. nach chemischen Stoffgruppen klassifizierten Pigmente nun in Tabelle 2. nach dem Klassifizierungsmerkmal Farbe. Geben Sie auch hier der Tabelle 2. eine kurze und prägnante Titelzeile.

Warum ist das Oxidation  $O^{2-}$  kein „nasschemisch relevantes Ion“ ?

Tabelle 2. ....  
 ....

Farbe	Pigmentname	nasschemisch relevante Ionen im Pigment,	
		als Kationen:	als Anionen:
Weiß			
Gelb			
Rot			
Blau			
Grün			
Schwarz			
Metalle			

Verwenden Sie für Tabelle 2. ein Extrablatt (z.B. in Querformat auf der gegenüberliegenden Seite) und ergänzen Sie Tab. 2. eventuell um weitere Pigmente.

## 2. Vorproben

Neben der gut dokumentierten Probenentnahme (Probenahme) ist für den Erfolg *jeder* beabsichtigten Pigment- bzw. Bindemittelanalyse eine detaillierte Beschreibung der zur Analyse in das Analysenlabor eingeschickten Probe unbedingt notwendig.

Die makroskopische Beschreibung beinhaltet:

- Ort der Probenahme am Objekt
- Schichtabfolge, Farben, begleitende Materialien, Träger, Untergrund, usw.
- interessierende Einzelheit an der Probe, z.B.  
"Blaues Pigment direkt auf dem Holzträger ..." oder  
"Gelber Farbstoff in der Schicht unter der schwarzen Fassung ..." oder  
"Rote Pigmentpartikel im grünen Überzug ...", etc.
- vermutetes Material (Pigment- bzw. Bindemittelhypothese) aufgrund von Quellenschriften, Archivmaterialien, eigenen Erfahrungen
- Restaurierungsgeschichte (Angaben über mögliche Datierung, belegte frühere Restaurierungen)
- Bildmaterial (Fotos, Zeichnungen, Details) mit eingetragener, hervorgehobener, nummerierter, etc., Probenentnahmestelle
- gezielte Fragestellungen, z.B.  
"Handelt es sich um ... ?" oder  
"Kann das Vorliegen von ... ausgeschlossen werden?" oder  
"Kann neben ... auch ... in der Malschicht vorliegen und ... verursachen ?" oder  
"Muß mit dem Vorhandensein von ... aufgrund der Veränderung von ... gerechnet werden?"

Derartige Hinweise sind äußerst hilfreich. Es kann wesentlich gezielter untersucht werden. Oftmals ergibt sich erst aus der gezielt restauratorischen Fragestellung der einzuschlagende Analysenweg. Mögliche Fehler lassen sich besser erkennen und somit vermeiden.

### **Den Anfang jeder Analyse bildet die mikroskopische Beschreibung der Probe.**

Nach der (hier nicht näher beschriebenen) Trennung von Pigment und Bindemittel beginnt jede Pigmentanalyse mit der Betrachtung der zu untersuchenden Probe unter dem Mikroskop.

## 2.1. Mikroskopische Probenbeschreibung

### **Tabelle 3. schrittweise abarbeiten ! Pigment für Pigment.**

**Verbinden Sie deshalb Versuch1 mit Versuch 2.**

**Lesen Sie zunächst die folgenden zwei Seiten gründlich und führen Sie dann erst die Versuche aus!**

Stoffliche Veränderungen lassen sich am besten an nur wenigen Pigmentpartikeln beobachten. Die Beurteilung ist dann einfach und die Vorgänge bleiben überschaubar.

*Versuchen Sie deshalb gezielt einzelne Pigmentpartikel heraus zu präparieren. Wechseln Sie dabei auch wiederholt die mikroskopische Vergrößerung und betrachten Sie abwechselnd mikroskopisch (durch die Okulare des Mikroskopes) und makroskopisch (durch Betrachtung mit dem bloßen Auge) die Pigmentpartikel. Die Beobachtung der chemischen Veränderungen durch Einwirkung von Säuren bzw. Lauge kann dann direkt nach der „trockenen Beobachtung“ angeschlossen werden.*

### **Versuch 1.**

Präparieren Sie auf einen Objektträger mit dem Skalpell einen Bruchteil einer Lanzettspitze von:

- 1) Zinkweiß, 2) Bleiweiß, 3) Lithopone, 4) Preußischblau,
- 5) Ultramarin, 6) Chromoxidgrün, 7) Malachit und 8) Mennige.

- 4»** Beschreiben Sie das makroskopische und mikroskopische Bild der Pigmente kurz und treffend in tabellarischer Form (Tabelle 3., nächste Seite).

## 2.2. Löseversuche in Mineralsäuren und Lauge

**Mineralsäuren** sind Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. Unter **Laugen** versteht man wässrige Lösungen des Kaliumhydroxides bzw. Natriumhydroxides. Man spricht dann von Kalilauge bzw. Natronlauge.

Aus dem Löseverhalten können wichtige Rückschlüsse auf das Vorliegen eines bestimmten Pigmentes gezogen werden. So löst sich **Kreide** bereits im Kalten in verdünnter Salzsäure, **Barytweiß** aber nicht.

**Bleiweiß** und **Mennige** werde beide von verdünnter Salpetersäure unterschiedlich schnell gelöst. Mennige geht erst nach gelindem Erwärmen in der Salpetersäure in Lösung. Gibt man in die entstandenen Lösungen einen Tropfen verdünnte Salzsäure, dann fällt weißes Blei(II)chlorid aus.

**Tabelle 3.** *Zusammenstellung ausgewählte Pigmente, makroskopische und mikroskopische Beschreibung*

Lfd.Nr.	Pigmentname	chem. Formel	makroskopisch	mikroskopisch
1	Zinkweiß			
2	Bleiweiß			
3	Lithopone			
4	Preußischblau			
5	Ultramarin			
6	Chromoxidgrün			
7	Malachit			
8	Mennige			

Bariumsulfat löst sich nur geringfügig in heißer konzentrierter Schwefelsäure. Das **vollständige Auflösen** oder das **teilweise Anlösen** kann am besten an nur wenigen, vereinzelt Pigmentpartikeln beobachtet werden. Während des Löseprozesses sind oft zusätzliche Erscheinungen, wie

- Gasentwicklung,
- Geruchsbildung und/oder
- Farbveränderung,

zu beobachten. Diese zusätzlichen Informationen sind äußerst nützlich für eine schnelle Pigmentidentifizierung.

- 5»** Formulieren Sie die weiter oben beschriebene Behandlung von **Mennige** mit verdünnter Salpetersäure und das anschließende Versetzen mit verdünnter Salzsäure als chemische Reaktionsgleichungen !

Bevor Sie mit den Löseproben gemäß Tabelle 4. beginnen, führen Sie mit je einem Mineralsäuretropfen (Salz-, Schwefel- und Salpetersäure) und Natronlaugetropfen einen sog. Blindversuch durch. Hierzu jeweils einen Tropfen auf einem Objektträger plazieren und über der Spiritusbrennerflamme vorsichtig bis zur Trockenen erwärmen.

**6 ▶▶** Was können Sie beobachten ?

**Jetzt können Sie zur Untersuchung der Löslichkeiten des gerade gewählten Pigmentes aus Versuch 1. fortsetzen. Sie werden also immer zwischen Versuch 1. und Versuch 2. hin und her wechseln.**

Beobachten Sie die Löslichkeit an einzelnen Pigmentpartikeln wiederholt. Hierzu plazieren Sie zunächst einmal den entsprechenden Säure- bzw. Laugentropfen auf dem Objektträger. Unmittelbar daneben präparieren Sie ein paar Partikel des jeweils interessierenden Pigmentes. Mit Hilfe eines Glasfadens überführen Sie die Pigmentpartikel unter gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung in den Flüssigkeitstropfen. Zur besseren Beobachtung drehen Sie die runde Grundplatte am Mikroskop, auf der ihr Objektträger liegt. Schwarz und weiß sind möglich, aber auch ein Stück farbiges Papier können Sie hierzu benutzen. Probieren Sie diese Möglichkeiten alle einmal aus.

Den benötigten Glasfaden stellen Sie sich einfach wie folgt her:

1. Erwärmen Sie eine Glaskapillare in der Mitte bis zum beginnenden Erweichen des Glases über der Flamme des Spiritusbrenners.
2. Ziehen Sie nun die an beiden Ende mit Daumen und Zeigefinger gehaltene Kapillare etwa 10 cm auseinander. Es entsteht ein dünner Glasfaden.
3. Trennen (brechen) Sie das verjüngte Mittelstück (Glasfaden) in der Mitte.
4. Das ausgezogene, sehr dünne Ende wird zu einer winzigen Glasperle geschmolzen und somit verschlossen.

## **Versuch 2.**

Überprüfen Sie die in Tab. 4. (nächste Seite) eingetragenen Beobachtungen experimentell und vervollständigen Sie die gesamte Tabelle mit weiteren eigenen, mikroskopischen Beobachtungen.

**7 ▶▶** Formulieren Sie auf der „freien Rückseite“ dieser Seite (bitte umblättern) für die in Tab. 4 bereits eingetragenen acht Beobachtungen die entsprechenden chemischen Reaktionsgleichungen

**Tabelle 4.** Löslichkeiten ausgewählter Pigmente (im Wechsel mit Tab. 3.) in verdünnten Mineralsäuren und verdünnter Natronlauge

Pigmentname	verdünnte Salzsäure		verdünnte Schwefelsäure		verdünnte Salpetersäure		verdünnte Natronlauge	
	kalt	heiß	kalt	Heiß	kalt	heiß	kalt	heiß
Zinkweiß		<i>vollständig löslich</i>						<i>geht langsam in Lösung</i>
Bleiweiß					<i>vollständig löslich</i>			
Lithopone				<i>Geruch nach faulen Eiern</i>				
Preußischblau							<i>Farbwechsel nach rotbraun</i>	
Ultramarin								
Chromoxidgrün			<i>unlöslich</i>					
Malachit	<i>heftige Gasentw., Hinweis auf Carbonat</i>							
Mennige					<i>verfärbt sich dunkelbraun bis schwarz</i>			

### 2.3. Aufschließen unlöslicher Pigmente (Aufschlüsse)

In einigen Fällen reicht die Temperatur heißer wässriger Lösungen und die Konzentration an darin gelöstem Stoff (Säuren oder Alkalien) nicht aus, um ein bestimmtes Pigment in Lösung zu bringen. Dieser Schwierigkeit entgeht man durch Anwendung von flüssigen Salzschnmelzen. Diese Schmelzen haben den Vorteil, Temperatur und Konzentration an lösendem Reagenz wesentlich zu erhöhen. Das Lösen in Schmelzen ist in der Regel mit einer chemischen Umwandlung (Reaktion) der zuvor in wässrigen Lösungen unlöslichen Verbindung verbunden. Der Chemiker spricht dann nicht mehr vom Lösen, sondern bezeichnet den Vorgang als **Aufschließen** oder den gesamten Prozeß als **Aufschluß**.

Mikrochemisch wird der Aufschluß in Mikrotiegeln, an Drahtösen oder -schleifen aus Platin ausgeführt. Ideal ist das Aufschließen kleinster Mengen an der Platinheizschleife. Im Gegensatz zu Platintiegel und -öse erfolgt der Aufschluß nicht in der heißen Brennerflamme, sondern durch elektrische Widerstandsheizung. Als Stromquelle kann ein kleiner Bleisammler oder Ni-Cd-Akku dienen. Der Heizstrom wird über einen veränderbaren Widerstand (Potentiometer) geregelt.

**Achtung !** *Zu hohe Ströme schmelzen selbst den dünnen Platindraht.*

- 8 ►► Warum müssen Potentiometer (regelbarer Widerstand) und Platinheizschleife parallel geschaltet werden?  
Skizzieren Sie den "Schaltplan" für die elektrische Heizschleife (Akku, Potentiometer und Platindrahtschleife).

**Aus praktischen Gründen werden wir die folgenden Aufschlüsse in Form "hängender Tropfen" am Ende eines Magnesiastäbchens ausführen.**

Magnesia ist hochgeglühtes und damit sehr widerstandsfähiges Magnesiumoxid (*Magnesia usta, gebrannte, kaustische oder auch calcinierte Magnesia*).

### 2.3.1. Alkalischer Carbonataufschluß (Soda-Pottasche-Aufschluß)

Besonders für: *Permanentweiß*, *Lithopone*, *Smalte*, *Silicate* (z.B. Eisen- und Alumosilikate), *Erden* und *Tonerden* (z.B. Kaolin)  
Eisenoxidpigmente (z.B. *Eisenoxidrot* oder *Eisenschwarz*)

#### **Versuch 3.** Aufschluß von rotem Bolus am Magnesiastäbchen

Auf dem ausgehöhlten Objektträger wird eine Spatelspitze Soda und eine Spatelspitze Pottasche (im Mischungsverhältnis 1:1) vermischt. In die so erhaltene Mischung werden dann einige (sehr wenig!) rote Pigmentpartikel gegeben und mit dem Magnesiastäbchen innig vermengt.

Anschließend wird so viel von dieser Mischung mit dem zuvor erhitzten Magnesiastäbchen aufgenommen, daß sich mit dieser Menge in der nicht zu heißen Brennerflamme ein gut erkennbarer Schmelztropfen bildet. Es sollte soviel Material im erschmolzenen Aufschlußtropfen vorliegen, daß der Tropfen auch nach gut einer Minute in der Brennerflamme unter Drehen des Stäbchens noch im flüssigen Zustand vorhanden ist. Gegebenenfalls muß etwas Mischung wiederholt aufgenommen werden. Abschließend wird der noch warme, aber nicht heiße Aufschluß in einen Tropfen verdünnte **Salzsäure**, die sich auf einem Objektträger befindet, überführt und gelöst. Zur Prüfung auf nun in der Lösung vorliegender  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen wird der Tropfen mit einem Tropfen Rhodanidlösung (z.B.  $\text{KSCN}$  oder  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) versetzt.

**9**» Beschreiben Sie ihre Beobachtung.

**10**» Vergleichen Sie ihre Beobachtung mit der eines Kontrollversuches (Löseversuch von rotem Bolus ohne vorherigen Aufschluß in einem Tropfen verdünnter, kalter Salzsäure, gleiche Mengen an Bolus vorausgesetzt).

### 2.3.2 Saurer Aufschluß (Kaliumhydrogensulfat-Aufschluß)

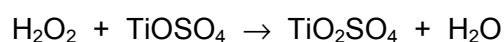
*Cobaltblau, Coelinblau, Titanweiß, Eisenoxide, Spinelle und Korund*

Kaliumhydrogensulfat  $\text{KHSO}_4$  kondensiert bei schwachem Erhitzen (nicht Glühen!) zu Kaliumdisulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$  das dann schließlich in Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$  zerfällt. Schwefeltrioxid ist äußerst reaktiv (aggressives Agens).

**11** ▶ Warum spricht man von einem *sauren Aufschluß* ?  
Begründen Sie durch Formulierung einer einfachen Gleichung.

**12** ▶ Warum „bläht „ sich das Kaliumhydrogensulfat beim Erwärmen am Magnesiastäbchen auf?  
Formulieren Sie die Kondensationsreaktion (Abgabe von Wasser), die zur Bildung von Kaliumpyrosulfat führt.

Beim Behandeln von Titan(IV)sulfat  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  mit Wasser entsteht zunächst das Titanoxidsulfat (*Titanylsulfat*)  $\text{TiOSO}_4$ . Eine schwefelsaure Lösung von Titanylsulfat ist das beste "*Reagenz auf Wasserstoffperoxid*" und umgekehrt, da sich Titanylsulfat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in orangegelbes Peroxotitanylsulfat  $\text{TiO}_2\text{SO}_4$  überführen läßt:



**Versuch 4.** Aufschluß von Titanweiß und Nachweis als Peroxotitanylsulfat  
(mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in verd. schwefelsauerer Lösung)

Auf einem ausgehöhlten Objektträger wird eine Spatelspitze Kaliumhydrogensulfat mit ein paar Pigmentpartikeln Titanweiß vermengt und anschließend mit dem heißen Ende eines Magnesiastäbchens aufgenommen. Die aufgenommene Menge wird vorsichtig bis zur abklingenden Wasserabgabe ("Brodeln" des Hydrogensulfates) erhitzt und dann noch etwa eine Minute stärker erhitzt ( $\text{SO}_3$ -Freisetzung).

Schließlich wird der noch warme, aber nicht heiße Aufschluß in einen Tropfen verdünnte **Schwefelsäure**, der zuvor auf einem weiteren Objektträger platziert wurde, überführt und darin gelöst (aufgenommen).

Ein Teil dieser Lösung wird mit einer Kapillare aufgenommen und mit einem Tropfen verdünnter (1:10) Wasserstoffperoxidlösung vereint. Dieser  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Tropfen kann sich auf dem gleichen Objektträger befinden. In Gegenwart von Titan(IV)-ionen bzw. Titanylkationen tritt eine schöne gelborange Färbung auf, die das Entstehen von Peroxotitanylsulfat,  $\text{TiO}_2\text{SO}_4$ , anzeigt.

**Vorsicht im Umgang mit Wasserstoffperoxid! Unbedingt Hautkontakt vermeiden !**

- 13** ▶ Formulieren Sie die Bildung von 1.) Titan(IV)sulfat in der Kaliumhydrogensulfatschmelze, 2.) die anschließende Bildung von Titanylsulfat in der verdünnten Schwefelsäure (Hydrolyse) und 3.) die Farbreaktion mit Wasserstoffperoxid zum Peroxotitanylsulfat.



Versetzen Sie den gebildeten gelben Ti(IV)-Komplex  $\text{TiO}_2\text{SO}_4$  auf dem Objektträger mit ein paar Kristallen Kalium-, Natrium- oder Ammoniumfluorid.

- 14** ▶ Versuchen Sie eine Erklärung für ihre Beobachtung zu geben.  
(Hinweis: *Es bildet sich das Komplexanion Hexafluoroperoxytitanyl- $\text{at}$ . Vergl. auch mit Versuch 32.*)

### 2.3.3. Alkalisch-oxidativer Aufschluß (Soda-Kaliumnitrat oder Soda-Natriumperoxid)

Anwendbar auf: Hochgeglühte Oxide der Übergangsmetalle (insbesondere unlösliche Cr(III)-Verbindungen), z.B. *Chromoxidgrün* und *Chromoxidhydratgrün*

#### **Versuch 5.** Aufschluß von Chromoxidgrün am Magnesiastäbchen mit Soda-Kaliumnitrat

Auf einem ausgehöhlten Objektträger werden eine Spatelspitze Soda und eine Spatelspitze Kaliumnitrat (Verhältnis 1:1) gemischt.

Geben Sie in die Mischung einige Pigmentpartikel Chromoxidgrün und vermengen Sie dann Pigment und Aufschlußmischung innig miteinander. Es sollte der 10 bis 20fache Überschuß an Soda-Kaliumnitrat vorliegen. Die Mischung wird -wie wiederholt beschrieben- mit dem heißen Magnesiastäbchen aufgenommen und in der Brennerflamme aufgeschmolzen und für etwa eine Minute im Schmelzfluß gehalten. Danach wird der noch warme Aufschluß in einen Tropfen dest. Wasser überführt und in Lösung gebracht.

**15**» Können Sie anhand der auftretenden Farbänderungen begründen, daß es sich um einen oxidativen Aufschluß handelt?

Übertragen Sie mit einer Kapillare einen kleineren, klaren Tropfen der Aufschluß-Lösung auf einen sauberen Objektträger. Anschließend versetzen Sie diesen kleineren Tropfen mit einem festen Kristall Silbernitrat (**Vorsicht! Hautkontakt vermeiden. Nicht mit den Fingern berühren!**).

**16**» Beschreiben Sie ihre Beobachtung.  
Formulieren Sie die Bildung des Silberchromates als chemische Gleichung.

### 2.3.4. Flußsäure-Aufschluß

Silikate, insbes. *Smalte* und *Ägyptischblau* (dann über Co(II)- bzw. Cu(II)-Ionen)

Abschließend soll hier auch der sehr praktische Flußsäureaufschluß kurz erwähnt werden. Flußsäure selbst kommt als etwa 40%ige wässrige Lösung in den Handel.

#### **Beim Umgang mit Flußsäure ist äußerste Vorsicht geboten !**

Flußsäure erzeugt auf der Haut tiefgehende, schmerzhafte Verätzungen. Gewebe und Knochen werden vollständig zerstört.



#### **Im Praktikum werden deshalb keine Versuche mit Flußsäure durchgeführt !**

Besonders wirkungsvoll ist die Reaktion von Flußsäure mit Silikaten (hier allgemein nur durch die Summenformel  $\text{SiO}_2$  wiederzugeben). Mit  $\text{SiO}_2$  (Silikaten) reagiert Fluorwasserstoff unter Bildung von flüchtigem (d.h. gasförmigem) Siliciumtetrafluorid  $\text{SiF}_4$ . In Kontakt mit Wasser hydrolysiert Siliciumtetrafluorid wieder zu  $\text{SiO}_2$  (unter Bildung von Orthokieselsäure, anschließender Polykondensation und schließlich amorpher Vernetzung)

**17 ▶▶** Formulieren Sie hierfür die entsprechenden chemischen Gleichungen.

Eine etwas gefahrlosere Art und zudem recht effektiv für mikrochemische Untersuchungen ist die Freisetzung von Fluorwasserstoff durch Umsetzung von festem Kaliumfluorid mit konzentrierter Schwefelsäure.

**18 ▶▶** Formulieren Sie auch hierfür eine chemische Gleichung.  
Warum muß man konzentrierte Schwefelsäure einsetzen?

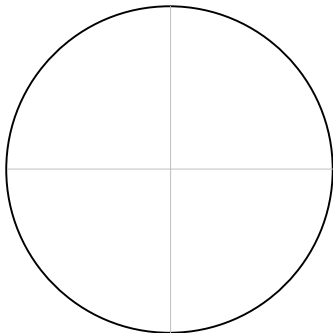
## 2.4. Thermische Veränderungen (Glühproben)

Die thermische Behandlung der Pigmentprobe kann oft neben den Löseeigenschaften weitere wichtige Hinweise auf das Vorliegen eines bestimmten Pigmentes geben. Die Probe wird hierfür in einer schwerschmelzbaren Glaskapillare, einem Mikroporzellantiegel oder auf der Magnesiarinne geglüht. Zu beobachtende Erscheinungen sind vor allem:

- Sublimatbildung,
- Gasentwicklung,
- Verbrennung (Verpuffung, Feuer) und
- Farbänderung.

### Versuch 6. Sublimation von Iod (Kapillare)

Präparieren Sie in eine Glaskapillare einen Iodkristall und positionieren Sie ihn mit Hilfe eines "Glasfadenstoppers" etwa 1.5 bis 2 cm vom offenen Ende entfernt. Verschließen Sie dann dieses Ende der Glaskapillare durch Zuschmelzen über dem Spiritusbrenner. Erwärmen Sie schließlich äußerst vorsichtig die Zone um den Iodkristall. Beschreiben Sie ihre makroskopische Beobachtung und skizzieren Sie die Rekristallisationsprodukte.



**19** » Skizzieren Sie hier das mikroskopische Bild der von ihnen beobachteten Kristalle nach Rekristallisation. Formulieren Sie eine kurze und den Sachverhalt treffende Abbildungslegende (Abb. 1.). Vergessen Sie dabei nicht, den Abbildungsmaßstab mit anzugeben (z.B. durch Vergleich mit dem Durchmesser einer Kapillare, daraus dann die ca. .... fache Vergrößerung berechnen. **Die Nachvollziehbarkeit ist wichtig!**).

Abb. 1. ....

- 20** » Ist die Sublimation und Kondensation von Iod reversibel?  
 Handelt es sich um eine chemische Stoffwandlung?  
 Formulieren Sie das Phasengleichgewicht in Formelschreibweise.

Zinnober kommt in zwei enantiotropen Modifikationen vor; dem roten Cinnabarit ( $\alpha$ -HgS) und dem schwarzen Metacinnabarit ( $\beta$ -HgS). Die Umwandlungstemperatur liegt bei 320 °C.

### **Versuch 7.** Rösten von Zinnober (Kapillare)

Präparieren und verschließen Sie -wie in Versuch 6. bereits beschrieben- jetzt einige wenige Pigmentpartikel Zinnober im Inneren der Glaskapillare und erwärmen Sie die präparierten Zinnoberpartikel **über der Spiritusflamme** (Kapillare beim Erwärmen und Erhitzen Kapillare zwischen Daumen und Zeigefinger ständig hin- und herrollen):

- a) kurzes Erwärmen und Abkühlen (Zyklus mehrfach wiederholen) und anschließend
- b) längeres und starkes Erhitzen und abschließendes Abkühlen.

**21** ▶ Beschreiben Sie ihre Beobachtungen und geben Sie kurze, naturwissenschaftlich begründete Erklärungen.

Oft ist die Teilchengröße für die Verschiedenfarbigkeit von ein und demselben Stoff verantwortlich. So ist beispielsweise feinverteiltes Quecksilberoxid gelb, grobteiliges HgO jedoch rot.

**Versuch 8.** Oxidation von Zinnober (Kalium/Natriumnitrat, Kapillare)

Sie präparieren -wie in den Versuchen 6. und 7. beschrieben- einige Zinnoberpartikel zwischen zwei "Polstern" von Kaliumnitrat. Die "Polster" sollen max. 1 mm mächtig sein. Hierzu etwas  $\text{KNO}_3$  auf dem Objektträger vorlegen, dann in das eine Ende der Kapillare stopfen und mit dem Glasfadenstopfer etwas (1.5-2 cm) nach innen schieben. Anschließend ein paar Zinnoberpartikel dahinter in die Kapillare in gleicher Weise einbringen und schließlich mit einem zweiten " $\text{KNO}_3$ -Polster" ab- und einschließen. Dann wird das benutzte und von eventuell anhaftendem Material gesäuberte Kapillarende über der Spiritusflamme vorsichtig verschlossen.

**Achtung! Zuviel Kaliumnitrat kann zu Verpuffungen (Explosionen) in der Kapillare führen.** Angegebene Mengen nicht überschreiten !



Erwärmen Sie die präparierte Zone über der Spitze der **Spiritusflamme** so, daß das Pigment mit dem  $\text{KNO}_3$ -Polster langsam miteinander verschmilzt.

**Die Kapillare darf sich dabei nicht verformen (also nur Erwärmen, nicht Erhitzen!).**

Treiben Sie nun die "erschmolzene Masse" durch **Erhitzen** langsam in Richtung Kapillaröffnung (Bewegen der Kapillare unmittelbar vor der Spitze der Brennerflamme des **Propangastischbrenners**. **Heiß!** Die Kapillare darf sich jetzt auch verformen, aber nicht "zerschmelzen").

- 22 ▶▶** Beschreiben Sie erneut ihre Beobachtungen.  
Geben Sie eine Erklärung für ihre Beobachtungen

**Versuch 9.** Reduktion von Zinnober (Eisenpulver, Kapillare)

Präparieren Sie -wie in Versuch 8. beschrieben- zunächst ein kleines "Polster" Eisenpulver in die Kapillare (ca. 1cm in die Kapillare hinein schieben). Dahinter dann **sehr wenig** Zinnober präparieren und abschließend diese Öffnung der Kapillare zuschmelzen. **Hierzu muß die Innenwandung der Kapillare frei von Pigment- oder Eisenpulver sein!**

Die so präparierte Zone in der Spitze der Spiritusbrennerflamme erwärmen.

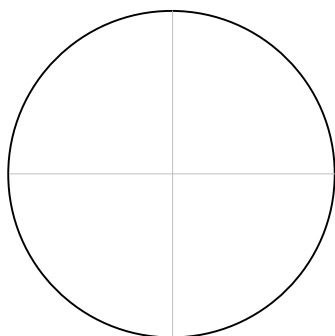
**Bewahren Sie die Kapillare mit den gebildeten Reaktionsprodukten für den nächsten Versuch 10. auf!**

**23** ▶ Beschreiben Sie ihre Beobachtungen (makroskopisch und mikroskopisch). Formulieren Sie die abgelaufene Reaktion als chemische Gleichung!

Das in Versuch 9. durch Reduktion gebildete elementare Quecksilber läßt sich durch Reaktion mit Iod in Form des leuchtend roten Quecksilber(II)iodids, das auch sehr charakteristisch kristallisiert, besser sichtbar machen. Diese verbesserte Erkennbarkeit nennt der Analytiker eine "Steigerung der Empfindlichkeit der Nachweisreaktion".

**Versuch 10.** Nachweis von Quecksilber und Steigerung der Empfindlichkeit (Hgl<sub>2</sub>-Bildung)

Sie verwenden die Kapillare von Versuch 9. In das noch offene Ende präparieren Sie einen winzigen Kristall Iod und sublimieren das Iod schrittweise bis zu dem Bereich in der Kapillare, der das zu detektierende Quecksilber enthält.



**24** ▶ Beobachten Sie die Bildung von Hgl<sub>2</sub> unter dem Mikroskop.

Zeichnen und beschreiben Sie die sich bildenden Kristalle.

Verfahren Sie dann weiter wie unter Abb 1. gefordert (Bildlegende, Maßstab angeben, Vergrößerung berechnen, usw.).

Abb. 2. ....

Oft wirkt der Kohlenstoff in den organischen Bindemitteln als mildes Reduktionsmittel. Interessant ist z.B. das Glühen von Bleiweiß mit und ohne Bindemittel auf der Magnesiarinne.

**Versuch 11.** Glühen von Bleiweiß auf der Magnesiarinne mit und ohne organischen Anteil (Bindemittel)

Eine kleine Spatelspitze Bleiweiß wird auf dem Objektträger mit etwa der dreifachen Menge eines organischen Bindemittels (z.B. Gummi Arabicum, Tragant, Stärke o.ä.) innig vermennt und ein Teil davon auf der Magnesiarinne gelinde geglüht.

**Für alle folgenden Glühversuche auf der Magnesiarinne wird der Propangastischbrenner benutzt.**

- 25 ▶▶** Welche Beobachtung können Sie (ggf. unter Zuhilfenahme des Mikroskopes) im kalten Glührückstand machen ?  
Erklären Sie ihre Beobachtungen mit Hilfe einfacher chemischer Gleichungen.

**Wiederholen Sie nun den gleichen Glühversuch, aber jetzt ohne Bindemittel-zumischung mit einer kleinen Spatelspitze reinen Bleiweißes.**

- 26 ▶▶** Geben Sie auch für diese Beobachtung anhand einer einfachen chemischen Gleichung eine kurze Erläuterung. (Hinweis: Schreiben Sie für das Bindemittel vereinfachend C, Kohlenstoff).

Weitere interessante Glühproben sind im folgenden zunächst tabellarisch zusammengestellt (Tab. 5.):

- ▶ In einer -heute schon klassisch zu nennenden- Arbeit zur mikrochemischen Pigmentanalyse (Hanns Malissa, 'Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung', *Mikrochem.* 35,34 (1950) ) findet sich folgende tabellarische Zusammenstellung über das Glühen von farbigen Substanzen:

**Tabelle 5.** Glühproben einiger wichtiger Pigmente und ihre Farbveränderung nach Malissa (Mikromethoden zur Gemäldeuntersuchung, *Mikrochem.* 35,34(1950))

Die Farbe (bildet)	Mögliche Farbe	Zusammensetzung
gelben Rückstand	Mennige	$PbO_2 \cdot 2PbO$
braunen Rückstand	Chromrot	$PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$
orangenen Rückstand	Cadmiumgelb*	CdS
braunroten Rückstand	Ocker, Siena	Tonhaltige Verwitterungsprodukte eisenhaltiger Gesteine
braunroten Rückstand	Neapelgelb	$Pb(SbO_3)_2 \cdot 2PbO$
	Massikot	PbO
	Umbra calc.	Eisenoxydfarbe
	Siena calc.	"
	Grünerde	Verwitterungsprodukte von Hornblenden
braunen Rückstand	Eisenoxyde, Ocker, Eisenrot usw.	$(CuC_2H_3O_2)_2 \cdot 3Cu(AsO_2)_2 \cdot H_2O$
	Schweinfurter Grün**	$2CuO \cdot As_2O_3 \cdot 3H_2O$
	Scheeles Grün	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$
	Preußischblau	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
schwarzen Rückstand	Berggrün	$Cu(OH)_2$
	Bremer Blau	$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
	Bergblau	$Cu(OH)_2$
	Bremer Blau	$Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$
schwarzen Rückstand und entwickelt weißen Rauch	Antimonrot	$As_2S_2$
	Realgar	$As_2S_3$
	Auripigment	HgS
		Hgl <sub>2</sub>
und verflüchtigt sich voll- ständig	Zinnober	organische Verbindungen
	Scharlachrot	
verbrennt ohne Rückstand	Kienruß	
	Rußblister	Ca, Mg, Si, Fe, K, Cl
verbrennt mit		$PO_4^{3-}$ usw.
a) grau-weißer Asche	Vegetalschwarz	weicher Schieferton
b) grau-roter Asche	Animalschwarz	Ca, Fe, Mn, C
	Schieferschwarz	

\* Wird beim Erkalten wieder gelb.

\*\* Gleichzeitiger Geruch nach Knoblauch.

In Tabelle 6. sind einige Pigmente aufgeführt, die sich durch typische Glühproben zu erkennen geben. Im folgenden Versuch sollen Sie mit diesen Pigmenten Glühproben ausführen.

### Versuch 12.

Führen Sie die notwendigen Glühproben in einer Kapillare und auf der Magnesiarinne aus. Tragen Sie ihre Beobachtungen in Tabelle 6. ein. Übertragen Sie hierbei die bereits in den Versuchen Nr. 7 bis 11 gemachten Beobachtungen.

**Achtung: Die Glühversuche auf der Rinne für Cadmiumgelb und Auripigment nur unter dem Abzug ausführen ! Es entweichen giftige Dämpfe!**

**Tabelle 6.** Charakteristische Glühproben einiger Pigment in der Kapillare und auf der Magnesiarinne: 1) Bleiweiß, 2) gelber Ocker, 3) Cadmiumgelb, 4) Auripigment, 5) Mennige, 6) Zinnober, 7) Grünspan, 8) Grüne Erde, 9) Indigo, 10) Rebschwarz und 11) Knochenschwarz.

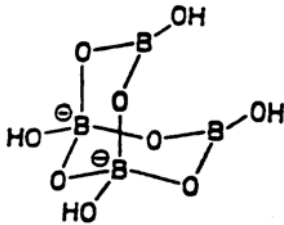
Pigment-name	chemische Formel	Farbe vor dem Glühen	Farbe nach dem Glühen (abgekühlt):	
			in der Kapillare:	auf der Magnesiarinne
Bleiweiß				
gelber Ocker				
Cadmiumgelb				
Auripigment				
Mennige				
Zinnober				
Grünspan				
Grüne Erde				
Indigo				
Rebschwarz				
Knochen-schwarz				

Zur besseren Übersichtlichkeit übertragen Sie Tab. 6. ggf. im Querformat auf eine Extraseite (z.B. auf die nebenstehende Seite).

**27 ▶▶** Vergleichen Sie ihre erstellte Tabelle 6. mit der gegebenen Tabelle 5. und kommentieren Sie ggf. auftretende Abweichungen!

## 2.5. Perlenreaktionen (Borax- und Phosphorsalzperlen)

Zahlreiche Oxide der Übergangsmetalle bilden in der Salzschnmelze von *Borax* (Natriumteraborat-Decahydrat bzw. -Octahydrat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )



und *Phosphorsalz* (Ammoniumnatriumhydrogenphosphat,  $\text{NH}_4\text{NaPO}_3\text{OH}$ ) charakteristische Glasurfarben.

Erhitzt man geringe Mengen *Phosphorsalz* bzw. *Borax* an einer Platinöse oder einem Magnesiastäbchen in der Flamme eines Bunsenbrenners, so entstehen zunächst wasserklare Schmelzen (Perlen) von Natrium*metaphosphat*,  $\text{NaPO}_3$ , bzw. Natrium*metaborat*,  $\text{NaBO}_2$ . Die *Metasalze* reagieren dann mit Übergangsmetalloxiden, wie beispielsweise Kupfer(II)oxid oder Cobalt(II)oxid, zu farbigen *Ortho*-phosphaten bzw. *Orthoboraten* (z.B. blaues  $\text{CoNaPO}_4$ , Cobalt-Natriumphosphat).

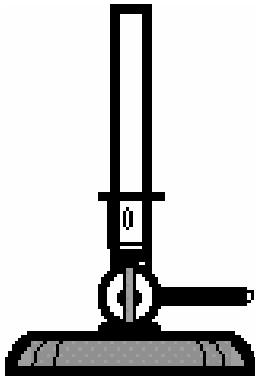
**28 ▶▶** Vervollständigen Sie die folgenden Reaktionsgleichungen und benennen Sie Ausgangs- und Endprodukte



Je nach Art der Flamme (Oxidations- oder Reduktionsflamme) und heißer oder erkaltender Perle lassen sich anhand der Perlenfärbung Hinweise auf das Vorliegen bestimmter Übergangsmetalle ableiten. Die sogenannten *Phosphorsalz*- und *Borax*-perlen sind interessante Vorproben zur Pigmentanalytik. Grenzen sind nur durch den im Vergleich zur mikrochemischen Analyse hohen Materialverbrauch gesetzt. Doch bei Pigmentproben von Wandmalereien oder Steinobjekten werden diese Grenzen in der Regel nicht unterschritten.

Wir beschränken uns hier auf die Erzeugung von Boraxperlen mit Kobalt-, Kupfer- und Zinnverbindungen.

- Beschriften Sie den Brenner!



- 29 ►► Skizzieren Sie das Flammenbild einer nichtleuchtenden Brennerflamme (Außenkegel und Innenkegel).  
Kennzeichnen Sie **Reduktions-** und **Oxidationszone**.  
Geben Sie eine Begründung für die oxidierende und reduzierende Wirkung der einzelnen Flammenzonen.  
(Hinweis: Die Flamme entsteht durch Verbrennung eines Brennergas-Luft-Gemisches)

Die Borax- und Phosphorsalzperle wird in der Oxidationsflamme bei großen Kupfermengen grün, bei geringen blau gefärbt. In der Reduktionsflamme entfärbt sich die Perle bei geringen Kupfermengen und wird bei großem Kupfergehalt rotbraun und undurchsichtig infolge von ausgeschiedenem Kupfer. In Tabelle 6. sind die wichtigsten Perlenfärbungen zusammengestellt (nach: Laborkunde, Bd.2, Tafel IV, Leipzig, 1967).

**Tabelle 6.** Borax- und Phosphorsalzperlen (nach der Farbe der Perlen geordnet)\*

Farbe der Perle	Oxidationsperle		Reduktionsperle	
	heiß	kalt	heiß	kalt
farblos		Fe	Cu	Mn
weiß	Ag	Ag		
grau (silberglänzend)			Ni Ag	Ni Ag
rot	Cr (rotgelb)			Cu (rotbraun, undurchsichtig)
gelb	Ni Fe	Ag (schwach gefärbt) Fe (sehr schwach gefärbt)		
braun		Ni Fe (schwach bräunlich)		Cu (undurchsichtig)
grün	Cu (gelbgrün)	Cu (blaugrün)	Fe (sehr schwach)	Fe (sehr schwach)
	Cr(P)	Cr	Cr	Cr
blau	Co	Co Cu (hellblau)	Co	Co
violett	Mn	Mn		

\* Die Angaben der Tabelle beziehen sich auf Boraxperlen. Wird die angegebene Farbe der Perle nur durch die Phosphorsalzperle erzielt, so ist dies durch (P) nach dem Symbol des Elementes gekennzeichnet.

**Versuch 13.** Boraxperle mit  $\text{CoCl}_2$ 

In die Aushöhlung eines Objektträgers wird ein großer Tropfen  $\text{CoCl}_2$ -Lösung (direkt aus der Pipettenflasche, 1mg  $\text{Co}^{2+}$  pro ml Lösung) gegeben und bis zur Trockenen vorsichtig eingedampft. Der verbleibende Rückstand wird mit etwa der 10-fachen Menge an festem Borax versetzt, mit einem Magnesiastäbchen innig vermennt und mit diesem dann schließlich zur Perlenbildung aufgenommen.

Hierzu wird das Magnesiastäbchen am Ende gelinde erhitzt und mit dem noch heißen Ende das Boraxgemisch vom Objektträger durch Drehen des Stäbchens aufgenommen.

Unter leichtem Hin- und Herdrehen des Magnesiastäbchens (zwischen Daumen und Zeigefinger) wird die Boraxperle zunächst **im unteren Saum, aber nicht im dunkelen Innenkegel der Brennerflamme**, erschmolzen.

**30** ▶▶ In welcher Flammenzone befinden Sie sich ?

**31** ▶▶ Beschreiben Sie die sich bildende Perlenfarbe im heißen und kalten Zustand.

heißer Zustand:

kalter Zustand:

Danach wird die so erschmolzende Boraxperle nochmals aufgeschmolzen (am besten in der Spitze des äußeren Flammenkegels).

Die noch in der Flamme befindliche Perle wird dann in die **Spitze des inneren, dunkelblauen Flammenkegels** gebracht und dort längere Zeit (etwa fünf Minuten) belassen. Beobachten Sie die Perlenfärbung bzw. Farbänderung im heißen und erkalteten Zustand.

**32** ▶▶ In welcher Flammenzone befinden Sie sich ?

**33** ▶▶ Beschreiben Sie die sich herausbildende Perlenfärbung bzw. Farbänderung der Boraxperle im heißen und kalten Zustand.

heißer Zustand:

kalter Zustand:

**Versuch 14.** Boraxperle mit Smalte-Partikel

Wiederholen Sie das Erschmelzen einer Boraxperle geeigneter Größe (vergl. mit Versuch 13.). Ersetzen Sie jedoch jetzt den Kobalt(II)-chlorid-Rückstand durch einen Smaltepartikel.

Anmerkung: *Smaltepartikel mit dem noch nicht zur Boraxperle vollständig aufgeschmolzenen Borax am Magnesiastäbchen aufnehmen. Denn es müssen Borax und Smalte gleichzeitig und gemeinsam aufgeschmolzen werden.*

**34 ▶▶** Beschreiben Sie die Perlenfarbe im heißen und kalten Zustand und unter oxidativen und reduktiven Flammenbedingungen!

Ox. heiß:  
kalt:

Red. heiß:  
kalt:

**Versuch 15.** Boraxperle mit  $\text{CuCl}_2$ 

Wiederholen Sie Versuch 13. mit einem Tropfen Kupfer(II)-chloridlösung (vorbereitete Pipettenflasche, 1mg  $\text{Cu}^{2+}$  pro ml Lösung).

**35 ▶▶** Beschreiben Sie Farbe bzw. Farbänderung der Boraxperle in gleicher Weise wie in den Versuchen zuvor (heiß, kalt, Oxidations- und Reduktionsperle).

Ox. heiß:  
kalt:

Red. heiß:  
kalt:

**Versuch 16.** Boraxperle mit einem Kupferpigment (eigener Wahl)

Wiederholen Sie Versuch 15. mit einem Kupferpigment eigener Wahl:

- a) mit sehr wenig Kupferpigment und
- b) reichlich Kupferpigment (Pigment : Borax etwa 1:5).

**Achtung:**

**Heben Sie beide Magnesiastäbchen für den nächsten Versuch auf !**

- 36 ▶▶** Stellen Sie Ihre Beobachtungen in den Flammen geeignet in Form einer Tabelle (Tabelle 7.) zusammen.  
(*Hinweis: Tabellentitel, Perle, kalt, heiß, Flammenbedingung, geringer bzw. mittlerer Kupfergehalt.*)

**Tabelle 7.** .....

.....

Blei-Zinn-Gelb (Typ I:  $\text{Pb}_2\text{SnO}_4$ , Typ II:  $\text{PbSnO}_3$ ) ist in konzentrierten Mineralsäuren nur schwer, in Laugen nicht löslich.

Spuren von Zinnverbindungen färben die durch Kupfer in der Oxidationszone schwach blaugefärbte Boraxperle in der Reduktionsflamme rubinrot an. Diese Reaktion ist sehr empfindlich und kann zum Nachweis von Kupfer- und Zinns Spuren gleichermaßen verwendet werden. Auch für die Perlenfärbung von Titanverbindungen haben Zinnzusätze positive Nachweiswirkung (Farbvertiefung).

Die Reduktionsperle ist deshalb ein sehr empfindlicher Test auf die Anwesenheit von Zinn in einer Pigmentprobe.

### **Versuch 17.** Nachweis von Zinns Spuren in Blei-Zinn-Gelb

Eine Mikromenge (Präpariernadelspitze) Blei-Zinn-Gelb wird auf einem ausgehöhlten Objektträger mit einem Tropfen konzentrierter **Salpetersäure** versetzt, in der Wärme behandelt (etwa 3 Minuten lang ohne trocken zu werden) und dann fast bis zur Trockenheit (also noch feucht!) eingeeengt.

Der noch feuchte Rückstand wird mit dem Magnesiastäbchen a) aus Versuch 16. (geringer Kupfergehalt in der Perle) aufgenommen und anschließend in der Oxidationsflamme des Brenners aufgeschmolzen.

Nach dem Aufschmelzen überführen Sie die Perle (immer in der Flamme) langsam am Flammensaum entlang in die **Reduktionszone** des Brenners und entfernen Sie dann rasch aus der Flamme.

In der Hitze erscheint die Boraxperle farblos, beim Erkalten wird sie rubinrot und durchsichtig.

**Wiederholen Sie den Versuch gegebenenfalls mit neu erschmolzener Cu-Boraxperle und angelöstem Blei-Zinn-Gelb.**

**37 ▶▶** Schätzen Sie die Mengenverhältnisse (Spuren, gering, mittel, Überschuß) an Kupfer- und Zinnoxid in ihren Versuchen (Farbwechsel gesehen/nicht oder anders gesehen) ab, und stellen Sie diese Beobachtungen in einer Tabelle zusammen (Tab. 8.).

**Tabelle 8.** Nachweis von Spuren an Kupfer bzw. Zinn über Boraxperle

**Versuch 18.** abschließender Versuch, Abschluß Themenkreis Voruntersuchungen

Wiederholen Sie abschließend Versuch 17. mit der Perle b) (Versuch 16., mittlerer Kupfergehalt) und dem nicht vorbehandelten (angelösten) Blei-Zinn-Gelb.

**Es wird die gleiche Perlenfärbung wie im vorherigen Versuch erwartet.**

Wiederholen Sie den Versuch gegebenenfalls mit einer neu erschmolzenen Cu-Boraxperle und unbehandeltem Blei-Zinn-Gelb.

- 38 ▶▶** Vergleichen Sie ihre Beobachtungen mit Versuch 17.  
Welcher der beiden Versuche ist aussagekräftiger und warum ?

## Pigmentanalytik (Teil II)

### II. Allgemeine mikrochemische Nachweistechiken

#### 1. Kurze Einführung

Mit den im vorangegangenen Teil I des Praktikums besprochenen und teilweise auch praktisch ausgeführten Vorproben haben wir Hinweise auf das Vorliegen bestimmter Pigmente erhalten. In diesem Teil des Praktikums werden wir uns mit den Nachweisen bestimmter **Ionen** näher befassen. Ein *spezifischer Nachweis* für ein bestimmtes Element, Ion, Verbindung usw. ist eine Reaktion, die nur mit diesem Element, diesem Ion oder dieser Verbindung abläuft. Diese Nachweisreaktion wird verkürzt *Nachweis* genannt. Der *spezifische Nachweis* ist der ideale Grenzfall des sogenannten *selektiven Nachweises*. Als selektiv bezeichnet man eine Nachweisreaktion die nur mit einer möglichst kleinen Gruppe von Elementen, Ionen oder Verbindungen einander sehr ähnliche Nachweisreaktionen zeigen. Ein spezifischer Nachweis ist -idealerweise- 100%ig selektiv. In der Praxis der naßchemischen Mikroanalyse wird man deshalb versuchen, möglichst hochselektive Nachweise einzusetzen.

Bisher haben wir nur den qualitativen, stofflichen Aspekt einer Nachweisreaktion betrachtet, d.h. eine Nachweisreaktion muß *chemisch spezifisch* sein. Für den Nachweis aber ebenso entscheidend ist der quantitative, stoffmengenmäßige Aspekt. Dieser quantitative Gesichtspunkt ist mit dem Begriff der *Nachweisempfindlichkeit* verbunden.

Um die Nachweisempfindlichkeit zu quantifizieren, d.h. anhand eines Zahlenwert berechenbar und somit vergleichbar zu machen, hat sich die Einführung der sogenannten **Grenzkonzentration *D*** (von *Dilution* = Verdünnung) als sehr brauchbar erwiesen. Wie jede Konzentration ist *D* das Verhältnis von Stoffmenge zu Volumen. Und da es sich um die *Grenzkonzentration* eines Nachweises handelt, ist es die Mindestkonzentration, die noch zu einem positiven Verlauf der Nachweisreaktion führt.

Für die *Grenzkonzentration D* ergibt sich dann:

$$D = \frac{\text{Erfassungsgrenze } X \text{ in [g, Gramm] noch sicher nachweisbarer Stoff}}{\text{Arbeitsvolumen } Y \text{ in [ml, Milliliter] Probelösung bzw. reines Lösungsmittel}} \quad (\text{II.1})$$

**39** ▶▶ Sind a) 2.5 µg Fe<sup>2+</sup>-Ionen (Mikrogramm) und b) 5 µg Fe<sup>2+</sup> noch sicher in einen Mikrotropfen von jeweils 100 µL (Mikroliter) Volumen nachweisbar?

(Hinweis:  $D(\text{Fe}^{2+}) = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$  und  $1 \text{ g} = 10^6 \mu\text{g}$ )

Die  $D$ -Werte sind sehr kleine Zahlenwerte. Vereinbarungsgemäß wird - ganz wie beim  $\text{pH}$ -Wert oder den  $\text{pK}$ -Werten - der negative dekadische Logarithmus gebildet:

$$\text{p}D = -\log_{10}D . \quad (\text{II.2})$$

$\text{p}D$  heißt *Grenzexponent*. Schließlich wird noch zwischen absolutem,  $\text{p}D_a$ , und relativem,  $\text{p}D_r$ , Grenzexponenten unterschieden.

Der absolute  $\text{p}D_a$ -Wert gibt die Grenzkonzentration des nachzuweisenden Stoffes im reinen Lösungsmittel (in der Regel Wasser) ohne Gegenwart anderer (oft störender) Stoffe an.

Der relative  $\text{p}D_r$ -Wert gibt die Grenzkonzentration des nachzuweisenden Stoffes in Gegenwart anderer (dann immer mit zu benennender) Stoffe an. Die relative Grenzkonzentration  $D_r$  ist oft nicht nur von der Art der begleitenden Stoffe, sondern auch von deren Begleitkonzentration im Arbeitsvolumen abhängig.

Am Beispiel der einfachen und sehr selektiven Kristallfällung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit Schwefelsäure unter Bildung der charakteristischen "Doppelfächer"-Gipskristalle (Calciumsulfat-Dihydrat,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , vergl. auch Versuch 20.) soll der Zusammenhang zwischen relativer und absoluten Grenzkonzentration aufgezeigt werden.

*Ein Beispiel:* Der Nachweis von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen mit Schwefelsäure als Nachweisreagenz (vergl. auch Versuch 20.) wird als Kristallfällung ausgeführt und so beschrieben:

gesuchter Stoff	Reagenz	Ausführungsform	$pD_a$	Störungen Grenzverhältnisse	$pD_r$
$\text{Ca}^{2+}$	Schwefelsäure	Kristallfällung	5,5	Ce, La, Th, Sc, $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$  1:100 Sr, Ba 1:100 Mg 1:10 Sr, Ba 1:1 Sr, Ba 1:10 Mg 1:1 Mg	0,0  0,0 3,8 4,0 4,7 4,9 5,5

Die Angabe  $pD_r = 3,8$  (1:100 Mg) besagt, daß bei einer Störung durch den 100fachen Überschuß an  $\text{Mg}^{2+}$  noch  $158 \mu\text{g/ml}$   $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen neben  $15,8 \text{ mg/ml}$   $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen sicher nachgewiesen werden können.

**40 ▶▶** Was besagt dann die Angabe  $pD_r = 4,0$  (1:10 Sr, Ba) ?  
(Hinweis: Die Störungen sind additiv.)

Abschließend soll eine grobe Einteilung der Nachweisempfindlichkeiten anhand der  $pD_a$ - und  $pD_r$ -Werte gegeben werden. Sinken die Werte unter 3,0, so ist der Nachweis wenig empfindlich und für die mikrochemische Analyse nicht geeignet. Zwischen 3,0 und 5,0 liegen die empfindlichen Nachweise und darüber die sehr empfindlichen.  $pD_r = 0,0$  ist nicht zu streng aufzufassen. Dieser Wert besagt nur, daß ein nach dem  $pD_a$ -Wert als empfindlich und selektiv ausgewiesener Nachweis in Gegenwart der genannten Begleitstoffe zu unempfindlich wird. Anwendung, Zuverlässigkeit und Aussagekraft des gestörten Nachweises werden zunehmend unsicherer. Es ist Achtung geboten. Häufig jedoch führen geringe Mengen der störenden Substanzen nicht zu einer vollständigen Aufhebung von Selektivität und Empfindlichkeit.

## 2. Mikrochemische Nachweistechiken

Setzen wir vereinfachend den Beginn der sogenannten Spurenanalytik mit einer bestimmten Grenzkonzentration  $D_{\text{trace}}$  fest:

$$\begin{aligned} D_{\text{trace}} &= 1 \mu\text{g/l oder} \\ &= 1 \text{g Stoff pro } 10^9 \text{ g Lösung (mit der Dichte } \rho = 1 \text{ kg l}^{-1}\text{) oder} \\ &= 1 \text{ ppb (parts per billion, d.h. 1 Teil in 1 Milliarde Teilen)} \end{aligned}$$

Kommerzielle Spektralphotometer (Colorimeter) können Stoffmengen in diesem Konzentrationsbereich erfassen.

**41** ▶▶ Welchen  $pD$ -Wert hätte dann ein spurenanalytischer Nachweis ?  
(Hinweis:  $D$  in g/ml)

Sehr empfindliche Nachweise in der naßchemischen Mikroanalyse haben  $pD$ -Werte von  $pD \approx 6$ . Die naßchemische Mikroanalyse ist demnach keine spurenanalytische Methode. Um dennoch sehr geringe Absolutmengen  $X$  naßchemisch erfassen zu können, muß das Arbeitsvolumen  $Y$  möglichst klein gehalten werden (vergl. Gl. (II.1) ). Ein Tropfen aus der Pipettenflasche entspricht in etwa einem Arbeitsvolumen von  $Y = 0.03 \text{ ml}$ . Nehmen wir einen  $pD$ -Wert von  $pD = 5.0$  an (empfindlicher Nachweis), dann ist die Grenzkonzentration  $D = 10 \mu\text{g/ml}$ . Damit der Nachweis noch positiv verläuft, muß im Tropfen mindestens

$$\begin{aligned} X &= D \cdot Y \\ &= 10 \mu\text{g/ml} \cdot 0.03 \text{ ml} \\ &= 0.3 \mu\text{g} \end{aligned}$$

gelöst sein. Oft stehen zur Analyse nur einige Nanogramm Pigment als Absolutmenge zur Verfügung.

**42** ▶▶ Wie können Sie bei sehr geringen Absolutmengen an Pigment die Aussagekraft des betreffenden Nachweises steigern?

## 2.1. Kristallfällungen

Eine der häufigsten mikrochemischen Nachweisreaktionen ist die Bildung charakteristischer, schwerlöslicher Kristalle als Reaktionsprodukt zwischen Probe und Nachweisreagenz. Dieser mikrochemische Nachweis wird deshalb Kristallfällung genannt.

Optimale Bedingungen für die Kristallisation sind neben einem möglichst kleinen *Löslichkeitsprodukt* u.a.:

- ein geringes Reaktionsvolumen (Probe- und Reagenztropfen),
- eine ausreichende Konzentration an nachzuweisendem Stoff (in der Regel ein Kation) im Probetropfen,
- eine schnelle Kristallkeimbildung (z.B. durch gelindes Erwärmen des Objektträgers) und
- einem sich daran anschließenden langsamen Kristallwachstum (z.B. durch Wiederabkühlen des Objektträgers).

**43** ▶ Formulieren Sie das Löslichkeitsprodukt  $K_L$  von Calciumsulfat!

Was besagt der  $pK_L$ -Wert?

Welche  $Ca^{2+}$ -Konzentration (in mol/l) hat ein Gipswasser (Wasser über einem Gipsbodenkörper), wenn Ihnen der Wert  $pK_L(CaSO_4) = 4.32$  gegeben ist?

Eine gute Beschreibung der mikroskopischen Beobachtung, verbal und ggf. auch bildlich durch eine kleine Skizze, ist äußerst hilfreich und für spätere Vergleiche sehr nützlich. Hier sind u.a. festzuhalten:

- Form und Orientierung der sich bildenden Kristalle,
- Farbe und mögliche Farbänderung während der Kristallisation,
- Farbwechsel oder -vertiefung und
- weitere optische Eigenschaften (Transparenz, Lichtbrechung, Verhalten im polarisierten Licht etc.).

**Versuch 19.** Auflösung von Kreide mit verdünnter Salzsäure

Auf dem Objektträger wird ein Mikrotropfen verdünnte Salzsäure plaziert. Der Mikrotropfen wird mit einer Glaskapillare erzeugt, die zuvor an einem Tropfen aus der Originalpipettenflasche "Salzsäure, 2 molar" durch Kapillarwirkung gefüllt wurde.

- 44** ▶ Schätzen Sie das Größenverhältnis (der Volumina) zwischen einem Tropfen aus der **Pipettenflasche** und einem aus der ausgezogenen **Kapillare** auf den Objektträger übertragenen Tropfen ab.  
(*Hinweis:* Verwenden Sie hierzu die Volumenformeln für den Kreiszylinder bzw. die Kugel).

Plazieren Sie neben dem Tropfen ein paar Partikel Kreide. Überführen Sie mit einem abgeschmolzenen Glasfaden unter gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung die Kreidepartikel in den Flüssigkeitstropfen.

- 45** ▶ Beschreiben Sie ihre Beobachtung. Formulieren Sie eine einfache chemische Gleichung, die diese Beobachtung stützt.

Engen Sie anschließend den Flüssigkeitstropfen auf dem Objektträger vorsichtig über der Flamme des Spiritusbrenners ein und verfolgen Sie die **beginnende** Kristallisation unter dem Mikroskop.

- 46** ▶ Fällt Ihnen etwas auf ? Versuchen Sie, die zu beobachtende Veränderung zu erklären.

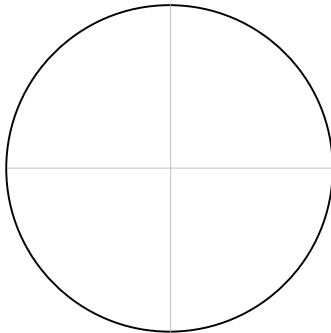
**Objektträger mit Rückstand für nächsten Versuch aufbewahren !**

**Versuch 20.** Bildung von Gipskristallen aus Kreide und verdünnter Schwefelsäure

Den Rückstand aus Versuch 19. mit einem Mikrotropfen verdünnter **Schwefelsäure** versetzen (Vorgehen wie in Versuch 19. beschrieben).

Tropfen auf dem Objektträger über der Flamme (Spiritusbrenner, sehr geringe örtliche Erwärmung) etwas einengen. **Dabei darf kein Eintrocknen des Tropfens auf dem Objektträger eintreten.** Die **beginnende Kristallisation** vom Tropfenrand aus unter dem Mikroskop beobachten.

**47** ▶ Beschreiben Sie ihre Beobachtung und formulieren Sie eine einfache chemische Gleichung, die ihre Beobachtung stützt.



**48** ▶ Skizzieren Sie die sich bildenden Kristalle. **Um einen Vergleich über die Qualität der von Ihnen erzeugten Kristalle zu erhalten, sollten Sie die Versuche 19. und 20. mehrfach wiederholen.**

Geben sie eine prägnante Beschreibung der sich bildenden Kristalle und formulieren Sie eine kurze, aber treffende Abbildungslegende (Abb. 3.).

Vergessen Sie dabei nicht, den Abbildungsmaßstab mit anzugeben (ca. .... Vergrößerung).

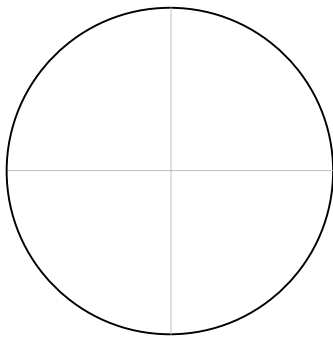
Abb. 3. ....

**Versuch 21.** Auflösung von Gips in verdünnter Salzsäure

Bringen Sie direkt aus der Pipettenflasche einen etwas größeren Tropfen verdünnte **Salzsäure** auf einen Objektträger. Lösen Sie darin vorsichtig in der Wärme (Spiritusbrenner) eine eher kleine Skalpellspitze voll Gips.

Lassen Sie abkühlen und kontrollieren Sie von Zeit zu Zeit (über die Dauer des Praktikums), ob bereits eine Rekristallisation des Gipses eingetreten ist.

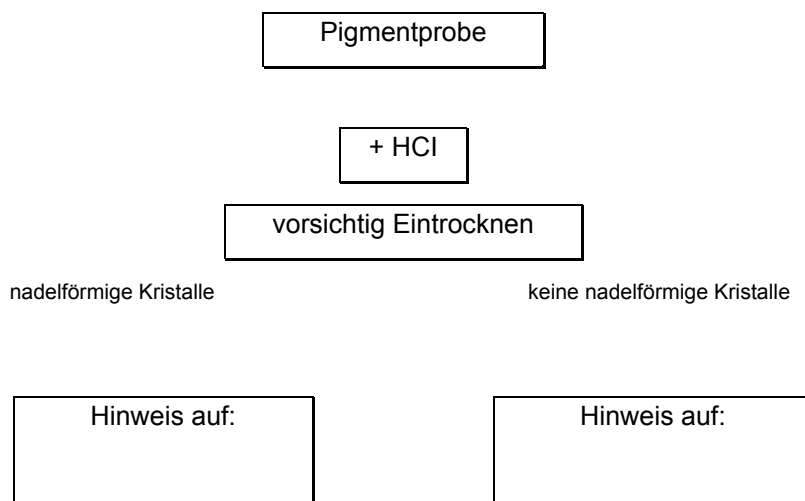
**49** ▶ Wann etwa (Zeitdauer nach vollständiger Auflösung in der Wärme) setzt die Kristallbildung ein ?



**50** ▶ Skizzieren Sie die sich bildenden Kristalle und vergleichen Sie die Formen mit denen von Ihnen beobachteten und gezeichneten Formen in Abbildung 3.

Abb. 4 Charakteristische Gipsnadeln (feine Kristallnadeln, Doppelfächerform), Calciumsulfat-Di-Hydrat, ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), Vergr. ca. .... fach

**51** ▶ Vervollständigen Sie das folgende Flussdiagramm:

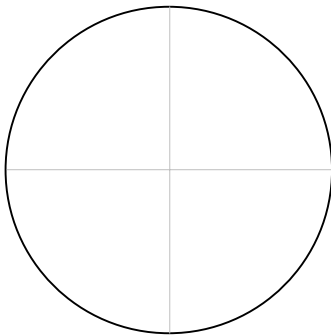


**Versuch 22.** Kristallbild von Bleinitrat

Auf dem Objektträger wird ein Mikrotropfen verdünnte **Salpetersäure** plaziert. Plazieren Sie neben dem Tropfen ein paar Partikel Bleiweiß. Überführen Sie mit einem abgeschmolzenen Glasfaden unter gleichzeitiger mikroskopischer Beobachtung die Bleiweißpartikel in den Flüssigkeitstropfen.

**52** ▶ Beschreiben Sie ihre Beobachtung und formulieren Sie eine einfache chemische Gleichung, die ihre Beobachtung stützt.

Engen Sie anschließend den Flüssigkeitstropfen auf dem Objektträger vorsichtig über der Flamme des Spiritusbrenners ein und verfolgen Sie die **beginnende Kristallisation** unter dem Mikroskop.



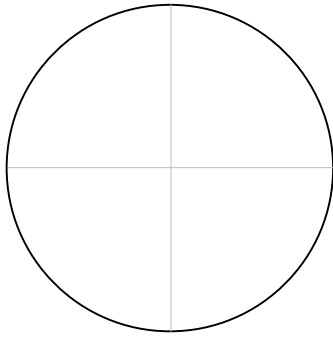
**53** ▶ Skizzieren Sie die gebildeten Kristalle (Abb. 5). Verfahren Sie dann weiter wie unter Abb 3. vorgeschlagen (Bildlegende, Vergrößerung usw.).

Abb. 5. ....

**Objektträger mit Rückstand für nächsten Versuch aufbewahren !**

Versuch 23. Bleiweiß und verdünnte heiße Salzsäure

Wiederholen Sie Versuch 22. in gleicher Weise, jedoch unter Verwendung von verdünnter **Salzsäure** als Säuretropfen.



**54** ▶ Skizzieren Sie auch hier die gebildeten Kristalle. Betrachten Sie die Kristalle mikroskopisch auf schwarzem Untergrund. Vergleichen Sie die Löslichkeit von  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{PbCl}_2$ . Ist die Kristallform von Bleinitrat und Bleichlorid charakteristisch? Lässt sich die Kristallbildung als selektiver Bleiionen-Nachweis nutzen ?

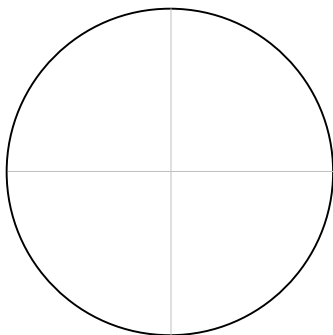
Abb. 6. ....

#### Versuch 24. Fällung von gelbem Bleiiodid

Den Rückstand auf dem Objektträger von Versuch 22. mit einem Tropfen verdünnter Essigsäure versetzen und dann an den Tropfenrand ein Körnchen festes Kaliumiodid plazieren und mit der Flüssigkeit in Kontakt bringen.

Unter dem Mikroskop die beginnende Bildung der gelben, hexagonalen  $\text{PbI}_2$ -Kristalle beobachten.

Nach einiger Zeit werden die gelben Kristalle farblos (Bildung von  $\text{K}_2[\text{PbI}_4]$ ). Erfassungsgrenze dieser einfachen Kristallfällungsreaktion  $0.2 \mu\text{g/ml}$ .



**55** ▶ Skizzieren Sie die gebildeten Kristalle (Abb. 7). Verfahren Sie dann weiter wie unter Abb 5. vorgeschlagen (Bildlegende, Vergrößerung usw.).

Abb. 7. ....

**56** ▶ Die komplexe Wiederauflösung des anfänglich gebildeten Blei(II)iodids gibt sich durch die Farblosigkeit des gebildeten Kaliumtetraiodoplumbat(II) zu erkennen. Formulieren Sie diese Reaktion und benennen Sie die einzelnen chemischen Verbindungen!

**Versuch 25.** Löseversuch von Blei-Zinn-Gelb (Bleistannat)

Eine Mikromenge Blei-Zinn-Gelb (vergl. auch Versuch 17., S. 30) wird mehrfach mit einem Tropfen konzentrierter **Salpetersäure** in der Wärme auf dem Objektträger bis zur Trockene behandelt. Beobachten Sie nach jedem Anlöseversuch den Rückstand auf möglicherweise gebildete Kristallisationsprodukte.

**Objektträger mit Rückstand für nächsten Versuch aufbewahren !**

**57 ▶▶** Zinnstein,  $\text{SnO}_2$ , ist im Gegensatz zu Massicot,  $\text{PbO}$ , weder in Säuren noch Laugen löslich. Blei-Zinn-Gelb und Bleigelb lassen sich also einfach unterscheiden.

Neapelgelb (Bleiantimonat,  $\text{Pb}(\text{SbO}_3)_2$ ) ist wie Blei-Zinn-Gelb nur in heißem *Königswasser* löslich.

Wie könnten Sie dennoch Neapelgelb von Blei-Zinn-Gelb unterscheiden (vergl. Versuch 17.)?

**58 ▶▶** Was ist Königswasser (*aqua regia*)?

Doppel- und Tripelsalze zeigen oft charakteristische Kristallisationsformen, die zur Unterscheidung und zum Nachweis bestimmter Ionen genutzt werden können. Als mikrochemische Kristallfällung sollen hier die Bildung von kubisch schwarzem  $K_2PbCu(NO_2)_6$ , dem sogenannten *Tripelnitrit*, und den farbigen Mischkristallen  $(Me^{II}, Zn)[Hg(SCN)_4]$  des Zinktetraarhodanomercurat(II) in einigen Versuchen etwas näher untersucht werden. Das Metallion  $Me^{II}$  steht für  $Co^{2+}$  und  $Cu^{2+}$ .

### Versuch 26. Blei(ionen)nachweis als sog. "Tripelnitrit"

Der weiße Rückstand auf dem Objektträger von Versuch 25. wird mit einem Tropfen (Mikrotropfen, Kapillare) von 1%iger **Kupferacetatlösung** versetzt und über dem Spiritusbrenner vorsichtig zur Trockene eingedampft.

Während des Erhaltens wird auf einem zweiten Objektträger je ein Pipettentropfen 30%ige  $KNO_2$ -Lösung und ein Tropfen Natriumacetat/Essigsäure-Pufferlösung plaziert, anschließend vermischt und das so bereitete *Nitritreagenz* mit einer Kapillare aufgenommen.

Der jetzt erkaltete Rückstand auf dem anderen Objektträger wird nun zum Teil mit einem Tropfen des Nitritreagenzes benetzt.

Sind die Bedingungen günstig, so bilden sich innerhalb von 3 Minuten verhältnismäßig große, schwarze Kristalle. Die Kristallisation der ziemlich löslichen, braun bis schwarz gefärbten Quadrate und Rechtecke des *Tripelnitrits*,  $K_2PbCu(NO_2)_6$ , ist **spezifisch** für **Blei(ionen)**. Die Grenzverhältnisse sind:

$$Pb^{2+}:Cu^{2+} = 1 : 300 \text{ und } Pb^{2+}:Hg^{2+} = 1 : 100 .$$

**59** ▶ Beschreiben Sie ihre Beobachtungen!

**60** ▶ Bleiacetat,  $Pb(Ac)_2$ , wurde früher -diabolisch- auch *Bleizucker* genannt. Es ist wie alle Bleiverbindungen **stark giftig** !

Die Tripelnitrit-Bildung können Sie auch zum Nachweis von  $Cu^{2+}$ -Ionen verwenden. Was müssten Sie an Versuch 26. ändern ?



Der Nachweis von Zink als charakteristischer Bestandteil eines Pigmentes weist stets auf ein zeitlich junges Kunstwerk hin:

Zinkweiß (1835), Lithopone (1847), Elkadur (1949), Zinkgelb (1850), Kobaltgrün, Rinmans-Grün (Anfang 19. Jhd.)

Die Jahreszahlen in den Klammern geben den Zeitpunkt an, seit dem die genannten Pigmente in Gebrauch sind.

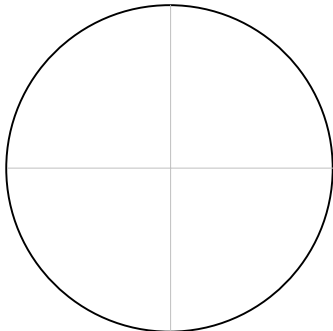
**Versuch 27.** Zink(ionen)nachweis über die Kristallfällung als Zinktetrarhodanomercurat(II)

$$pD_a = 5.5 \quad pD_r = 0 \quad \text{Cu}$$

$$pD_r = 3.3 \quad 1:10 \quad \text{Mn}^{2+}$$

$$pD_r = 4.3 \quad 1:100 \quad \text{Ag}^+$$

Eine Mikromenge Zinkweiß wird mit einem Mikrotropfen verdünnter (2 molarer) **Schwefelsäure** auf dem Objektträger gelöst. Neben den so gebildeten Zinksulfat-tropfen wird ein Mikrotropfen der Ammoniumtetrarhodanomercurat(II)-Lösung gesetzt, ohne daß sich beide Flüssigkeitstropfen berühren. Mit einem abgeschmolzenen Glasfaden werden nun beide Tropfen unter mikroskopischer Betrachtung vereint.

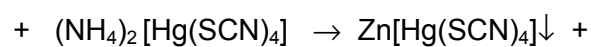


**61** ▶ Skizzieren Sie die gebildeten Kristalle (Abb. 8).  
Verfahren Sie dann weiter wie unter Abb 5. vorgeschlagen (Bildlegende, Vergrößerung usw.).

Abb. 8. ....

**Objektträger mit Rückstand für nächsten Versuch aufbewahren !**

**62** ▶ Vervollständigen Sie die dem Nachweis zugrundeliegende Reaktionsgleichung und benennen die einzelnen Verbindungen:



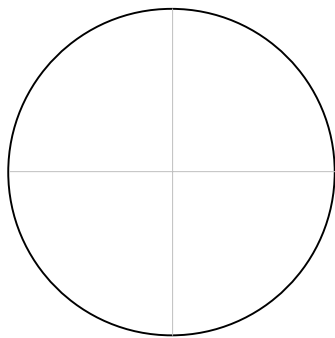
Zinksulfat

Ammoniumsulfat

In Ergänzung des Nachweises von Zink(ionen) in Versuch 27. kann der Nachweis durch Zugabe von Cobalt(II)chlorid noch spezifischer gestaltet werden. In Gegenwart von  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen bilden sich lichtblaue Prismen, die sich oft zu sehr charakteristischen **Rosetten** zusammenlagern. Diese Mischkristallbildung von  $(\text{ZnCo})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_2$  ist sehr empfindlich, selektiv ( $pD_a(\text{Co}^{2+}/\text{Zn}^{2+}) = 5.7$ ) und somit zum mikrochemischen Cobalt(ionen)nachweis besonders geeignet.

**Versuch 28.** Cobaltnachweis Mischkristallbildung zwischen  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  und  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$

Setzen Sie neben den Tropfen auf dem Objektträger von Versuch 27. einen Mikrotropfen der vorbereiteten  $\text{CoCl}_2$ -Lösung (1mg pro ml). Verbinden Sie nun beide Tropfen mit einem abgeschmolzenen Glasfaden und beobachten Sie die Veränderungen am Kristall unter dem Mikroskop.



**63** ▶ Skizzieren Sie die gebildeten Kristalle (Abb. 9).  
Verfahren Sie dann weiter wie unter Abb 5. vorgeschlagen  
(Vergrößerung usw.).

Abb. 9. Mischkristallbildung zwischen  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  und  $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ , lichtblaue Rosetten, Vergrößerung ca. .... fach

Auch Kupferionen bilden mit  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  charakteristisch gefärbte Mischkristalle. Die anfänglich weißen Rosetten von  $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  wechseln unter Mischkristallbildung in violett bis amethystfarben.

**Versuch 29.** Mischkristallbildung zwischen  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ - und  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen

*Wiederholen Sie Versuch 28. und wandeln Sie Versuch 29. nur dadurch ab, daß Sie statt der vorbereiteten  $\text{CoCl}_2$ -Lösung jetzt die vorbereitete  **$\text{CuCl}_2$ -Lösung** verwenden.*

**64** ▶ Beschreiben Sie kurz ihre mikroskopische Beobachtung !

Abschließend zum Themenkreis Kristallfällungen und gleichzeitig überleitend zu den Nachweisen mit charakteristischen Farbreaktionen die folgenden Versuche mit Kaliumchromat/-dichromat:

**Versuch 30.** pH-Abhängigkeit der Färbung von Chromat/Dichromat

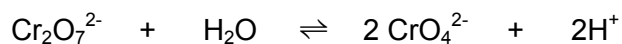
Bringen Sie auf einem Objektträger mit doppelter Aushöhlung in jede Vertiefung einen Tropfen  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung.

Lassen Sie nun je einen Mikrotropfen

alkalisch ▶ a) verd. Ammoniaklösung und  
sauer ▶ b) verdünnte Schwefelsäure

vom Rand in den Dichromattropfen laufen.

**65** ▶ Beobachten Sie die Farbänderung unter dem Mikroskop und ordnen Sie die Farben der folgenden Gleichung zu:



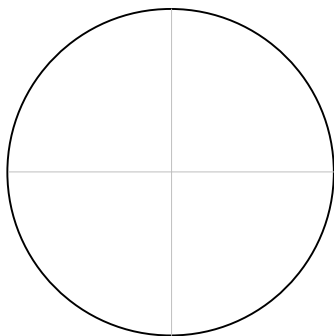
**Objektträger mit beiden Lösungen für nächsten Versuch aufbewahren !**

**Versuch 31.** Fällung von Silberchromat/Silberdichromat ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

Bringen Sie den Rand des Chromat- bzw. Dichromattropfens mit einem festen  $\text{AgNO}_3$ -Kristall in Berührung. Beobachten und skizzieren Sie (Abb. 10.) unter dem Mikroskop die Auflösung des Silbernitratkristalls und gleichzeitige Kristallbildung. Die speerförmigen dunkelroten Kristalle sind sehr charakteristisch. Silberdichromat bildet trikline Kristalle, die im polarisierten Licht schwachen Hell-Dunkel-**Pleochroismus** zeigen.

**66** ▶▶ Was ist Pleochroismus ?

**67** ▶▶ Geben Sie einige Pigmentbeispiele mit stark ausgeprägten Pleochroismus !



**68** ▶▶ Skizzieren Sie die gebildeten Kristalle (Abb. 10).  
Verfahren Sie dann weiter wie unter Abb 5.  
vorgeschlagen  
(Bildlegende, Vergrößerung usw.).

Abb. 10. ....

## 2.2. Farbreaktionen

Neben der selektiven Kristallfällung kann die Bildung von farbigen Komplexen mit dem nachzuweisenden Kation als Zentralion für einen schnellen und empfindlichen Nachweis genutzt werden. Typische lösliche Metallfarbkomplexe bilden sich mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  bzw.  $\text{KSCN}$  (Ammoniumrhodanid bzw. Kaliumisothiocyanat).  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen geben eine tief blutrote Färbung ( $pD_a = 4.5$ ).  $\text{Bi}^{3+}$ - und  $\text{Co}^{2+}$ -Ionen geben mit festem  $\text{KSCN}$  einen gelben bzw. blauen Rhodanidfarbkomplex ( $pD_a(\text{Bi}^{3+}) = 4.7$  bzw.  $pD_a(\text{Co}^{2+}) = 6.0$ ).

### **Versuch 32.** Bildung von tiefrotem Eisen(III)rhodanid, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

Bringen Sie auf einem Objektträger mit doppelter Aushöhlung in jede Vertiefung einen Tropfen  $\text{FeCl}_3$ -Lösung (fertige Lösung: 1mg  $\text{Fe}^{3+}$  pro Liter). Geben Sie nun in den einen Tropfen ein paar Kristalle Oxalsäure; den anderen Tropfen belassen Sie unverändert. Erwärmen Sie den Tropfen mit dem Oxalsäurezusatz etwas (nicht eindampfen!).

**69 ▶▶** Oxalsäure ist ein starker Komplexbildner. Die Komplexe sind jedoch in Wasser schwer löslich. Neben der Komplexbildung wirkt Oxalsäure stark reduzierend. Was passiert mit den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen nach Zugabe der Oxalsäure? Formulieren Sie den Vorgang im Tropfen in Form einer Reaktionsgleichung!

Nach kurzem Abkühlen werden beide Tropfen mit einem Mikrotropfen (Kapillare)  $\text{KSCN}$ - bzw.  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung versetzt.

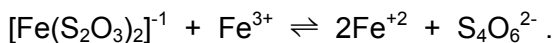
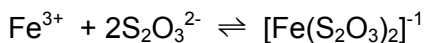
Oft stören  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen den Nachweis eines bestimmten Ions. Beispielsweise kann der  $\text{Cu}^{2+}$ -Nachweis über die farbige Mischkristallbildung von  $(\text{CuZn})[\text{Hg}(\text{SCN})_4]_2$  durch das tiefrotgefärbte  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  völlig überdeckt werden. Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen können durch die Bildung des farblosen  $\text{FeF}_6^{3-}$ -Komplexes "maskiert" werden (vergl. Sie hierzu auch Versuch 4.).

**Versuch 33.** Maskierung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{FeF}_6^{3-}$ -Komplexierung

Bringen Sie auf einem Objektträger mit doppelter Aushöhlung in jede Vertiefung einen Tropfen  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ -Lösung. Versetzen Sie den einen Tropfen mit ein paar Kristallen Kaliumfluorid und erwärmen sie diesen zur besseren KF-Auflösung. Nach dem Abkühlen versetzen Sie beide Tropfen mit einem Mikrotropfen Eisen(III)chlorid.

**70** ▶▶ Wie würden Sie die Stabilität (Reihenfolge) der Komplexionen  $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  und  $\text{FeF}_6^{3-}$  nach den gemachten Beobachtungen beurteilen ?

Abschließend noch ein sehr empfindlicher Kupfernachweis, der auf der katalytischen Wirkung von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen bei der Entfärbung von Eisen(III)rhodanid durch Reduktion der  $\text{Fe}^{3+}$ - zu  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen durch Thiosulfationen,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :



Der  $\text{pD}_a$ -Wert weist mit  $\text{pD}_a = 7.0$  auf einen sehr empfindlichen Nachweis hin.

**Versuch 34.** Spurennachweis von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen mit  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Mischen Sie auf einem Objektträger mit doppelter Aushöhlung in beiden Vertiefungen je einen Tropfen der vorbereiteten Lösungen von Natriumthiosulfat und Eisenrhodanid. Geben Sie nun in einen der beiden Tropfen eine Spur von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen (beispielsweise ein Mikrotropfen eines zuvor verdünnten Tropfens der fertigen  $\text{CuCl}_2$ -Lösung). Messen Sie unmittelbar nach Vermischen die Zeit bis zur Entfärbung jedes Tropfens.