

## 10 Identifizierung und Charakterisierung von Füllstoffen und Pigmenten

Füllstoffe sind entweder fein gemahlene, natürlich vorkommende Mineralien oder synthetisch hergestellte anorganische Verbindungen. Nur in ganz wenigen Ausnahmefällen werden heute organische Füllstoffe eingesetzt.

Gemeinsam ist allen, dass sie eine geringe Wasserlöslichkeit und eine hohe Weiße haben müssen. Die wichtigsten Füllstoffe sind in Tabelle 1 unter Angabe ihrer besonderen Eigenschaften zusammengestellt.

Chemisch gehören sie zu den chemischen Familien: Silikate (Kaolin, Talkum), Carbonate (Kalk, Kreide), Sulfate (Gips, Schwerspat) und Oxide (Titandioxid, Kieselsole).

### 10.1 Bestimmung der Gesamtmenge an anorganischem Material

Die Gesamtmenge des in einer Probe (Papier, Faserstoff etc.) enthaltenen anorganischen Materials wird auch als „Asche“ bezeichnet, was deutlich macht, wie diese einfach bestimmt werden kann. Beim Verbrennen von organischem Material entsteht im Wesentlichen nur  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf, eventuell noch  $\text{SO}_2$  oder  $\text{NH}_3$ . Diese Gase entweichen, es bleiben keine Rückstände. Dagegen bilden die anorganischen Bestandteile Salze oder Oxide, die in der Regel bei normalen Flammentemperaturen nicht einmal schmelzen, geschweige denn flüchtige Gase bilden. Die Verbrennungsrückstände, die Asche, enthält also alle anorganischen Bestandteile der Probe.

Unter Veraschung versteht man ein kontrolliertes Verbrennen durch Erhitzen auf  $(575 \pm 25)^\circ\text{C}$ , so lange, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu beobachten ist (Wägen nach Abkühlen im Exsikkator auf Raumtemperatur). Das Verbrennen muss zugfrei und darf nicht zu heftig erfolgen, damit nicht feine Flugasche weggetragen werden kann.

Die Mineralien liegen in der Asche als wasserfreie Salze vor (bzw. als Oxide). Bei dieser Temperatur zersetzen sich die empfindlichen Carbonate noch nicht und bleiben als solche erhalten. Die „Asche“ ungestrichener Papiere besteht zum überwiegenden Teil aus Füllstoff, bei gestrichenen Papieren finden sich auch in ihr noch die anorganischen Streichpigmente.

Die Aschemenge wird in Prozent der gesamten Papiermasse (getrocknet) angegeben.

#### Bestimmung des Glührückstands:

Zur Bestimmung des Glührückstandes wird entweder die Asche bei  $(900 \pm 25)^\circ\text{C}$  geglüht oder die ursprüngliche Probe wird von vorneherein bei dieser Temperatur verascht. Dabei geben Carbonate  $\text{CO}_2$  ab und liegen dann als Oxide vor. Das gesamte Carbonat besteht überwiegend aus Calciumcarbonat.

Aus der Differenz Glührückstand – Asche kann praktisch die Menge an Carbonat berechnet werden

### 10.2 Qualitative Identifizierung von anorganischen Bestandteilen

#### 10.2.1 Übersicht über Methoden der Identifizierung und Charakterisierung

Die anorganischen Bestandteile können nach physikalischen, physiko-chemischen und chemischen Methoden identifiziert werden.

### Physikalische Identifizierung

- Mikroskopie
  - Varianten
    - Lichtmikroskopie (Durchlicht oder überwiegend Auflicht): Mit sichtbarem Licht ist die erreichbare Auflösung nicht besser als 0,5  $\mu\text{m}$  (kleinere Details werden nicht gesehen)
    - Rasterelektronenmikroskopie: Auflösung ca. 0,005  $\mu\text{m}$ , da die verwendete „Wellenlänge“ der Elektronenstrahlen viel kleiner ist als diejenige des sichtbaren Lichts.
  - Information
    - Morphologie (äußere Form) des Kornes
    - Kristallform
- Licht-Doppelbrechung (mit Polarisationsmikroskop)
  - Doppelbrechende Kristalle
- Röntgenbeugung  $\rightarrow$  Kristallstruktur

### Physikalisch-chemische Analyse (apparative Methoden)

- Wichtigste Methoden
  - Röntgenfluoreszenzspektroskopie
  - Atomabsorptionsspektroskopie
- Bestimmung charakteristischer Elemente (z.B. Ca, Al, Si)
- Auch für Spuren-Analyse geeignet (Reinheitsprüfung von Zellstoff oder anderer Rohstoffe)

### Chemische Analyse:

Die Füllstoffe und Pigmente unterscheiden sich zum Teil in ihren Kationen und zum Teil in ihren Anionen. Dies eröffnet die Möglichkeit, über qualitative Anionen- bzw. Kationennachweise, einzelne Füllstoffe zu detektieren bzw. auszuschließen.

### Röntgenstrukturanalyse

Da die Mineralien überwiegend kristallin sind, wirken sie als Beugungsgitter für Röntgenlicht. Sie lassen sich daher auch durch Aufnahme der Röntgen-Diffraktogrammen (Röntgenbeugungsdiagramme) bestimmen. Aus den Röntgen-Beugungswinkeln kann man sehr genau die Gitterdimensionen von Kristallen berechnen. Diese Gitterdimensionen sind ganz charakteristisch für jedes bestimmte Mineral, das auf diese Weise identifiziert werden kann.

Tabelle 1: Charakteristische Materialkenngrößen zur Identifizierung von Füllstoffen und Pigmenten

Füllstoff	Chemische Analyse	Kristallform	Brechungs-Index	spez Gewicht g/cm <sup>3</sup>
Kaolin	Al; Si	hexagonale Plättchen	1,56	2,8
Talkum	Mg; Si	monokline Lamellen	1,57	2,7
Montmorillonit	Al; Si <sub>4</sub>	hexagonale Plättchen	1,56	2,8
Calciumcarbonat (Kreide, Calcit)	Ca; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	orthorhombisch triagonal	1,58	2,7
Barvt	Ba; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	rhombisch	1,64	4,5
Calciumsulfat (Gips, Anhydrit)	Ca; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	orthorhombisch	1,58	0,7 - 2
gefällte Silikate	Si	meist amorph	1,54	2,1
gefälltes Calciumcarbonat	Ca; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	hexagonal oder rhombisch	1,56	2,7
Aluminiumhydroxid	Al	hexagonal	1,58	2,4
Titandioxid	Ti; TiO <sub>2</sub>	tetragonal	2,60	4,2

### 10.2.2 Lichtmikroskopie

Einfacher als ein chemischer Nachweis ist für rein qualitative Prüfungen eine lichtmikroskopische Untersuchung. Die Teilchengestalt ist bei den kristallisierten Füllstoffen meistens so charakteristisch, dass diese leicht direkt erkannt werden können (siehe mikroskopische Bilder von Calciumcarbonat in Abbildung 1).



Abbildung 1: Verschiedene Formen von natürlichem, gemahlenem Calciumcarbonat (Quelle Omya)

Kristallisierte Füllstoffe sind besonders leicht zu erkennen (Abbildung 2):

Gefälltes Calciumcarbonat (PCC)



Kaolin

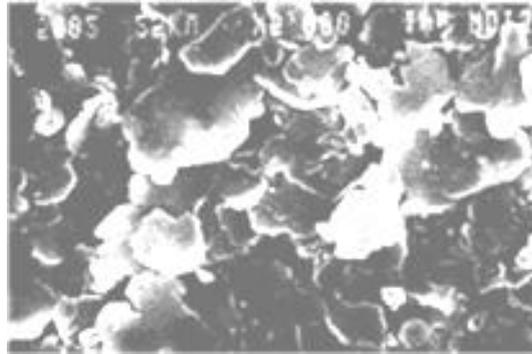
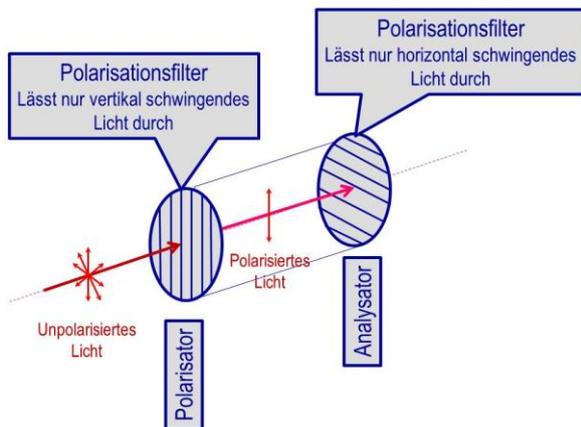


Abbildung 2: Beispiele gut kristallisierter Füllstoffe

### 10.2.3 Identifizierung doppelt brechender Mineralien

Im Polarisationsmikroskop sind Kristalle doppelt brechender Mineralien leicht zu erkennen. Da diese die Schwingungsebene des polarisierten Lichts drehen, sieht man die Kristalle auch, wenn man die Probe in polarisiertem Licht zwischen gekreuzten Polarisator und Analysator betrachtet. Bei dieser Einstellung des Polarisationsmikroskops steht die Schwingungsebene des Lichts, unter dem man die Probe betrachtet, senkrecht zur Ebene des einfallenden Lichts (siehe Abbildung 3). Nicht doppelt brechende Objekte bleiben unter diesen Bedingungen unsichtbar.

Anordnung ohne doppelbrechende Probe



Anordnung mit doppelbrechender Probe

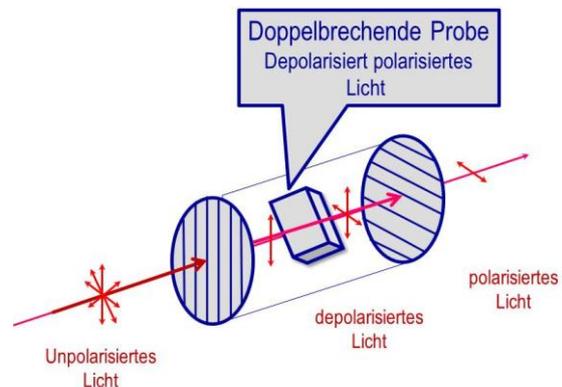


Abbildung 3: Wirkungsweise eines Polarisationsmikroskops

Typisch doppelt brechende Kristalle sind Calcit und Aragonit (siehe Abbildung 7, in der auch deren Kristallform gut zu erkennen ist).

*Calcit*



*Aragonit*



### 10.3 Übliche physikalisch-chemische (apparative) Analysemethoden

#### 10.3.4 Mineral-Identifizierung durch Röntgenbeugung

Röntgenlicht wird an Kristallen ganz spezifisch gebeugt, so dass man aus dem Beugungsmuster („Röntgendiffraktogramm“) meistens eindeutig auf ein bestimmtes Mineral schließen kann.

Die Messung des Kristallpulvers wird wie in Abbildung 4 schematisch gezeigt durchgeführt.

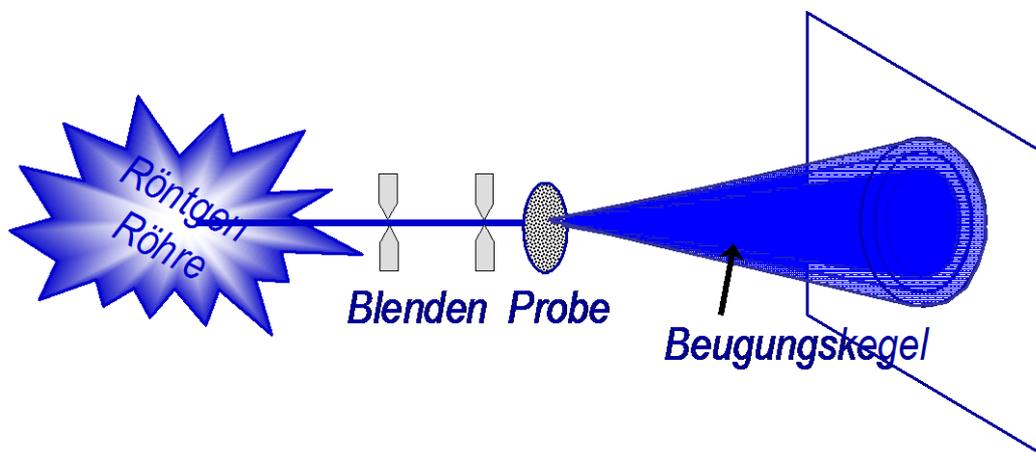


Abbildung 4: Messanordnung für die Röntgenbeugung

Durch die Beugung des Röntgenlichts am Kristallgitter entstehen in der Richtung bestimmter Ablenkungswinkel Licht-Reflexe (Beugungskegel) deren Intensität in Abhängigkeit vom Beugungswinkel gemessen wird. Die erhaltenen Beugungskurven („Diffraktogramm“, siehe Abbildung 5) kommen dadurch zustande, dass nur bei bestimmten Winkeln das Streulicht nicht durch Interferenz ausgelöscht wird. Die Lage der Intensitätsmaxima hängt in eindeutiger Weise von den Dimensionen des Kristallgitters ab, so dass man aus dem Beugungswinkel die jeweils zugrunde liegende Gitterdimension errechnen kann.

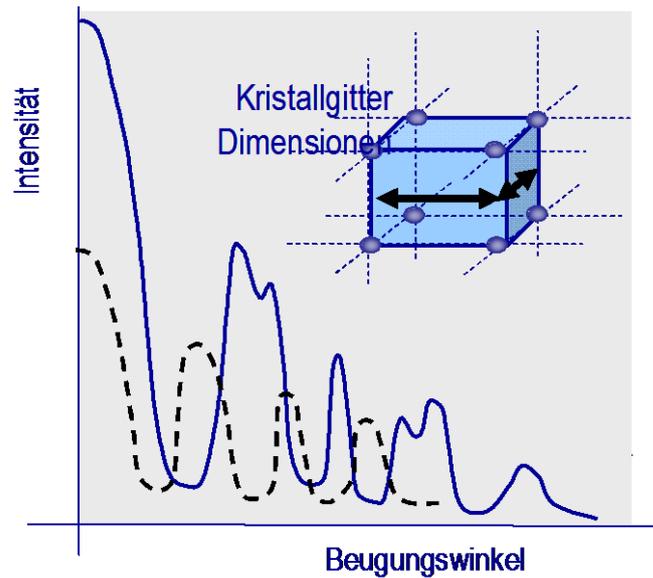


Abbildung 5: Intensität der Röntgenbeugung von Kristallen in Abhängigkeit vom Beugungswinkel

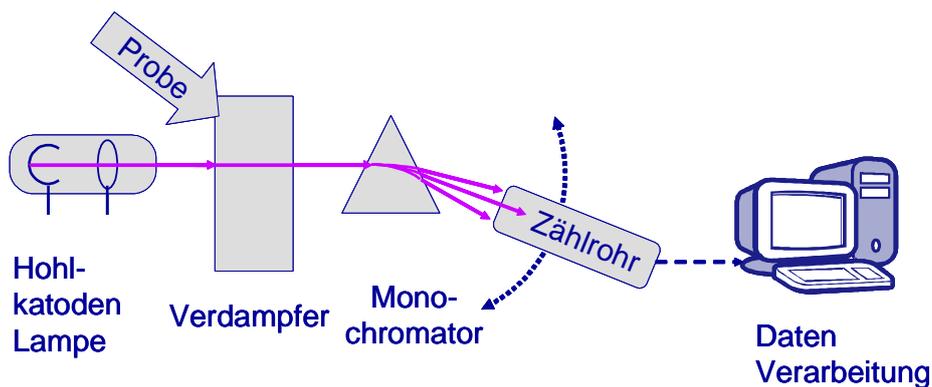
Jeder Kristallgitterabstand „d“ entspricht einem Reflex dessen Reflexwinkel  $\alpha$  durch das Braggsche Gesetz „ $2d \cdot \sin 2\alpha = n\lambda$ “ gegeben ist.

Die aus dem entsprechenden Beugungswinkeln zu berechnenden Gitterabstände sind charakteristisch für das streuende Mineral.

### 10.3.5 Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)

Mit der AAS kann man jeweils ein bestimmtes Element quantitativ bestimmen.

Die Probe wird dabei in einer Flamme verdampft und der Dampf mit Licht bestimmter Wellenlänge durchleuchtet. Das spektral reine Licht erzeugt man mit Hilfe einer Kathodenlampe, deren Glühkathode mit dem gesuchten Element überzogen ist. Licht, das von diesem Element bei Anregung von Außenelektronen dieses bestimmten Elements in der Kathodenhohllampe emittiert wird, wird von der Probe absorbiert.



Warum wird bei der Anregung der Glühkathode das elementspezifische Licht ausgesandt?

Die Valenzelektronen der glühenden Kathode nehmen definierte Energiequanten auf und werden dadurch auf ein höheres Energieniveau gehoben. Beim Zurückfallen des Elektrons auf das Ausgangsniveau wird Licht derselben Quantenenergie ausgesandt

Trifft dieses Licht auf ein gleichartiges Atom in der Probe, wird dort für einen analogen Anregungsvorgang wieder ein Lichtquant der charakteristischen Energie bzw. Wellenlänge absorbiert, ohne dass hier aber wieder ein entsprechendes Quant ausgestrahlt wird.

Emissionswellenlänge = Absorptionswellenlänge

### 10.3.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Auch diese Methode dient zur Elementaranalyse. Sie beruht darauf, dass jedes Element durch Röntgenlicht durch Anregung von kernnahen Elektronen spezifisch angeregt wird. Anschließend wird Röntgenlicht mit einer für das Element charakteristischen Wellenlänge emittiert (Fluoreszenz). Zur Messung wird eine Messanordnung verwendet, wie sie schematisch in Abbildung 6 beschrieben ist.

Die Wellenlänge wird mit einem Analysator-Kristall gemessen (Interferenzwinkel ist charakteristisch für eine bestimmte Wellenlänge (Bragg'sches Beugungsgesetz)). Die Wellenlänge hängt von der Art des Elements ab, die Fluoreszenz-Intensität ist proportional der Konzentration des Elements.

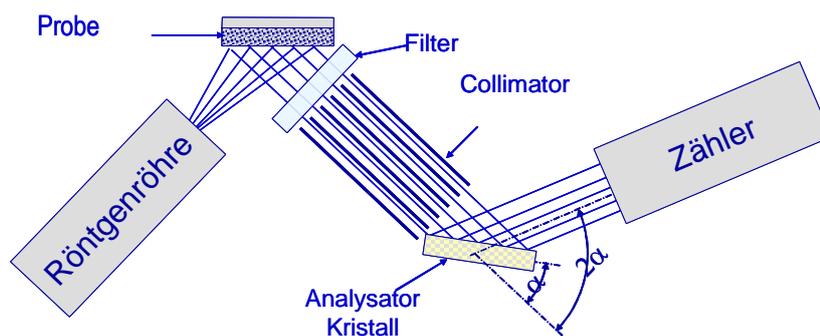


Abbildung 6: Messanordnung zur Bestimmung der Röntgeninterferenz

## 10.4 Chemische Identifizierung

### 10.4.7 Direktnachweise

Für einige Füllstoffe gibt es besondere Nachweise. Leicht nachzuweisen ist z. B. das weitverbreitete  $\text{CaCO}_3$  sowohl in Pulverform als auch in Papieren schnell und sicher über die Reaktion mit  $\text{HCl}$  nachzuweisen (Bildung von  $\text{CO}_2$ -Bläschen).



Bleibt diese Reaktion aus, kann die Anwesenheit von  $\text{CaCO}_3$  in einer Probe definitiv ausgeschlossen werden. Geht allerdings einer Füllstoffbestimmung in Papieren oder Ablagerungen eine Veraschung voraus (z.B. bei  $900^\circ\text{C}$  nach DIN), so ist dieses Prinzip nicht anwendbar, da das Carbonat durch diese Bedingungen schon zersetzt wurde und in der Asche nur noch  $\text{CaO}$  vorliegt ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Generell wird durch eine Veraschung die Löslichkeit und damit der nasschemische Nachweis verschlechtert.

### 10.4.8 Trennungsgang

Um herauszufinden, ob ein gesuchtes Element in einer Probe vorhanden ist, muss man diese Probe mit einem Reagenz behandeln, das nur mit dem gesuchten Elemente ganz spezifisch reagiert. Solche spezifischen Reaktionen sind selten. Meistens reagiert ein Reagens

mit mehreren chemischen Elementen, so dass diese Reaktion nicht eindeutig auf das Vorhandensein eines bestimmten Elements schließen lässt.

Daher muss der Bestimmung häufig eine Trennung der Probe in Gruppen von Verbindungen vorausgehen, damit man dann eine Nachweisreaktion anwenden kann, die innerhalb der Gruppe von Verbindungen spezifisch ist. Die Auftrennung erfolgt durch Behandeln der Probenmischung mit einem Lösemittel, das einen Teil der Verbindungen löst („Auszug“). Aus diesem Auszug wird durch ein Fällungsmittel wieder ein Teil der gelösten Verbindung ausgefällt und durch Abfiltrieren abgetrennt werden. Werden mehrere Lösungs- und Fällungsoperationen nacheinander angewandt und dabei verschiedene Gruppen von Verbindungen isoliert, nennt man das einen Trennungsgang.

Ausgehend von einer veraschten Probe bietet sich ein folgender Trennungsgang an (entnommen „Untersuchungsmethoden Zellstoff und Papier“, Fa. Merck, Darmstadt 1957).

Zur qualitativen Prüfung behandelt man die Asche mit warmer Salzsäure filtriert das Unlösliche ab und teilt das Filtrat in zwei Teile.

Die eine Hälfte des Filtrats versetzt man mit Bariumchloridlösung. Eine weiße Fällung zeigt Sulfat an (*Gips*).

Die zweite Hälfte macht man mit Ammoniaklösung ( $D = 0,96$ ) schwach alkalisch und setzt Ammoniumoxalatlösung zu. Die Bildung eines weißen Niederschlages lässt auf Calcium schließen (*Gips*, *Calciumcarbonat*). Nach  $\frac{1}{2}$  Stunde wird das Calciumoxalat abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von Ammoniaklösung ( $D = 0,91$ ) mit Ammoniumphosphatlösung auf Magnesium geprüft. Eine weiße, kristallinische Fällung deutet auf Magnesiumcarbonat als Füllstoff hin.

Der in Salzsäure unlösliche Teil der Asche (siehe oben) wird getrocknet und in einem Porzellantiegel mit der fünffachen Menge Kaliumnatriumcarbonat 15 Minuten lang vor dem Gebläse geschmolzen. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit warmem Wasser ausgelaugt. Dann wird filtriert. Das Filtrat wird mit Salzsäure ( $D=1,12$ ) angesäuert und mit Bariumchloridlösung versetzt. Eine weiße Fällung deutet auf Sulfat (*Schwerspat*, *Blanc fixe*); ein gallertartiger Niederschlag kann von Kieselsäure herrühren (*Kaolin*).

Der beim Wasserauszug des Schmelzkuchens verbleibende Rückstand wird nach gründlichem Auswaschen mit Wasser in einem Porzellanschälchen mit Salzsäure ( $D = 1,19$ ) scharf zur Trockene eingedampft, der Eindampfrückstand mit Salzsäure ( $D = 1,19$ ) angefeuchtet und mit heißem Wasser aufgenommen. Die abgeschiedene Kieselsäure wird abfiltriert und das Filtrat nach Zusatz von Ammoniumchloridlösung mit Ammoniaklösung ( $D = 0,96$ ) versetzt. Eine voluminöse Fällung rührt von Aluminium her (*Kaolin*, *Ton*).

Das Filtrat der Aluminiumfällung wird siedend heiß mit Ammoniumcarbonatlösung versetzt. Ein evtl. Niederschlag wird in Salzsäure ( $D = 1,19$ ) gelöst und auf Barium und Calcium mittels Flammenfärbung geprüft (*Schwerspat*, *Gips*). Ca gibt eine orange-rote, Ba eine grünliche Färbung. Das Filtrat der Carbonatfällung wird mit Ammoniumphosphatlösung versetzt. Tritt ein Niederschlag auf, dann ist die Anwesenheit von *Talkum* als Füllstoff wahrscheinlich.

Zum Nachweis von Titan versetzt man einen Teil der Alkalischmelze mit verdünnter Schwefelsäure und filtriert. Titan wird im Filtrat bei Zusatz von Perhydrol, Natriumdithionit oder Tannin durch eine orangerote; rotviolette oder voluminöse, bräunliche Fällung angezeigt (*Titandioxid*).

Dieser Trennungsgang ist schematisch in Abbildung 7 veranschaulicht:

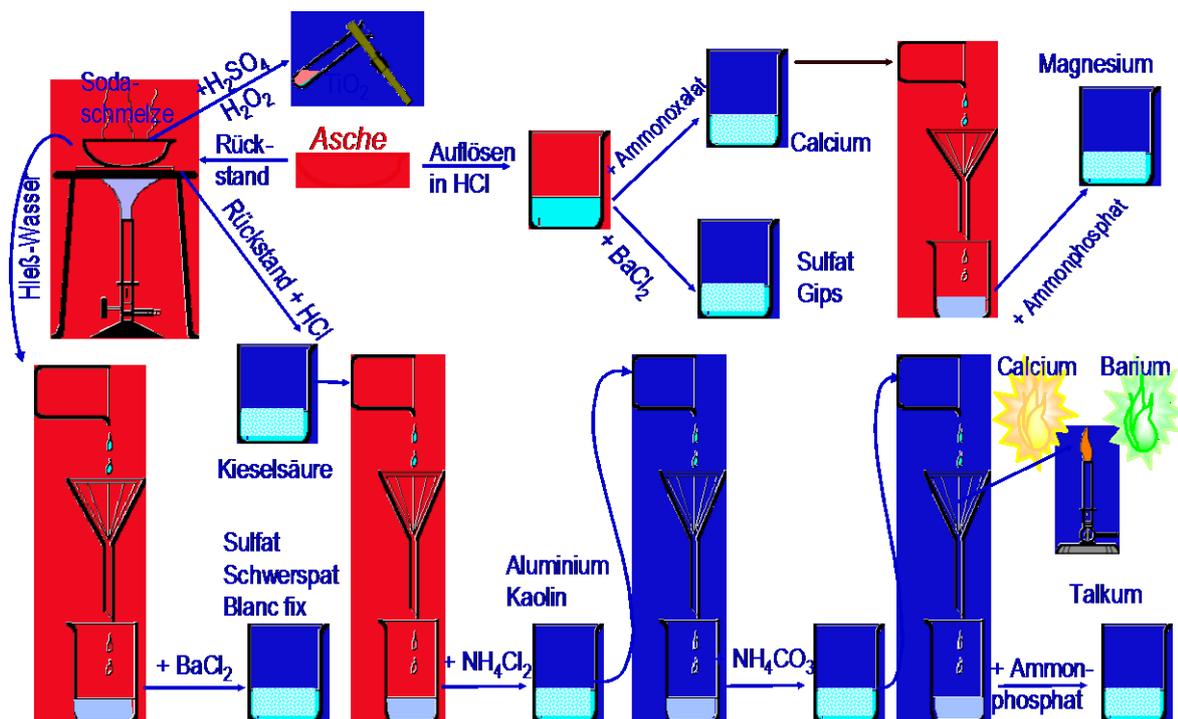


Abbildung 7: Trennungsgang für Füllstoffe ausgehend von der Papier-Asche (nach chem. Untersuchungsmethoden für Zellstoff und Papier, Merck 1957)