

Brochwicz, Zbigniew / Mirowska, Elżbieta / Jaworski, Ryszard

Zastosowanie bibułowej chromatografii rozdzielczej do identyfikacji barwników malarskich

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 20 (265),
5-118

1993

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach
dozwolonego użytku.

Zakład Technologii i Technik Malarskich

ZBIGNIEW BROCHWICZ, GRZEGORZ JAWORSKI,
ELŻBIETA MIROWSKA

ZASTOSOWANIE BIBUŁOWEJ CHROMATOGRAFII ROZDZIELCZEJ DO IDENTYFIKACJI BARWNIKÓW MALARSKICH

Zarys treści. Praca zawiera opis metody identyfikacji barwników nieorganicznych, występujących w polichromiach zabytkowych dzieł sztuki. Do identyfikacji kationów i anionów występujących w roztworach barwników malarskich zastosowano bibułową chromatografię rozdzielczą. W pracy opisano: a) dobór odpowiednich układów rozwijających w celu uzyskania optymalnego rozdzielania kationów i anionów w chromatografii bibułowej; b) dobór odpowiednich odczynników wybiórczych i grupowych do identyfikacji kationów na chromatogramach; c) sposoby przygotowania poszczególnych barwników malarskich do analizy chromatograficznej (ustalenie warunków rozpuszczania); d) identyfikację kationów i anionów we wzorcowych mieszaninach barwników oraz w próbkach warstw malarskich z obrazów sztalugowych, pochodzących z XIX i XX w.

WSTĘP

Badając warstwę malarską zabytkowego dzieła sztuki, którym może być obraz sztalugowy, rzeźba polichromowana i monumentalne malarstwo ścienne, bądź też inne rodzaje dzieł, np. malarstwo iluminatorskie, malarstwo miniaturowe itp. oraz określając w przybliżeniu poprzez badania analityczne budowę techniczną warstwy malarskiej, zwracamy przede wszystkim uwagę na materiał barwny, jakim jest cała gama barwników. Integralną częścią badań budowy technicznej malarskiego dzieła sztuki jest również, jako bardzo istotna, identyfikacja spoiw wiążących, występujących w warstwach malarskich. Mogłoby się wydawać, że sprawa identyfikacji barwników w dawnych i współczesnych warstwach malarskich jest już całkowicie rozwiązana i że należy ona do najprostszych czynności analitycznych. W rzeczywistości sprawa ta przedstawia się inaczej. Wieloletnie doświadczenia autorów niniejszej pracy w zakresie identyfikacji barwników malarskich w zabytkowych obiektach wykazują, że dotychczasowe, bardzo popularne, metody, takie jak analiza kroplowa czy mikrokrytaloskopowa, oraz inne są w wielu przypadkach niewystarczające, szczególnie w odniesieniu do malarstwa XIX w., w którym

spotyka się warstwy malarskie będące mieszaniną wielu barwników. Właśnie przy badaniu takich mieszanin wymienione metody analityczne na ogół zawodzą. Można je jednak stosować z dużym powodzeniem wtedy, gdy warstwy malarskie zawierają w swoim składzie co najwyżej 2—3 barwniki.

Odnosi się to szczególnie do malarstwa iluminatorskiego, sztalugowego i ściennego z okresu średniowiecza oraz malarstwa renesansowego. W okresie baroku mieszaniny barwne w warstwach malarskich, szczególnie w malarstwie sztalugowym, są już znacznie bogatsze niż w okresach wcześniejszych.

Przy zastosowaniu metody kroplowej czy mikrokrystaloskopowej z reguły identyfikuje się w praktyce tylko kationy, bez ścisłego ustalania rodzajów anionów. Wyniki takich analiz muszą być w tej sytuacji prawie zawsze jednostronne. Nie daje to bowiem w sumie jednoznacznej odpowiedzi, z jakim barwnikiem lub mieszaniną barwników mamy ostatecznie do czynienia.

W podjętym temacie niniejszej pracy założono nie tylko identyfikację kationów, ale również najważniejszych anionów w celu ustalenia możliwie całościowej budowy związku chemicznego, będącego określonym barwnikiem malarskim. Jako przykład można tu przytoczyć identyfikację całej grupy barwników chromianowych, zawierających ten sam anion, lecz różne kationy. Drugim przykładem są dwa barwniki kobaltowe o zabarwieniu fioletowym, różniące się nieco barwą oraz rodzajem anionów — jeden z nich bowiem jest fosforanem, drugi zaś arsenianem. Podobnych przykładów, gdy w barwniku występuje ten sam kation i różne aniony lub odwrotnie — ten sam anion i różne kationy, można by przytoczyć więcej. W odniesieniu do tych barwników metoda kroplowa i mikrokrystaloskopowa wydają się być niewystarczające.

Znaczenie badań barwników malarskich jest bardzo duże zarówno dla historii materiałów i technik malarskich, jak i dla konserwacji. Wyniki tych badań rzutują bowiem nie tylko na warsztat malarski i wynikające stąd różne proweniencje, ale również w wielu przypadkach są istotnym elementem w całokształcie oceny danego dzieła sztuki, w tym również w jego datowaniu.

Dążąc do maksymalnej obiektywności wyników staramy się stosować w badaniach cały wachlarz różnych metod analitycznych — i tych bardzo prostych, i tych bardziej złożonych, wymagających niekiedy bardzo precyzyjnej aparatury (analiza instrumentalna). Wszystkie te metody uzupełniają się nawzajem, nigdy natomiast nie powinny się wykluczać. Dysponując wielorakimi w tym zakresie możliwościami analitycznymi mamy zawsze nadzieję, że każde dzieło sztuki malarskiej będzie przez nas zbadane jak najbardziej wnikliwie i obiektywnie pod względem rozpoznania materiałów (przede wszystkim) i techniki malarskiej. Mówiąc o materiałach mamy również na myśli barwniki malarskie. Miara peł-

nego obiektywizmu tych badań jest zastosowanie możliwie wszystkich metod badawczych równocześnie, w tym również i bibułowej chromatografii rozdzielczej. Każda z nich musi być dla nas ważna i niezbędna, chodzi nam bowiem zawsze o pełny obiektywizm wyników badań, a ten uzyskać można tylko wtedy, gdy w analizach posługujemy się metodą badań kompleksowych.

Na pełnym obiektywizmie badań powinno nam zależeć zawsze i w każdym przypadku, a więc zarówno wtedy, kiedy rozpoznajemy dzieło sztuki malarskiej wysokiej klasy, jak i dzieło warsztatu prowincjonalnego.

Badania analityczne barwników malarskich, o których mowa w niniejszym wstępie, mają charakter nie tylko poznawczy, ważny z punktu widzenia historii technik malarskich, ale również praktyczny, mieszczący się w sferze zabiegów konserwatorskich, w tym także diagnostyce konserwatorskiej.

ZASTOSOWANIE BIBUŁOWEJ CHROMATOGRAFII ROZDZIELCZEJ DO IDENTYFIKACJI KATIONÓW I ANIONÓW W ANALIZIE ZWIĄZKÓW NIEORGANICZNYCH. ZARYS HISTORYCZNY

O stosowaniu bibułowej chromatografii rozdzielczej do analizowania substancji nieorganicznych, zarówno kationów, jak i anionów, pisze w rozdziale 25 zatytułowanym „Chromatografia bibułowa substancji nieorganicznych” A. Lewandowski¹. Podaje on, że pierwsze próby badania tych związków metodą przypominającą prymitywną chromatografię wykonał w 1855 r. F. F. Runge². W 1861 r. C. F. Schönbein³ opublikował swoje spostrzeżenia dotyczące różnej szybkości wędrówki składników roztworów wzdłuż pasków bibuły. Uczeń tegoż Schönbeina — F. Goppelsröder w 1861⁴ wprowadził rozległe badania nad wędrówką i rozdziałem jonów nieorganicznych. Opracowaną przez niego metodę nazwano analizą kapilarną. Dzisiaj można ją uznać za niedoskonały wzór celowo stosowanej chromatografii bibułowej.

Bayley⁵, stosując metodę Goppelsrödera, wykazał możliwość wykrycia kadmu obok miedzi. Nanosił on krople badanego roztworu na bibułę, doprowadzając do powstania koncentrycznie ułożonych pierścieni rozpuszczalnika i substancji rozpuszczonych. Metodę Bayleya w zmodyfikowanej nieco formie zastosował znacznie później L. Rutter (1948), wykorzystując ją do celów chromatografii rozdzielczej.

Na początku bieżącego wieku Skraup⁶ i jego współpracownicy prowadzili badania o charakterze bardziej ogólnym, ustalając między innymi dużą różnicę w szybkości migracji na bibule soli potasowców i wapniowców z jednej strony i soli innych metali z innej strony. W późniejszym okresie N. Tananajew⁷, autor między innymi znanej

książki *Analiza kropłowa*⁸, oraz F. Feigl⁹ wykorzystali różnicę szybkości migracji różnych jonów na bibule dla uzyskania określonych wyników w analizie kropłowej.

W końcu lat 40 i w okresie późniejszym metoda ta uzyskała uznanie wśród badaczy i stosowana była jako prosty sposób do rozdzielania związków nieorganicznych na bibule. Jako przykład wymienić tu można M. Lederera¹⁰, autora znanego z wielu osiągnięć we współczesnych metodach chromatografii. M. Lederer oddzielił między innymi na pasku bibuły przy użyciu wody trójwartościowy antymon od wielu innych kationów oraz ołów za pomocą kwasu solnego od innych kationów drugiej grupy analitycznej.

Metody wyżej opisane rozpowszechniły się w analizie związków nieorganicznych techniką bibułową dopiero wtedy, gdy A. H. Gordon i A. J. P. Martin¹¹ zastosowali bibułę jako podłoże do fazy ruchomej w rozdzielczej chromatografii związków organicznych, opracowanej w 1941 r. przez A. J. P. Martina i R. L. M. Synge¹².

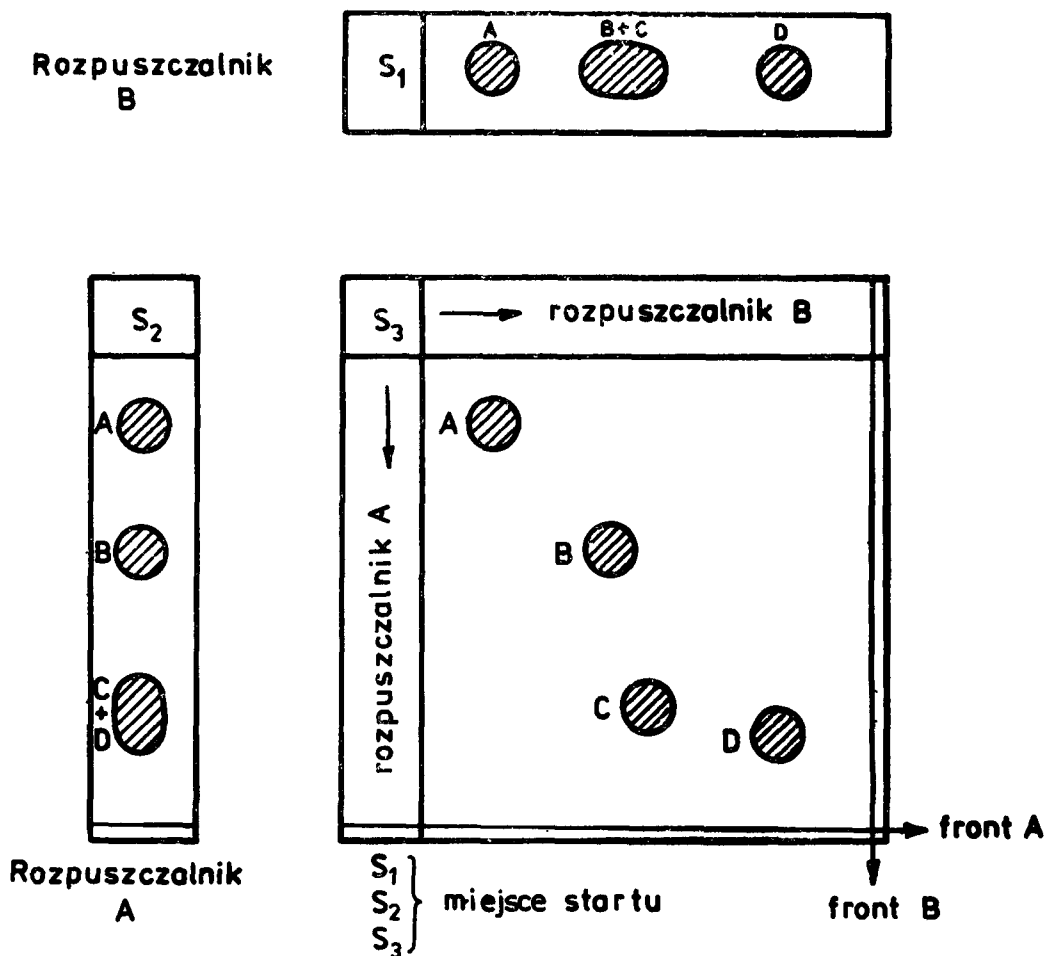
Zasadę rozdziału związków organicznych przenieśli do celów analizy substancji nieorganicznych Linstead (1948)¹³ oraz M. Lederer¹⁴. M. Lederer (1948) rozdzielił na paskach bibuły szereg kationów, uzyskując wyraźne strefy zajęte przez poszczególne jony. Ich uwidocznienie nastąpiło po wywołaniu pasków bibuły odpowiednimi odczynnikami. Wyniki rozdziału poszczególnych kationów uwarunkowane były zastosowaniem rozpuszczalników, składających się z różnych cieczy organicznych i wody.

Lederer (1949) jako pierwszy z badaczy podjął badania nad rozdziałem niektórych anionów nieorganicznych. Po nim wyniki swoich badań ogłosił Linstead (1949)¹⁵.

Zakrojone na szeroką skalę badania wykonali F. H. Pollard (1949)¹⁶ we współpracy z F. J. Mc Omie i J. I. M. Elbeih. Oni to między innymi wprowadzili do badań związków nieorganicznych chromatografię dwukierunkową (rys. 1). Układy rozwijające stosowane przez wyżej wymienionych autorów zawierały zwykle dodatki związków organicznych, które z kationami tworzyły kompleksy.

Ci sami autorzy opracowali poza tym sposoby rozdzielania wielu anionów nieorganicznych. Pollard, Mc Omie i Stevens (1951)¹⁷ zaprezentowali sposób wykonania pełnej analizy jakościowej mieszanin pospolitych kationów.

Oprócz analizy jakościowej w tym okresie prowadzono również badania nad opracowaniem analizy ilościowej metodą bibułowej chromatografii rozdzielczej. Pierwsze próby w tym zakresie czyniono już jednak znacznie wcześniej, a mianowicie w tzw. najwcześniejszym okresie „analizy kapilarnej”. Badania tego rodzaju podjął w 1901 r. F. Goppelsröder¹⁸ i parę lat później R. Krulla (1909)¹⁹. Zagadnienie ilościowej analizy substancji nieorganicznych stało się przedmiotem



Rys. 1. Schemat chromatogramu dwukierunkowego

znacznie intensywniejszych badań dopiero w okresie zastosowania chromatografii rozdzielczej. Pierwsza praca dotycząca chromatografii rozdzielczej związków nieorganicznych wykonana przez R. P. Linstead'a i współpracowników (1948)²⁰, omawiająca zasadniczo jakościowe oznaczenia, zawiera również wzmianki o możliwości wykonania przybliżonych oznaczeń ilościowych drogą porównania plamek identyfikowanych kationów z wzorcowymi plamami tych samych związków o znanym stężeniu. Tego rodzaju postępowanie analityczne obciążone było znacznym błędem oznaczeń dochodzącym do 30%.

To skłoniło autorów do wyciągnięcia wniosków, iż zastosowanie dodatkowych analiz obok chromatografii może wydatnie zmniejszyć te błędy. Zauważyli oni, że oznaczenie pośrednie może być znacznie dokładniejsze. Do tego celu zastosować można kolorymetrię oraz polarografię. Taki sposób postępowania zaproponowany przez autorów polega na tym, że bibułę z plamką spala się i kationy oznaczają się w popiele. Pierwszym

badaczem, który ilościowe oznaczenia kationów (Al, Fe, Ti) przeprowadził drogą pośrednią, stosując do tego celu bibułową chromatografię rozdzielczą, a następnie oznaczenia spektrofotometryczne, był Laecurt²¹ i jego współpracownicy (1949). Błędy oznaczeń okazały się znacznie mniejsze i wahały się w granicach od 0,3 do 1,5%.

Ponieważ oznaczenia pośrednie pociągają za sobą dodatkowy nakład pracy, komplikujący w znacznym stopniu prostą zasadę bibułowej chromatografii rozdzielczej, podjęto próby ilościowego pomiaru badanych kationów bezpośrednio z chromatogramów.

Lewandowski (1954)²² w przypadku bezpośrednich oznaczeń wielu kationów ustalił dokładność w granicach 2—5%. Wynika stąd wniosek, że bibułowa chromatografia rozdzielcza może służyć nie tylko do oznaczeń jakościowych, ale również ilościowych bez stosowania pomocniczych metod analitycznych, komplikujących i przedłużających czas wykonania badań.

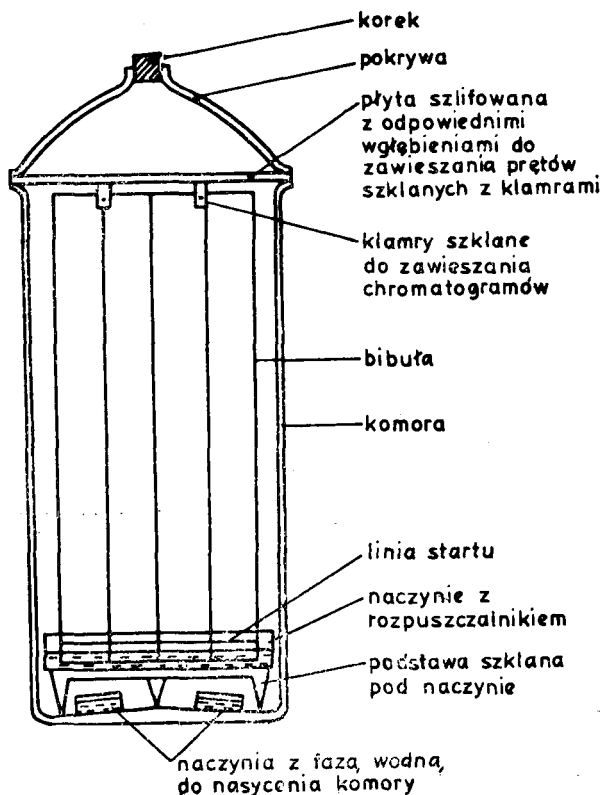
Gwałtowny rozwój bibułowej chromatografii rozdzielczej i innych jej odmian spowodował w następnych latach (lata pięćdziesiąte i następne dziesięciolecia) ogromne zainteresowanie badaczy w dziedzinie badań związków nieorganicznych. Rozdzielono między innymi kationy w obrębie poszczególnych grup analitycznych. Specjalną techniką — na wirujących krążkach — rozdzielono stosunkowo szybko kationy miedzi, kadmu, bizmutu, rtęci. Badania te wykonali R. Indovina i R. M. Ricot (1955).

Powstało wiele prac w zakresie identyfikacji rozdzielania śladowych pierwiastków w materiale biologicznym. Jakościową analizę kationów za pomocą bibułowej chromatografii rozdzielczej zastosowano również w badaniach geochemicznych. W ten sposób rozdzielono i w przybliżeniu oznaczono ilościowo kationy miedzi, kobaltu, niklu, niobu, tantalu, ołowiu i uranu. Badaniami tymi zajmował się H. C. Hunt (1955)²³. Poza tym cały szereg prac poświęcono ilościowym oznaczeniom kationów zarówno bezpośrednio z bibuły chromatogramów, jak i pośrednio po wycięciu z bibuły plam kationów i badaniu ich zawartości za pomocą metod analizy instrumentalnej.

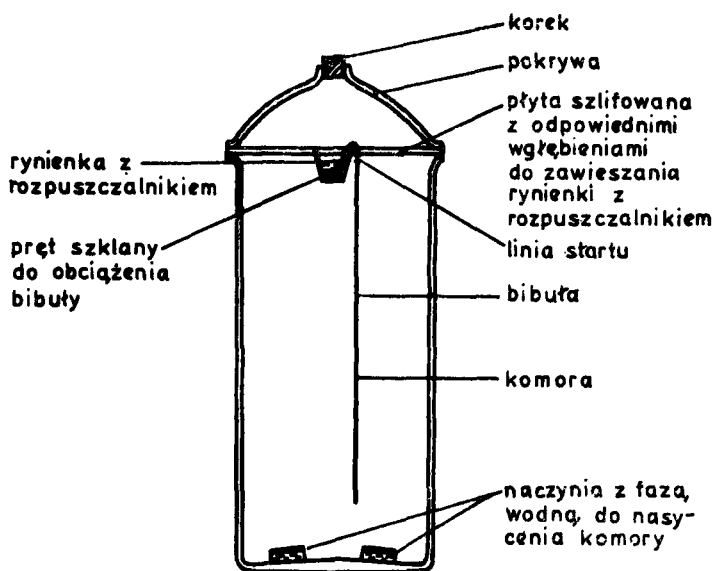
Stosując prostą wizualną ocenę chromatogramów i porównując z wzorcowymi plamami określonych kationów (wielkość plam i ich natężenie barw) oznaczono bezpośrednio nikiel w solach kobaltu. Badanie to wykonał Shiro Harasawa w 1955 r.²⁴ Powierzchnie, jak również natężenie barwy plam na chromatogramach, wywołanych odpowiednimi odczynnikami, mierzono bezpośrednio metodą fotometryczną. W ten sposób oznaczono wiele kationów²⁵. Spośród prac poświęconych jakościowej analizie anionów godne są uwagi prace obejmujące analizy boranów, siarczanów, fosforanów i innych.

ZASTOSOWANIE BIBUŁOWEJ CHROMATOGRAFII ROZDZIELCZEJ DO BADAŃ BARWNIKÓW MALARSKICH. DOTYCHCZASOWY STAN BADAŃ

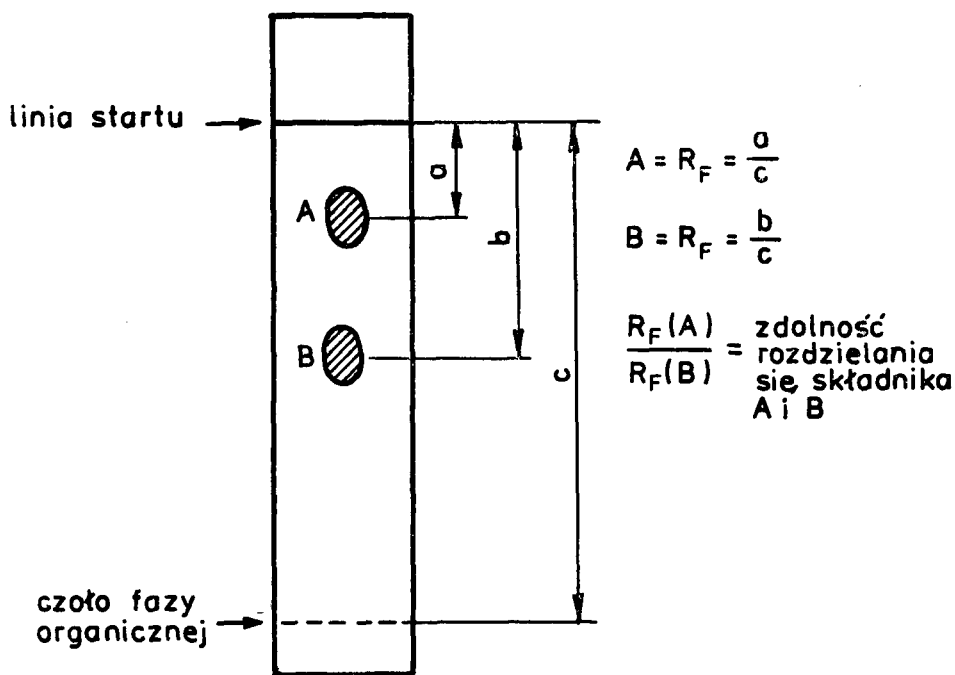
Jak wynika z przeglądu literatury, bibułą chromatografię rozdzielczą do identyfikacji barwników malarskich zastosował po raz pierwszy w badaniach zabytkowych dzieł sztuki Karel Macek. Badacz ten wypowiada się na ten temat w rozdziale II książki B. Slanskiego²⁶. Obok takich analiz, jak mikrokrystaloskopowa, kroplowa i polarograficzna, wymienia on również chromatografię bibułową²⁷. K. Macek poleca do badań technikę sphywową. W krótkim zarysie prezentuje on całą metodę, a więc rodzaje komór chromatograficznych (rys. 2 i 3), sposób przygotowania kilku wybranych barwników malarskich do analizy (barwniki ołowiowe, żelazowe, kadmowe, miedziowe i kobaltowe) przez rozpuszczenie ich w rozcieńczonym kwasie solnym, sposób nanoszenia badanych roztworów na bibułę i rozwijanie chromatogramów techniką sphywową w odpowiednich komorach szklanych i wreszcie wywołanie chromatogramów wybranymi odczynnikami. Autor podaje również sposób obliczania R_f (rys. 4) i jego wartości dla najważniejszych kationów, pochodzących z wyżej wymienionych grup barwników malarskich.



Rys. 2. Schemat komory do rozwijania chromatogramów techniką wstępującą



Rys. 3. Schemat komory do rozwijania chromatogramów techniką spływową



Rys. 4. Schemat oznaczania współczynnika R_f

Opis zastosowania bibułowej chromatografii rozdzielczej do identyfikacji barwników malarskich, przedstawiony przez K. Macka, nosi raczej charakter popularyzatorski niż naukowy. Autor stara się przede wszystkim podkreślić zalety tej metody analitycznej w badaniach barwników oraz uwidocznnić potrzebę stosowania jej w konserwacji malarstwa i rzeźby polichromowanej.

O zastosowaniu chromatografii cienkowarstwowej do identyfikacji barwników nieorganicznych pisze w swoim artykule Ewa Wróbel²⁸, motywując użycie tej metody analitycznej w badaniach dzieł sztuki między innymi niewielkimi rozmiarami próbek warstw malarskich, pobranych z obiektów do badań, oraz brakiem możliwości korzystania z aparatury instrumentalnej²⁹, którą tak bardzo powszechnie wykorzystuje się do tych celów w laboratoriach badawczych na terenie Europy³⁰. Autorka podaje więc, że trudności powyższe zmuszają niejako naszych badaczy do stosowania wyłącznie analizy mikroskopowej i mikrochemicznej. Jest w tym wiele racji, gdyż różnego rodzaju metody analizy instrumentalnej stosowane są w Polsce do badań dzieł sztuki sporadycznie i to wyłącznie w większych ośrodkach naukowych (Warszawa, Kraków, Toruń).

Przeznaczone są one z reguły do prac naukowych o charakterze poznawczym, natomiast bardzo rzadko wykorzystuje się je w pracach konserwatorskich prowadzonych w muzeach lub w pracowniach P.P. PKZ. Autorka podkreśla, zresztą słusznie, że analiza mikrokrystaloskopowa i kropłowa w wielu przypadkach są niewystarczające, szczególnie wtedy, gdy warstwy malarskie stanowią mieszaninę złożoną z wielu barwników. I w tym przypadku można całkowicie zgodzić się z autorką, że wprowadzanie bibułowej chromatografii rozdzielczej do badań barwników malarskich może znacznie ułatwić ich identyfikację i uczynić wyniki badań bardziej wiarygodnymi.

Autorka opisuje w swej pracy wyniki badań barwników malarskich przy użyciu chromatografii cienkowarstwowej. Opisuje ona głównie zalety tej metody i jej wyższość nad chromatografią bibułową. Nie można np. wyobrazić sobie, aby na płytkach z warstwą nośną o długości 9 cm można było rozdzielić mieszaninę 5—6 kationów. Kilku- lub kilkunastokrotnie krótszy czas rozwijania płytek z warstwą nośną w porównaniu z bibułową chromatografią rozdzielczą nie ma i nie może mieć znaczenia w badaniach o charakterze naukowym, gdzie liczą się wyłącznie wiarygodne wyniki, a nie czas analizy. Tego rodzaju kryterium może mieć znaczenie jedynie w laboratoriach przemysłowych o charakterze usługowym, wykonujących badania seryjne, między innymi dla kontroli określonych cykli produkcyjnych.

Inną pracą o tej tematyce jest praca Z. Brochwicza i E. Mirowskiej³¹. Co prawda praca ta nie dotyczy analizy barwników malarskich, lecz folii pozłotniczych, stanowią one jednak w obrazach średniowiecznych istotny element kompozycji barwnej. Autorzy zajęli się identyfikacją dawnych i współczesnych folii pozłotniczych (srebro, cyna, glin, złoto i tzw. „goldmetal” — stop miedzi i cynku) metodą bibułowej chromatografii rozdzielczej techniką wstępującą. Przebadano różne układy rozwijające oraz wybrano do wywołania chromatogramów optymalne odczynniki. W sumie uzyskano wyniki w pełni zadowalające, predestynujące niniejszą metodę zarówno do badań sensu stricto naukowych, jak

i seryjnych, o charakterze usługowym, niezbędnych w opracowaniach dokumentacji konserwatorskich.

W polskim piśmiennictwie konserwatorskim, poza wymienionymi pracami, brak innych opracowań dotyczących zastosowania bibułowej chromatografii rozdzielczej do identyfikacji barwników malarskich. Podobnie zresztą wygląda sytuacja w piśmiennictwie europejskim i światowym. Z szerokiego przeglądu literatury dotyczącej zagadnień identyfikacji barwników malarskich nie wynika, iż istnieje praca, która by dotyczyła tego zagadnienia. Jak już wyżej wspomniano, laboratoria zagraniczne, partycypujące w badaniach polichromii zabytkowych dzieł sztuki, stosują prawie wyłącznie metody analizy instrumentalnej. Bibułową chromatografię rozdzielczą stosuje się tam jedynie do identyfikacji organicznych barwników pochodzenia przede wszystkim roślinnego, ale również i zwierzęcego. Do tego celu stosuje się przede wszystkim chromatografię cienkwarstwową. Wymienić tu można pracę L. Masschelein-Kleiner i J. B. Heylena³². Autorzy ci za pomocą chromatografii cienkwarstwowej³³ identyfikowali różne czerwone laki pochodzące z malarstwa iluminatorskiego z XII i XV w. oraz z XVI-wiecznych arrasów. W pracy M. Broekman-Bokstijn, J. R. J. van Asperen de Boer, E. H. Van't Hul-Ehrnreich i C. M. Verduyn-Croen³⁴ pokazano między innymi identyfikację za pomocą chromatografii cienkwarstwowej kraplaku i indygo, występujących w XV-wiecznych polichromowanych rzeźbach gotyckich w ołtarzu Herlin (Rothenburg). O identyfikacji indygo metodą chromatografii cienkwarstwowej pisze również w swojej pracy Judith Hofenk de Graaff³⁵.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Część doświadczalna niniejszej pracy obejmuje następujący zakres czynności i badań:

1. Dobór odpowiednich (10) układów rozwijających do rozdzielania mieszaniny kationów i ustalenia ich wartości R_f .
2. Odczynniki — sposób ich przygotowania do wywołania kationów.
3. Dobór odpowiednich układów rozdzielających do rozdzielania mieszaniny wybranych anionów i ustalenie ich wartości R_f .
4. Odczynniki — sposób ich przygotowania do wywołania anionów.
5. Ustalenie grup barwników według rozpuszczalności w celu przygotowania ich do analizy chromatograficznej.
6. Analiza chromatograficzna wybranych mieszanin barwników malarskich.
7. Analiza chromatograficzna mieszanin barwników, pochodzących z zabytkowych warstw malarskich.

**DOBÓR ODPOWIEDNICH UKŁADÓW ROZPUSZCZALNIKÓW
DO ROZDZIELENIA MIESZANINY KATIONÓW
I USTALENIA WARTOŚCI R_f PRZY RÓŻNYCH ICH STĘŻENIACH**

Dla określenia warunków ich podziału i ustalenia wartości R_f przy zmiennych stężeniach poszczególnych kationów przygotowano do chromatografowania następujące roztwory soli o stężeniach molowych:

1. KNO_3	K^+	stężenie molowe	= 0,025 mola
2. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Ba^{2+}	„	= 0,01 mola
3. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sr^{2+}	„	= 0,015 mola
4. $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Al^{3+}	„	= 0,05 mola
5. FeCl_3	Fe^{3+}	„	= 0,02 mola
6. ZnCl_2	Zn^{2+}	„	= 0,02 mola
7. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Co^{2+}	„	= 0,02 mola
8. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Hg^{2+}	„	= 0,005 mola
9. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Pb^{2+}	„	= 0,01 mola
10. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu^{2+}	„	= 0,02 mola
11. $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cd^{2+}	„	= 0,01 mola
12. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bi^{3+}	„	= 0,005 mola
13. SbCl_3	Sb^{3+}	„	= 0,01 mola
14. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sn^{2+}	„	= 0,01 mola

Piętnasty kation — Sn^{4+} — otrzymano w ten sposób, że po naniesieniu odpowiedniej ilości roztworu soli $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o stężeniu 0,01-molowym przeprowadzono utlenienie jonu Sn^{2+} do Sn^{4+} na miejscu startu płamy na bibule za pomocą świeżej 5% wody utlenionej — H_2O_2 na zimno. W sumie więc określono wartości R_f dla 15 kationów. Roztwory wyżej wymienione nanoszono na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1 w 10 różnych stężeniach w przeliczeniu na dany kation. Roztwory te nanoszono na bibułę przy użyciu kalibrowanych mikropipet chromatograficznych „Chropa” prod. niemieckiej³⁶. Ilości naniesionych w ten sposób kationów wahały się w szerokich granicach od 1 do 45 mikrogramów. Opierając się na literaturze przedmiotu w pracy zastosowano następujące układy rozpuszczalników:

1. układ pierwszy — n-butanol nasycony 3n HCl³⁷
2. układ drugi — izopropanol + n-butanol + 5n HCl (45:45:10)³⁸
3. układ trzeci — izopropanol + etanol + 5n HCl (45:45:10)³⁹
4. układ czwarty — metanol + woda + 2n HCl (80:10:10)⁴⁰
5. układ piąty — etanol + 20% obj. 2n kwas octowy⁴¹
6. układ szósty — lod. kwas octowy + metanol (75:25)⁴²
7. układ siódmy — n-butanol + aceton + HCl (d = 1,19)
(50:20:30)⁴³

8. układ ósmy — lod. kwas octowy + pirydyna + HCl ($d = 1,19$)
(80:6:20) ⁴⁴
9. układ dziewiąty — n-butanol + aceton + amoniak ($d = 0,91$)
(40:30:30) ⁴⁵
10. układ dziesiąty — aceton + 10% obj. 6n HCl ⁴⁶

Wszystkie chromatogramy rozwijano w każdym układzie rozpuszczalników jednokrotnie.

Po wyjęciu chromatogramów z komory dokładnie suszono je pod dygestorium w celu całkowitego usunięcia rozpuszczalników. Dla ujawnienia plam kationów na bibule zastosowano wywołanie przy użyciu odczynników grupowych, w których każdy reaguje z wieloma kationami. W dalszej części doświadczalnej przedstawiony jest szerszy asortyment wywoływaczy z omówieniem sposobu ich przygotowania, wywołania i zabarwienia produktów reakcji. Stosując na początku odczynniki grupowe, a nie specyficzne dążono przede wszystkim do ujawnienia na chromatogramach pojedynczych kationów i w tej sytuacji zastosowanie kilku odczynników było całkowicie zbędne. Wyniki zawarte w tab. 1 oddają wartości R_f wszystkich kationów w poszczególnych układach rozpuszczalników po wywołaniu chromatogramów odczynnikami grupowymi.

Lokalizację plam kationów w omawianych układach rozpuszczalników przedstawiono poza tym na rysunkach schematycznych nr 1—10. Plamy kationów dla poszczególnych układów rozpuszczalników (ich lokalizację) obliczono i schematycznie naniesiono na papier na podstawie średnich wartości R_f zawartych w tab. 1. W tym celu na rysunku uwidoczniono najpierw czoło rozpuszczalnika, a więc jego odległość od linii startowej obliczoną jako średnią z trzech chromatogramów, a następnie przy znanych średnich wartościach R_f zawartych w tabelach wyznaczono lokalizację plam poszczególnych kationów. Dopiero na tej podstawie można wyrobić sobie opinię o przydatności poszczególnych układów rozpuszczalników do rozwijania i rozdzielania kationów metodą chromatograficzną.

Poniżej podano sposób przygotowania zastosowanych układów rozpuszczalników i rozdział kationów na chromatogramach, które w tych układach zostały rozwinięte.

UKŁAD PIERWSZY — N-BUTANOL NASYCONY 3N HCl

Układ ten przygotowuje się w następujący sposób: alkohol n-butyłowy wytrząsa się w rozdzielaczu z 3n HCl i pozostawia do rozdzielania w temperaturze pokojowej na okres 24 godzin. Po upływie tego czasu zlewia się dolną część cieczy, będącą fazą wodną, i odrzuca jako nieprzydatną, natomiast górną część, będącą fazą organiczną, stosuje się do rozwijania chromatogramów. W układzie tym po 24 godzinach roz-

Tabela 1
Średnie wartości R_f kationów w 10 układach

Lp.	Kation	n-butanol nasycony 3n HCl	izopro- panol + n-buta- nol + 5n HCl (45 : 45 : 10)	etanol H + izopro- panol + 5n HCl (45 : 45 : 10)	metanol + woda + 2n HCl (80 : 10 : 10)	etanol + 20% 2n CH ₃ COOH	lod. CH ₃ COOH + metanol (75 : 25)	n-butanol + aceton + HCl (d = 1,19) (50 : 20 : 30)	lod. CH ₃ COOH + pirydyna + HCl (d = 1,19) (80 : 6 : 2)	n-butanol + aceton + amoniak (d = 0,91) (40 : 30 : 30)	aceton + 10% 6n HCl
1	K ⁺	0,04	0,01	0,00	0,18	0,22	0,40	0,05	0,71	0,08	0,02
2	Ba ²⁺	0,01	0,00	0,01	0,16	0,00	0,12	0,00	0,29	0,01	0,00
3	Sr ²⁺	0,01	0,00	0,01	0,33	0,00	0,25	0,00	0,00	0,01	0,00
4	Al ³⁺	0,04	0,05	0,13	0,92	0,67	0,00	0,07	0,21	0,03	0,04
5	Fe ³⁺	0,20	0,26	0,96	0,81	0,00	0,98	0,96	0,96	0,00	0,98
6	Zn ²⁺	0,86	0,95	0,98	0,98	0,82	0,24	0,85	0,75	0,05	0,94
7	Co ²⁺	0,05	0,04	0,09	0,77	0,65	0,00	0,62	0,66	0,01	0,64
8	Hg ²⁺	0,94	0,94	0,96	0,88	0,00	0,40	0,83	0,70	0,50	0,90
9	Pb ²⁺	0,07	0,06	0,06	0,00	0,29	0,07	0,00	0,64	0,00	0,67
10	Cu ²⁺	0,10	0,11	0,22	0,82	0,51	0,20	0,71	0,72	0,07	0,84
11	Cd ²⁺	0,85	0,91	0,97	0,78	0,56	0,19	0,93	0,85	0,06	0,78
12	Bi ³⁺	0,65	0,65	0,74	0,67	0,03	0,00	0,60	0,83	0,00	0,81
13	Sb ³⁺	0,86	0,93	0,92	0,61	0,00	0,48	0,08 0,71	0,69	0,00	0,95
14	Sn ²⁺	0,91	0,98	0,99	0,90	0,00	0,53	0,89	0,78	0,00	0,98
15	Sn ⁴⁺	0,91	0,98	1,00	0,86	0,00	0,54	0,89	0,78	0,00	0,95

wijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze 19°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) czoło rozpuszczalnika osiąga wysokość 32 cm, licząc od linii startowej. Należy nadmienić, że wielkość ta może być zmienna i niekiedy może osiągać wysokość 35—36 cm.

W układzie tym stosunkowo niskie wartości R_f wykazują następujące kationy: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , K^+ , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} . Zakres wartości R_f dla tych kationów wynosi od 0,01 (Ba^{2+}) do 0,20 (Fe^{3+}). Wysokie wartości R_f wykazują natomiast pozostałe kationy, a mianowicie: Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} . Zakres wartości R_f dla tych kationów waha się w granicach od 0,65 (Bi^{3+}) do 0,94 (Hg^{2+}). Omawiane wyniki wartości R_f ilustrują tab. 1 i Tabl. I. Reasumując można stwierdzić, że układ ten nadaje się szczególnie do rozdzielania następujących kationów:

1. Co^{2+} — $R_f = 0,05$
2. Cu^{2+} — $R_f = 0,10$
3. Fe^{3+} — $R_f = 0,20$
4. Bi^{3+} — $R_f = 0,65$
5. Cd^{2+} — $R_f = 0,85$
6. Zn^{2+} — $R_f = 0,86$
7. Hg^{2+} — $R_f = 0,94$

Bliskie wartości R_f kationów Cd^{2+} (0,85) i Zn^{2+} (0,86) nie przeszkadzają w ich identyfikacji na chromatogramach, jeśli do ich wywołania zastosuje się odczynnik wybiórcze (np. Na_2S). Kation Cd^{2+} po spryskaniu tym odczynnikiem tworzy żółtą plamę CdS dobrze widoczną w świetle białym, natomiast kation Zn^{2+} tworzy biały ZnS , niewidoczny na bibule w świetle białym. W promieniach UV żaden z tych siarczków nie daje żółtozielonkawej fluorescencji. Ponieważ kationy Cd^{2+} i Zn^{2+} mają bliskie współczynniki R_f trzeba je odróżnić na chromatogramie w trakcie wywoływania.

UKŁAD DRUGI — IZOPROPANOL + N-BUTANOL + 5N HCl (45:45:10)

Jest to układ, którego składniki, ze względu na stosunkowo niewielką ilość kwasu solnego, dobrze mieszają się ze sobą, a więc nie wymagają przygotowania w rozdzielaczu. Po wymieszaniu układ ten jest niezwłocznie gotowy do użycia. W układzie tym po 24 godzinach rozwijania chromatogramów w temperaturze 19°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$) czoło rozpuszczalnika osiąga wysokość ca 25 cm licząc od linii startowej. W układzie tym nie migrują i pozostają na linii startu kationy z grupy wapniowców — Ba^{2+} i Sr^{2+} . Ich wartości R_f wynoszą 0,00. Z pozostałych kationów niskie wartości wykazują: K^+ , Co^{2+} , Al^{3+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} . Zakres wartości R_f tych kationów waha się w granicach od 0,01 (K^+) do 0,11 (Cu^{2+}). Średnią wartość R_f wykazuje kation Fe^{3+} — 0,26, natomiast wysokie wartości R_f w tym układzie wykazują pozostałe kationy, a więc: Bi^{3+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Ich wartości R_f mieszczą się w prze-

działach od 0,65 (Bi^{3+}) do 0,98 (Sn^{4+}). Ich wartości R_f mieszczą się w przedziałach od 0,65 (Bi^{3+}) do 0,98 (Sn^{4+}).

W układzie tym rozdzielają się najlepiej następujące kationy:

1. Co^{2+} — $R_f = 0,04$
2. Cu^{2+} — $R_f = 0,11$
3. Fe^{3+} — $R_f = 0,26$
4. Bi^{3+} — $R_f = 0,65$
5. Cd^{2+} — $R_f = 0,91$
6. Hg^{2+} — $R_f = 0,94$

Wartości R_f dla poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach uzyskane w niniejszym układzie rozpuszczalników ilustruje tab. 1 oraz Tabl. II.

UKŁAD TRZECI — IZOPROPANOL + ETANOL + 5N HCl (45:45:10)

Składniki tego układu, podobnie jak poprzednio, całkowicie łączą się dobrze ze sobą. W układzie tym czoło rozpuszczalnika po 24 godzinach rozwijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze 19°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) osiąga wysokość ca 27 cm licząc od linii startowej. W układzie tym nie wędruje kation K^+ , zatem jego wartość R_f wynosi 0,00. Niskie wartości R_f wykazuje następująca grupa kationów: Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} i Al^{3+} . Wartości R_f tych kationów wahają się w granicach od 0,01 (Sr^{2+}) do 0,13 (Al^{3+}).

Średnią wartość R_f wykazuje kation Cu^{2+} ; wynosi ona 0,22, natomiast wysokie wartości R_f wykazują następujące kationy: Bi^{3+} , Sb^{3+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Ich wartości wahają się w granicach od 0,74 (Bi^{3+}) do 1,0 (Sn^{4+}).

W układzie tym najlepiej rozdzielają się następujące kationy:

1. Co^{2+} — $R_f = 0,09$
2. Cu^{2+} — $R_f = 0,22$
3. Bi^{3+} — $R_f = 0,74$
4. Sb^{3+} — $R_f = 0,92$
5. Hg^{2+} — $R_f = 0,96$
6. Zn^{2+} — $R_f = 0,98$

Omówione wartości R_f dla poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach uzyskane w ww. układach rozpuszczalników ilustruje tab. 1 i Tabl. III.

UKŁAD CZWARTY — METANOL + WODA + 2N HCl (80:10:10)

Składniki tego układu mieszają się całkowicie z sobą i nie wymagają uprzedniego rozdzielania w rozdzielaczu. W układzie tym czoło rozpuszczalnika po 24 godzinach rozwijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze 19°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) wznosi się na wysokość

39 cm, licząc od linii startowej. W układzie tym nie wędruje kation Pb^{2+} , a więc jego wartość R_f wynosi 0,00. Niskie wartości R_f w tym układzie wykazują następujące kationy: Ba^{2+} , K^+ . Ich wartości R_f wynoszą kolejno 0,16 i 0,18.

Średnią wartość R_f wykazuje kation Sr^{2+} , wynosi ona 0,33. Wysokie wartości R_f wykazują pozostałe kationy, a mianowicie: Sb^{3+} , Bi^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{4+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Ich wartości R_f wahają się w granicach od 0,61 (Sb^{3+}) do 0,98 (Zn^{2+}). W układzie tym najlepiej rozdzielają się następujące kationy:

1. Ba^{2+} — $R_f = 0,16$
2. Sb^{3+} — $R_f = 0,61$
3. Bi^{3+} — $R_f = 0,67$
4. Co^{2+} — $R_f = 0,77$
5. Cu^{2+} — $R_f = 0,81$
6. Hg^{2+} — $R_f = 0,88$
7. Zn^{2+} — $R_f = 0,98$

Wartości R_f dla poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach uzyskane w niniejszym układzie rozpuszczalników ilustruje tab. 1 oraz Tabl. IV.

UKŁAD PIĄTY — ETANOL + 20% OBJ. 2N CH_3COOH

Składniki tego układu mieszają się całkowicie ze sobą. Czoło rozpuszczalnika po 24 godzinach rozwijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze $19^{\circ}C$ ($\pm 1^{\circ}C$) osiąga wysokość 33 cm od linii startowej.

W układzie tym wiele kationów tworzy „ogony” ciągnące się od głównej plamy w kierunku linii startowej (K^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}) oraz „ogony” ciągnące się od kationów na linii startu wwyż (Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+}). Z powodu „ogonów”, występujących przy kationach Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} , ustalenie wartości R_f sprawia poważne trudności. Z pozostałych kationów niską wartość R_f wykazuje kation Bi^{3+} (0,03). Średnią wartość R_f mają kationy K^+ (0,22) i Pb^{2+} (0,29). Wysokie wartości R_f wykazują pozostałe kationy, a mianowicie: Cu^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} . Ich wartości R_f wahają się w granicach od 0,51 (Cu^{2+}) do 0,82 (Zn^{2+}). Kation Hg^{2+} występuje na chromatogramie w postaci dwóch plam wraz z „ogonem” ciągnącym się od dolnej plamy w dół ku linii startowej. Należy przypuszczać, że w procesie rozwijania w układzie rozpuszczalników o właściwościach redukujących (etanol zakwaszony 2n CH_3COOH) nastąpiła częściowa redukcja Hg^{2+} do Hg_2^{2+} . Kation Hg_2^{2+} tworzący mniejszą plamę na skutek szybszej migracji znajduje się powyżej kationów Hg^{2+} .

Reasumując można stwierdzić, że w omawianym układzie najlepiej rozdzielają się następujące kationy:

1. K^+ — $R_f = 0,22$
2. Pb^{2+} — $R_f = 0,29$
3. Co^{2+} — $R_f = 0,65$
4. Zn^{2+} — $R_f = 0,82$
5. Cd^{2+} — $R_f = 0,56$

Wartości R_f dla poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach uzyskane w omawianym układzie rozpuszczalników ilustruje tab. 1 oraz Tabl. V.

UKŁAD SZÓSTY — LODOWATY CH_3COOH + METANOL (75:25)

Składniki niniejszego układu mieszają się całkowicie ze sobą. Czoło rozpuszczalnika po 24 godzinach rozwijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze $19^\circ C (\pm 1^\circ C)$ osiąga wysokość 39 cm od linii startowej.

W układzie tym najlepiej rozdzielają się kationy K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} . Na chromatogramach występują jako plamy owalne, wydłużone lub spłaszczone — Fe^{3+} bez żadnych „ogonów” w kierunku linii startowej. Kation Al^{3+} wędruje bardzo wysoko, jednak rozdział nie jest prawidłowy, gdyż od linii startu aż do czoła rozpuszczalnika ciągnie się „ogon”, który przy rozdziale innych kationów będzie je wyraźnie maskował. Kationy Co^{2+} i Bi^{3+} występują (każdy z nich) w postaci dwóch plam. Ponieważ kationy Fe^{3+} , Co^{2+} i Bi^{3+} tworzą „ogony” od linii startowej, należy przyjąć, że układ ten nie nadaje się do ich rozdzielania. Niskie wartości R_f w tym układzie wykazują następujące kationy: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Ich wartości R_f wahają się w granicach od 0,07 (Pb^{2+}) do 0,20 (Cu^{2+}).

Średnią wartością R_f charakteryzuje się następna grupa kationów, w skład których wchodzi: Zn^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Hg^{2+} . Ich wartości R_f mieszczą się w przedziale od 0,24 (Zn^{2+}) do 0,40 (Hg^{2+}).

Pozostałe kationy wykazują stosunkowo duże wartości R_f . Do tej grupy zalicza się: Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} i Fe^{3+} . Ich wartości R_f wahają się w granicach od 0,48 (Sb^{3+}) do 0,98 (Fe^{3+}).

Reasumując należy stwierdzić, że układ ten nadaje się szczególnie do rozdziału następujących kationów:

1. Pb^{2+} — $R_f = 0,07$
2. Ba^{2+} — $R_f = 0,12$
3. Sr^{3+} — $R_f = 0,25$
4. K^+ — $R_f = 0,40$
5. Fe^{3+} — $R_f = 0,98$

Wyniki rozdziału badanych kationów oraz ich wartości R_f przy różnych stężeniach, uzyskane w niniejszym układzie rozpuszczalników, ilustruje tab. 1 i Tabl. VI.

UKŁAD SIÓDMY — N-BUTANOL + ACETON + HCl (d = 1,19), (50:20:30)

Składniki tego układu mieszają się całkowicie ze sobą. Po 24 godzinach rozwijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze 19°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) czoło rozpuszczalnika osiąga na bibule wysokość 31 cm licząc od linii startowej. Chromatogramy rozwinięte w tym układzie wkrótce po wysuszeniu ulegają rozpadowi. Na skutek obecności stosunkowo dużej ilości kwasu solnego w układzie rozwijającym bibuła staje się krucha i łatwo łamie się przy silniejszym dotyku. Jest to wynikiem procesu hydrolizy celulozy w bibule, jaki zachodzi w trakcie rozwijania chromatogramów. Przechowywanie takich chromatogramów sprawia poważne kłopoty, stąd też po ich rozwinięciu, wywołaniu i obliczeniu wartości R_f należy je raczej zniszczyć, bowiem w takiej postaci nie przedstawiają one żadnej wartości dokumentalnej.

W układzie tym żadnej migracji nie wykazują kationy z grupy wapniowców — Ba^{2+} i Sr^{2+} oraz kation ołowiu — Pb^{2+} , który właściwie prawie w całości pozostaje na miejscu startu, widoczna jest jedynie smuga powyżej plamy, świadcząca o bardzo nikłej migracji tego kationu. Niskie wartości R_f w tym układzie rozpuszczalników wykazują kationy K^+ (0,05) i Al^{3+} (0,07). Na pasku z kationem Sb^{3+} , po wywołaniu go odpowiednim odczynnikiem, stwierdzono dwie plamy — pierwsza o $R_f = 0,07$ (dolna) i druga, zlokalizowana powyżej, o wartości $R_f = 0,71$. Ponieważ na miejscu startu naniesiono sól antymonu trójwartościowego, zachodzi przypuszczenie, że w trakcie rozwijania chromatogramu nastąpiło częściowe utlenienie Sb^{3+} do Sb^{5+} na skutek działania prawdopodobnie samego układu rozpuszczalnika. Pozostałe kationy posiadają wysokie wartości R_f . Do grupy tej należą: Bi^{3+} (0,59), Co^{2+} (0,62), Cu^{2+} (0,71), Hg^{2+} (0,83), Zn^{2+} (0,85), Sn^{4+} (0,89), Sn^{2+} (0,89), Cd^{2+} (0,93) i Fe^{3+} (0,97).

Generalnie można stwierdzić, że układ ten nie nadaje się do chromatografowania kationów z grupy wapniowców.

Z powodu dużej ilości kationów, występujących w grupie jonów o dużych wartościach R_f , nie można tego układu rozpuszczalników stosować do identyfikacji złożonych mieszanin barwników.

Ostatecznie można przyjąć, że układ ten może okazać się przydatny do rozdziału następujących kationów:

1. K^+ — $R_f = 0,05$
2. Al^{3+} — $R_f = 0,07$
3. Bi^{3+} — $R_f = 0,59$
4. Co^{2+} — $R_f = 0,62$
5. Cu^{2+} — $R_f = 0,71$
6. Zn^{2+} — $R_f = 0,85$
7. Cd^{2+} — $R_f = 0,93$
8. Fe^{3+} — $R_f = 0,97$

Wartości R_f dla poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach, uzyskane z chromatogramów rozwiniętych w niniejszym układzie, oraz rozdział kationów ilustruje tab. 1 i Tabl. VII.

UKŁAD ÓSMY — LODOWATY CH_3COOH + PIRYDYNA + HCl ($d = 1,19$) (80:6:20)

Składniki te tworzą jednorodny roztwór, a więc całkowicie mieszają się ze sobą. Czoło rozpuszczalnika po 24 godzinach rozwijania chromatogramów na bibule Whatman nr 1 w temperaturze 19°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) osiąga wysokość ca 28,5 cm, licząc od linii startowej. Również i w tym przypadku, podobnie jak w poprzednim układzie, zawierającym w swoim składzie stosunkowo dużą ilość kwasu solnego, chromatogramy po wyschnięciu stają się kruche i łatwo rozpadają się w palcach.

W układzie tym nie migruje w ogóle kation Sr^{2+} . Niskie wartości R_f wykazują dwa kationy, mianowicie: Al^{3+} (0,21) oraz Ba^{2+} (0,29). Obydwa te kationy można bez specjalnych trudności zidentyfikować na jednym chromatogramie. Pozostała grupa kationów posiada wysokie wartości R_f , jednak są one tak blisko siebie, że trudno mówić o dobrym ich rozdziale. Jak wynika z tab. 1 i zestawienia kationów wg kolejności wzrastających wartości R_f , w omawianym układzie rozpuszczalników dobrze dadzą się rozdzielić następujące kationy:

1. Al^{3+} — $R_f = 0,21$
2. Ba^{2+} — $R_f = 0,29$
3. Pb^{2+} — $R_f = 0,64$
4. Cu^{2+} — $R_f = 0,72$
5. Cd^{2+} — $R_f = 0,85$
6. Fe^{3+} — $R_f = 0,96$

Wartości R_f dla poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach oraz rozdział kationów w omawianym układzie rozpuszczalników ilustruje tab. 1 i Tabl. VIII.

UKŁAD DZIEWIĄTY — N-BUTANOL + ACETON + AMONIAK ($d = 0,91$) (40:30:30)

Wszystkie składniki tego układu dobrze mieszają się ze sobą. Na chromatogramach rozwiniętych na bibule Whatman nr 1 w temperaturze 19°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) czoło rozpuszczalnika, licząc od linii startowej, osiąga wysokość 37 cm. W układzie tym wiele kationów nie wykazuje żadnej migracji i pozostaje na miejscu startu. Ich wartości $R_f = 0,00$. Do tej grupy należą następujące kationy: Fe^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} . Następną grupę stanowią kationy o bardzo niskich wartościach R_f . Należą do niej następujące kationy: Ba^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , K^+ i Zn^{2+} . Ich wartości R_f mieszczą się w przedziale od 0,01 (Ba^{2+}) do 0,08 (K^+). Najwyższą wartość R_f wykazuje kation Hg^{2+} ; na chromatogramie występuje on w postaci dwóch plam — dolnej, mniejszej o wartości $R_f = 0,05$ i górnej, większej o wartości $R_f = 0,49$. Również na

bibule naniesiono sól zawierającą kation rtęciowy Hg^{2+} , należy więc przypuszczać, że w procesie chromatografowania w omawianym układzie rozpuszczalników mógł nastąpić proces redukcji, w wyniku którego utworzyła się druga plama Hg_2^{2+} .

Reasumując można ostatecznie przyjąć, że układ niniejszy nie nadaje się do stosowania w chromatografii barwników malarskich.

UKŁAD DZIESIĄTY — ACETON + 10% OBJ. 6N HCl

W układzie tym, który jest mało stabilny i po krótkim czasie zółknie, migracja czoła rozpuszczalnika na bibule Whatman nr 1 jest niezwykle szybka i wynosi w ciągu 7—8 godzin ca 34 cm od linii startowej. Składniki te dobrze mieszają się ze sobą i nie wymagają uprzedniego przygotowania w rozdzielaczu. Układ ten może być stosowany przez bardzo krótki czas, tzn. nie dłużej niż 2—3 dni. W układzie tym kationy z grupy wapniowców, a więc Ba^{2+} i Sr^{2+} , nie wykazują żadnej migracji na bibule. Ich wartość $R_f = 0,00$.

Dwa następne kationy — K^+ i Al^{3+} — wykazują minimalną migrację. Ich wartość R_f wynosi kolejno: 0,02 i 0,04. Pozostała grupa kationów wykazuje stosunkowo wysoką migrację, ich wartości R_f są zatem duże, ale podział w sumie nie najlepszy. Do grupy tej zalicza się następujące kationy: Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{4+} , Fe^{3+} , Sn^{2+} . Wartości R_f tych kationów wahają się w granicach od 0,64 (Co^{2+}) do 0,98 (Sn^{2+}). W układzie tym można uzyskać dość dobry rozdział następujących kationów:

1. K^+ — $R_f = 0,02$
2. Co^{2+} — $R_f = 0,64$
3. Pb^{2+} — $R_f = 0,66$
4. Cd^{2+} — $R_f = 0,78$
5. Cu^{2+} — $R_f = 0,84$
6. Zn^{2+} — $R_f = 0,94$
7. Fe^{3+} — $R_f = 0,98$

Wartości R_f poszczególnych kationów przy różnych ich stężeniach oraz lokalizację ich plam na chromatogramach ilustruje tab. 1 i Tabl. IX.

ODCZYNNIKI DO IDENTYFIKACJI KATIONÓW I SPOSOBY WYWOŁYWANIA CHROMATOGRAMÓW

Aby ustalić charakter barwnych produktów reakcji, zachodzących między badanymi kationami a wybranymi odczynnikami, i określić przydatność tych ostatnich w analizie chromatograficznej barwników malarskich (po rozpuszczeniu kationów), wykonano nowe chromatogramy poszczególnych kationów. W tym celu odpowiednie roztwory soli nanie-

siono na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1 w ilościach ca 20—40 mikrogramów badanych kationów. Dla każdego rodzaju odczynnika przygotowano komplet chromatogramów ze wszystkimi kationami. Chromatogramy te rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n HCl w ciągu 24 godzin.

Sposób przygotowania nowych chromatogramów, a więc rodzaju użytych soli, ich stężenie molowe, ilość naniesionego roztworu w mililitrach

Tabela 2
Roztwory soli nanoszone do identyfikacji kationów

Lp.	Kation	Rodzaj soli użytej do przygotowania roztworu molowego	Stężenie molowe roztworu soli	Ilość naniesionego roztworu soli w mililitrach	Ilość kationu w mikrogramach w naniesionym roztworze soli na chromatogramie	Uwagi
1	K ⁺	KNO ₃	0,025	0,02	19,55	—
2	Ba ²⁺	BaCl ₂ · 2 H ₂ O	0,01	0,02	27,47	—
3	Sr ²⁺	Sr(NO ₃) ₂	0,015	0,02	26,29	—
4	Al ³⁺	AlCl ₃ · 6 H ₂ O	0,05	0,02	26,98	—
5	Fe ³⁺	FeCl ₃	0,02	0,02	22,34	zakwaszono HCl
6	Zn ²⁺	ZnCl ₂	0,02	0,02	26,15	—
7	Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	0,02	0,02	23,58	—
8	Hg ²⁺	Hg(NO ₃) ₂ · 1/2 H ₂ O	0,005	0,02	20,06	zakwaszono CH ₃ COOH
9	Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	0,01	0,02	41,44	—
10	Cu ²⁺	CuCl ₂ · 2 H ₂ O	0,02	0,02	25,42	—
11	Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	0,01	0,02	22,48	—
12	Bi ³⁺	Bi(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	0,005	0,02	20,90	—
13	Sb ³⁺	SbCl ₃	0,01	0,02	24,35	roztwór zakwaszono HCl
14	Sn ²⁺	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	0,01	0,03	35,61	roztwór zakwaszono HCl, po przygotowaniu roztworu dodano niewielką ilość cyny metalicznej w granulkach
15	Sn ⁴⁺	SnCl ₂ · 2 H ₂ O	0,01	0,03	35,61	Sn ⁴⁺ otrzymane bezpośrednio na bibule po naniesieniu roztworu SnCl ₂ i utlenieniu do Sn ⁴⁺ za pomocą H ₂ O ₂

Tabela 3

Odczynniki stosowane do identyfikacji kationów na chromatogramach rozwiniętych w układzie n-butanol nasycony 3 n HCl (24 godz.)

Lp.	Kation	Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów
		spryskać 8-oksychinoliną, poddać działaniu par NH_3 i oglądać poddać działaniu par NH_3 , spryskać alizaryną S, ogrzać nad parą wodną
1	K^+	brak plamy zarówno w świetle białym, jak i w promieniach U.V.
2	Ba^{2+}	brak plamy zarówno w świetle białym, jak i w promieniach U.V.
3	Sr^{2+}	brak plamy zarówno w świetle białym, jak i w promieniach U.V.
4	Al^{3+}	w świetle białym b. słabo widoczna jasnocytrynowa plama, w U.V. b. intensywna fluorescencja o zabarwieniu cytrynowym, intensywniejsza niż Zn^{2+}
5	Fe^{3+}	w świetle białym szara plama z odcieniem zielonkawym, w U.V. ciemna plama bez fluorescencji
6	Zn^{2+}	w świetle białym plam jasnocytrynowa, w U.V. plama o żółto-zielonkawej fluorescencji, b. wyraźna i silnie świecąca, jednak nieco mniej intensywna niż plama Al^{3+}
7	Co^{2+}	w świetle białym plama cytrynowo-ugrowa, w U.V. ciemna plama bez fluorescencji
8	Hg^{2+}	w świetle białym b. intensywna cytrynowa plama, w U.V. plama o zabarwieniu ugrowym, jednak słabo fluoryzująca
9	Pb^{2+}	w świetle białym b. słaba cytrynowa plama, w U.V. słabo zarysowana, ciemna bez wyraźnej fluorescencji
10	Cu^{2+}	w świetle białym plama żółto-zielonkawa, w U.V. plama ciemna bez wyraźnej fluorescencji
11	Cd^{2+}	w świetle białym jasnocytrynowa plama, w U.V. o intensywniej, żółtej fluorescencji
12	Bi^{3+}	w świetle białym b. jasnocytrynowa plama, w U.V. ciemna, bez wyraźnej fluorescencji
13	Sb^{3+}	w świetle białym plama niewidoczna, w U.V. ciemna, bez fluorescencji
14	Sn^{2+}	w świetle białym plama jasnożółta, w U.V. żółto-zielonkawa fluorescencja dość intensywna
15	Sn^{4+}	w świetle białym plama jasno-żółta, w U.V. żółto-zielonkawa fluorescencja dość intensywna
		brak plamy
		brak plamy
		brak plamy
		intensywna plama różowo-czerwona, widoczna w świetle białym
		plama ciemnofioletowa z odcieniem szarawo-niebieskim widoczna w świetle białym
		plama intensywnie fioletowa, widoczna w świetle białym
		plama ciemnofioletowa, chłodna w kolorze z odcieniem szarawo-niebieskim, widoczna w świetle białym
		plama różowo-fioletowa z odcieniem szarawym, mało intensywna, widoczna w świetle białym
		brak plamy
		brak plamy
		plama różowo-fioletowa ciemna, widoczna w świetle białym
		brak plamy
		brak plamy
		dość intensywna plama różowo-czerwona, widoczna w świetle białym (zabarwienie podobne do plamy Al^{3+})
		plama różowo-pomarańczowa, widoczna w świetle białym
		plama różowa z lekkim odcieniem pomarańczowym widoczna w świetle białym
		plama różowa z lekkim odcieniem pomarańczowym widoczna w świetle białym

c.d. tabeli 3

Lp.	Kation	Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów	
		spryśkać kwasem rubeanowodorowym, następnie poddać działaniu par NH_3	spryśkać dwufenylokarbazydem i poddać działaniu par NH_3
1	2	3	4
1	K^+	brak plamy	brak plamy
2	Ba^{2+}	brak plamy	brak plamy
3	Sr^{2+}	brak plamy	brak plamy
4	Al^{3+}	brak plamy	plama intensywnie różowo-fioletowa, zanikająca, po pewnym czasie barwa powraca
5	Fe^{3+}	plama szaro-brązowa z odcieniem fioletowym, nietrwała, pod wpływem par NH_3 zwiększa się ponownie jej intensywność barwna	po spryskaniu odczynnikiem plama jasno-różowa, po NH_3 plama ciemnofioletowa z odcieniem brunatnym, trwała.
6	Zn^{2+}	brak plamy	plama intensywna fioletowa, z wyraźnym odcieniem chłodnym, b. trwała
7	Co^{2+}	b. intensywna plama w kolorze ugrowym, dobrze widoczna w świetle białym	plama wiśniowo-fioletowa, trwała
8	Hg^{2+}	brak plamy	plama fioletowa z odcieniem chłodnym, zanikająca, po pewnym czasie wraca
9	Pb^{2+}	plama o zabarwieniu żółtawym, mało intensywna, nietrwała	plama jasno różowo-fioletowa, zanikająca. po pewnym czasie barwa powraca
10	Cu^{2+}	plama b. intensywna szaro-zielonkawa, dobrze widoczna w świetle białym	plama brązowo-fioletowa, brunatniejąca, trwała
11	Cd^{2+}	brak plamy	plama różowo-fioletowa, zanikająca pod wpływem NH_3 , po pewnym czasie barwa plamy powraca
12	Bi^{3+}	plama o zabarwieniu ugrowo-brunatnym, nietrwała, widoczna dobrze w świetle białym	plama jasnoróżowa, dość trwała
13	Sb^{3+}	brak plamy	plama różowo-fioletowa, trwała
14	Sn^{2+}	brak plamy	po spryskaniu odczynnikiem plama intensywnie różowo-fioletowa. Po NH_3 zanika. Po krótkim czasie barwa plamy powraca
15	Sn^{4+}	brak plamy	po spryskaniu odczynnikiem plama intensywnie różowo-fioletowa. Po NH_3 zanika. Po krótkim czasie barwa plamy powraca

c.d. tabeli 3

		Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów	
Lp.	Kation	<p>spryskać Na_2S, następnie wyplukać nadmiar odczynnika wodą bieżącą (w przypadku Sb^{3+}, Sn^{2+} i Sn^{4+} chromatogramy po Na_2S spryskać 2n HCl)</p>	<p>spryskać roztworem jodku potasowego — KJ</p>
1	2	3	4
1	K^+	brak plamy	brak plamy
2	Ba^{2+}	brak plamy	brak plamy
3	Sr^{2+}	brak plamy	brak plamy
4	Al^{3+}	brak plamy	brak plamy
5	Fe^{3+}	plama czarna z wyraźnym odcieniem niebieskawym od powstatego Fe_2S_3	plama jasnobrunatna na skutek wydzielenia się wolnego jodu, jon Fe^{3+} redukuje się do Fe^{2+}
6	Zn^{2+}	brak plamy	brak plamy
7	Co^{2+}	plama czarna od powstatego CoS	brak plamy
8	Hg^{2+}	plama intensywna czarnobrunatna od powstatego HgS	plama ceglasto-czerwona od powstatego Hg_2I_2 , szybko zanikająca, skutek rozpuszczenia się produktu reakcji w nadmiarze odczynnika
9	Pb^{2+}	plama brunatna od powstatego PbS	plama żółto-cytrynowa PbI_2 , szybko zanikająca w przypadku na odczynnika
10	Cu^{2+}	plama jasnobrunatna od powstatego CuS	brunatna plama CuI_2 , rozkładająca się na wolny jod + biały Cu
11	Cd^{2+}	plama jasnożółta z odcieniem cytrynowym od powstatego CdS	brak plamy
12	Bi^{3+}	plama jasnobrunatna od powstatego Bi_2S_3	plama żółto-cytrynowa
13	Sb^{3+}	po wywołaniu odczynnikiem i spryskaniu chromatogramu 2n HCl plama jasnożółta z wyraźnym odcieniem cytrynowym od powstatego Sb_2S_3	po spryskaniu 2n HCl i następnie odczynnikiem powstaje żółta SbI_3
14	Sn^{2+}	plama jasnobrązowa od powstatego SnS	brak plamy
15	Sn^{4+}	plama jaskrawożółta od powstatego SnS_2	brak plamy

c.d. tabeli 3

		Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów	
Lp.	Kation	spryskać roztworem $K_4[Fe(CN)_6]$ wyplukać nadmiar odczynnika wodą bieżącą spryskać roztworem $CuSO_4$ i ponownie wymyć wodą bieżącą	spryskać roztworem $K_4[Fe(CN)_6]$ wyplukać nadmiar odczynnika wodą bieżącą spryskać roztworem $FeCl_3$ i ponownie wymyć wodą bieżącą
1	K^+	brak plamy	brak plamy
2	Ba^{2+}	brak plamy	brak plamy
3	Sr^{2+}	brak plamy	brak plamy
4	Al^{3+}	brak plamy	brak plamy
5	Fe^{3+}	intensywna niebieska plama dobrze widoczna w świetle białym	plama intensywnie niebieska, widoczna b. dobrze w świetle białym (błękit pruski)
6	Zn^{2+}	plama brunatno-czerwona, intensywna, widoczna dobrze w świetle białym	plama szaro-fioletowa, dość intensywna, widoczna dobrze w świetle białym
7	Ca^{2+}	plama brunatna, z odcieniem fioletowym, średnio intensywna, widoczna dobrze w świetle białym	plama ciemnofioletowa dość intensywna, widoczna dobrze w świetle białym
8	Hg^{2+}	plama brunatna, z wyraźnym odcieniem szarawym, średnio intensywna, dość dobrze widoczna w świetle białym	plama szaro-niebieskawa, na peryferiach z lekkim odcieniem fioletowym, średnio intensywna, widoczna w świetle białym
9	Pb^{2+}	bardzo mało intensywna jasnobrunatna plama, dość dobrze widoczna w świetle białym	b. słaba, jasnoniebieska plama, z odcieniem szarawym, widoczna w świetle białym
10	Cu^{2+}	bardzo intensywna czerwonebrunatna plama widoczna w świetle białym (czerwień Van Dyck a)	plama brunatna, z odcieniem fioletowym, widoczna dobrze w świetle białym
11	Cd^{2+}	plama czerwonebrunatna, średnio intensywna, widoczna w świetle białym	plama szaro-niebieska, średnio intensywna, widoczna w świetle białym
12	Bi^{3+}	b. słaba, jasnobrązowa plama widoczna w świetle białym	brak plamy
13	Sb^{3+}	brak plamy	brak plamy
14	Sn^{2+}	b. słaba jasnobrązowa plama widoczna w świetle białym (z odcieniem ugrowym)	plama fioletowa z odcieniem niebieskawym, mało intensywna, widoczna w świetle białym
15	Sn^{4+}	b. słaba, jasnobrązowa plama widoczna w świetle białym (z odcieniem ugrowym)	plama fioletowa z odcieniem niebieskawym, mało intensywna, widoczna w świetle białym

c.d. tabeli 3

		Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów	
Lp.	Kation	spryskać rodukiem potasu	spryskać roztworem $K_4[Fe(CN)_6]$, nadmiar odczynnika wypłukać bieżącą wodą wodociągową
1	2	3	4
1	K^+	brak plamy	brak plamy
2	Ba^{2+}	brak plamy	brak plamy
3	Sr^{2+}	brak plamy	brak plamy
4	Al^{3+}	brak plamy	brak plamy
5	Fe^{3+}	plama krwistoczerwona	plama niebieska (błękit pruski)
6	Zn^{2+}	brak plamy	brak plamy
7	Co^{2+}	po spryskaniu odczynnikiem plama niebieska, szybko zanikająca, po wyschnięciu bibuły powraca pierwotne zabarwienie	po wywołaniu odczynnikiem plama zielonkawa, po 18 godzinach fioletowa
8	Hg^{2+}	brak plamy	brak plamy
9	Pb^{2+}	brak plamy	brak plamy
10	Cu^{2+}	po spryskaniu odczynnikiem plama na peryferiach ugrowa, w środku ciemnoszaro-zielonkawa, od odwrócia plama czarnoszara z odcieniem niebieskawym, po kilku godz. żółcien na peryferiach zanika	plama czerwono-brązowa (czerwień Van Dycka)
11	Cd^{2+}	brak plamy	brak plamy
12	Bi^{3+}	po spryskaniu odczynnikiem plama o zabarwieniu cytrynowym, dość szybko zanikająca	brak plamy
13	Sb^{3+}	brak plamy	brak plamy
14	Sn^{2+}	brak plamy	brak plamy
15	Sn^{4+}	brak plamy	brak plamy

c.d. tabeli 3

		Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów	
Lp.	Kation	najpierw spryskać aluminium, a następnie węglanem amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$)	spryskać octanem benzydyny
1	2	3	4
1	K^+	brak plamy	brak plamy
2	Ba^{2+}	brak plamy	brak plamy
3	Sr^{2+}	brak plamy	brak plamy
4	Al^{3+}	po spryskaniu aluminium plama intensywnie różowa, po spryskaniu węglanem amonu zanika, po kilku dniach znów różowa w tonacji chłodnej	brak plamy
5	Fe^{3+}	po wywołaniu aluminium plama fioletowa, po spryskaniu węglanem amonu przechodzi w zabarwienie jasnobrązowe z odcieniem pomarańczowym, po kilku dniach ponownie fioletowa	po spryskaniu odczynnikiem brak plamy, dopiero po kilku dniach pojawia się plama o zabarwieniu szaro-zielonkawym
6	Zn^{2+}	po spryskaniu aluminium plama jasno-fioletowa, niezbyt intensywna, po spryskaniu węglanem amonu zanika, po kilku dniach zabarwienie słabo fioletowe z odcieniem brązowym	brak plamy
7	Co^{2+}	po spryskaniu aluminium plama różowo-fioletowa niezbyt intensywna, po spryskaniu węglanem amonu zanika, po kilku dniach plama b. słaba jasnofioletowa, w U.V. b. jasna czerwono-brązowa plama	po spryskaniu odczynnikiem b. słaba różowa plama, po kilku dniach zanikająca
8	Hg^{2+}	brak plamy	po spryskaniu odczynnikiem brak plamy, dopiero po kilku dniach pojawia się b. słaba jasnobrązowa plama z wyraźnym odcieniem czerwonym
9	Pb^{2+}	brak plamy	brak plamy
10	Cu^{2+}	po spryskaniu aluminium plama różowo-fioletowa, po spryskaniu węglanem amonu zanika, wkrótce niebieszczeje, po kilku dniach różowo-fioletowa, w U.V. żółto-brunatna fluorescencja	po spryskaniu odczynnikiem b. słaba zielonkavo-żółta plama, po kilku dniach zanikająca

c.d. tabeli 3

1	2	3	4
11	Cd ²⁺	po spryskaniu aluminem b. słaba różowo-fioletowa plama, po spryskaniu węglanem amonu zanika trwale, po kilku dniach brak barwnej plamy	po spryskaniu odczynnikiem brak plamy, dopiero po kilku dniach pojawia się b. słaba, jasnoróżowa plama
12	Bi ³⁺	brak plamy	brak plamy
13	Sb ³⁺	brak plamy	po spryskaniu odczynnikiem plama b. jasno żółto-cytrynowa, po kilku dniach zanikająca
14	Sn ²⁺	brak plamy	po spryskaniu odczynnikiem brak plamy, po kilku dniach plama b. jasnożółta widoczna w świetle białym, a w promieniach U.V. żółtawa fluorescencja
15	Sn ⁴⁺	brak plamy	po spryskaniu odczynnikiem brak plamy, po kilku dniach plama b. jasnożółta widoczna w świetle białym, a w promieniach U.V. żółtawa fluorescencja

		Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów	
Lp.	Kation	najpierw spryskać alizaryną S, następnie spryskać roztworem węglanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i w kolejności kwasem octowym — CH_3COOH	spryskać aluminium, następnie poddać działaniu par NH_3
1	2	3	4
1	K^+	brak plamy	brak plamy
2	Ba^{2+}	brak plamy	brak plamy
3	Sr^{2+}	brak plamy	brak plamy
4	Al^{3+}	plama różowo-fioletowa, w tonacji dość ciepłej, intensywna, dobrze widziana w świetle białym	plama intensywnie różowa
5	Fe^{3+}	plama ciemnofioletowa z odcieniem szaro-niebieskim, bardzo intensywna w świetle białym	plama intensywnie fioletowa w tonacji chłodnej
6	Zn^{2+}	plama fioletowa widoczna dobrze w świetle białym	plama różowo-fioletowa o małej intensywności barwnej
7	Ca^{2+}	plama ciemnofioletowa z odcieniem szarawo-niebieskawym, widoczna w świetle białym	plama różowo-fioletowa, niezbyt intensywna
8	Hg^{2+}	plama różowo-fioletowa, z wyraźnym odcieniem szarawym, mało intensywna, zanikająca	brak plamy
9	Pb^{2+}	plama szaro-fioletowa, niezbyt intensywna, zanikająca, średnio widoczna w świetle białym	brak plamy
10	Cu^{2+}	plama fioletowa z odcieniem różowawym, widoczna w świetle białym	plama intensywnie różowo-fioletowa
11	Cq^{2+}	plama szaro-fioletowa, mało intensywna, o największej intensywności barwnej na peryferiach, zanikająca, najlepiej widoczna w świetle białym po wywołaniu chromatogramu	brak plamy
12	Bi^{3+}	w świetle białym plama różowo-fioletowa w tonacji chłodnej, nieco chłodniejsza niż plama Al^{3+}	brak plamy
13	Sb^{3+}	plama pomarańczowa, mało intensywna w świetle białym, zanikająca	brak plamy
14	Sn^{2+}	w świetle białym plama różowo-pomarańczowa, w U.V. fluorescencja ugirowo-pomarańczowa	brak plamy
15	Sn^{4+}	w świetle białym plama różowo-pomarańczowa, w U.V. fluorescencja ugirowo-pomarańczowa	brak plamy

c.d. tabeli 3

Lp.	Kation	Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów		
		spryśkać roztworem chromianu sodowego, nadmiar odczynnika wypłukać bieżącą wodą	3	4
1	2			
1	K ⁺	brak plamy		brak plamy
2	Ba ²⁺	plama jasnożółta		brak plamy
3	Sr ²⁺	brak plamy		brak plamy
4	Al ³⁺	brak plamy		brak plamy
5	Fe ³⁺	plama jasnożółta		brak plamy
6	Zn ²⁺	brak plamy		brak plamy
7	Ca ²⁺	brak plamy		plama ugięto-żółta z odcieniem szarawym
8	Hg ²⁺	plama żółta		brak plamy
9	Pb ²⁺	plama jasnożółta		brak plamy
10	Cu ²⁺	plama żółto-zielona		brak plamy
11	Cd ²⁺	brak plamy		brak plamy
12	Bi ³⁺	słaba plama o zabarwieniu jasno-żółtym		plama jasno-żółtawa
13	Sb ³⁺	plama b. słabożółta		brak plamy
14	Sn ²⁺	brak plamy		bardzo słaba, jasnożółta plama
15	Sn ⁴⁺	brak plamy		bardzo słaba, jasnożółta plama

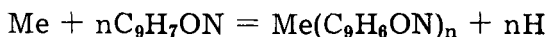
c.d. tabeli 3

Lp.	Kation	Odczynniki i sposoby wywoływania chromatogramów		
		rodzizonian sodowy każdorazowo świeżo przygotowany przed wywołaniem chromatogramów	3	4
1	K ⁺	brak plamy		plama o zabarwieniu żółtym z odcieniem zielonkawo-szarym
2	Ba ²⁺	plama o zabarwieniu różowo-czerwonym		brak plamy
3	Sr ²⁺	plama o zabarwieniu różowo-czerwonym		brak plamy
4	Al ³⁺	brak plamy		brak plamy
5	Fe ³⁺	brak plamy		brak plamy
6	Zn ²⁺	brak plamy		brak plamy
7	Ca ²⁺	brak plamy		brak plamy
8	Hg ²⁺	brak plamy		brak plamy
9	Pb ²⁺	plama fioletowo-czerwona		brak plamy
10	Cu ²⁺	brak plamy		brak plamy
11	Cd ²⁺	brak plamy		brak plamy
12	Bi ³⁺	brak plamy		brak plamy
13	Sb ³⁺	brak plamy		brak plamy
14	Sn ²⁺	brak plamy		brak plamy
15	Sn ⁴⁺	brak plamy		brak plamy

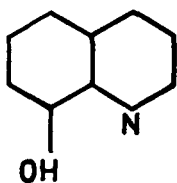
i wreszcie ilość kationów w mikrogramach naniesionych na bibułę do chromatografowania ilustruje tab. 2. Do identyfikacji kationów zastosowano następujące odczynniki chemiczne, zestawione poza tym w tab. 3.

8-OKSYCHINOLINA — C_9H_7ON

Odczynnik ten ⁴⁷ reaguje z kationami w myśl następującego równania:



W równaniu tym n odpowiada wartościowości metalu — Me . W wyniku przedstawionej reakcji tworzą się 8-oksychinoliniany odpowiednich metali. Wzór strukturalny 8-oksychinoliny ilustruje rys. 5.



Rys. 5. 8-oksychinolina

Związki te wykazują na chromatogramach różną absorpcję promieni ultrafioletowych, dając fluorescencję o zabarwieniu żółto-zielonkawym. Z uwagi na to, że większość kationów daje z tym odczynnikiem w promieniach U.V. żółto-zielonkawą fluorescencję, nadaje się on bardziej do identyfikacji w bibułowej chromatografii niż w analizie kroplowej, w której jednakowa w przybliżeniu fluorescencja nie pozwala na jednoznaczne ustalenie rodzaju identyfikowanego kationu. Do wywołania chromatogramów stosuje się 0,5% roztwór 8-oksychinoliny w 60% alkoholu etylowym. Uzyskany w ten sposób odczynnik, z uwagi na obecność wody, ma zabarwienie lekko żółtawe.

Dobrze wysuszone chromatogramy spryskuje się tym odczynnikiem, następnie pozostawia się w temperaturze pokojowej do całkowitego odparowania rozpuszczalnika, po czym poddaje się działaniu oparów amoniaku ⁴⁸.

8-oksychinoliniany poszczególnych metali identyfikuje się zarówno w świetle białym, jak i w promieniach U.V. Przy dużych stężeniach wybranych kationów 8-oksychinoliniany dają mniej lub bardziej intensywne zabarwienie jasnożółte z wyraźnym odcieniem cytrynowym i jednocześnie intensywną żółto-zielonkawą fluorescencją w promieniach U.V. Przy małych stężeniach kationów w świetle białym żółtawe zabarwienie 8-oksychinolinianów może nie być widoczne i dopiero oglądanie chromatogramów w promieniach U.V. i charakterystyczna żółto-zielonkawą fluorescencja mogą wskazywać na obecność odpowiedniego 8-oksychinolinianu.

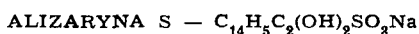
Z odczynnikami tym nie reagują kationy K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , bowiem zarówno w świetle białym, jak i w promieniach U.V. brak jakichkolwiek

wyraźnych plam. Inne kationy, jak np. Fe^{3+} , dają z tym odczynnikiem w świetle białym plamę szarą, z odcieniem zielonkawym, bez fluorescencji w U.V., natomiast kationy Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} dają w świetle białym plamy żółtozielonkawe, które w promieniach U.V. nie fluoryzują. Najbardziej charakterystyczne produkty reakcji — 8-oksychinoliniany, posiadające żółtawe zabarwienie w świetle białym i bardzo wyraźną fluorescencję w świetle U.V. — dają następujące kationy:

1. Al^{3+}
2. Zn^{2+}
3. Hg^{2+}
4. Cd^{2+}
5. Sn^{2+}
6. Sn^{4+}

Kation Sb^{3+} w świetle białym nie daje żadnej plamy, a więc nie reaguje z odczynnikiem, natomiast w U.V. plama jego jest ciemna bez wyraźnej fluorescencji. Wymienione wyżej kationy można wykryć na chromatogramie przy użyciu tego odczynnika w promieniach U.V. w ilościach 1—5 mikrogramów. Odczynnik ten nadaje się do wykrywania Sn^{2+} i Sn^{4+} , szczególnie na chromatogramie rozwiniętym w układzie rozpuszczalników: lodowaty kwas octowy CH_3COOH + metanol (75:25). Kationy te można wykryć w U.V. jako 8-oksychinoliniany cynawe i cynowe przy ich stężeniach ca 1 mikrograma.

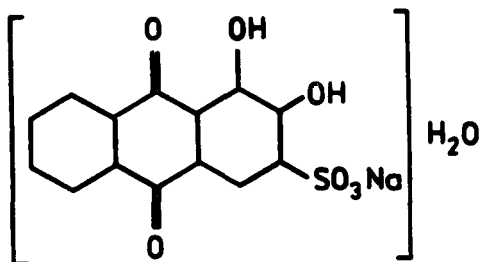
O ile pozostałe kationy można identyfikować na chromatogramach różnymi odczynnikami, o tyle w przypadku jonów Sn^{2+} i Sn^{4+} liczba czułych reakcji jest bardzo ograniczona, dlatego też 8-oksychinolinę należy uważać za odczynnik wyjątkowo przydatny w chromatografii związków zawierających Sn^{2+} lub Sn^{4+} .



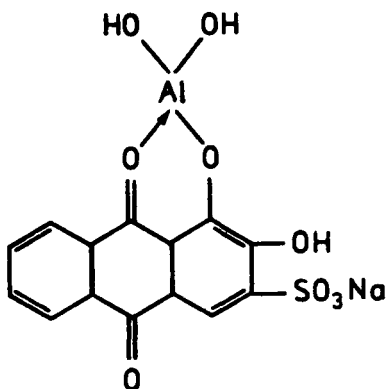
Alizaryna S, lub inaczej jeszcze czerwień alizarynowa S, tworzy z wieloma kationami metali barwne kompleksy, przeważnie czerwone z różnym odcieniem. Wzór strukturalny alizaryny S przedstawia rys. 6.

Alizaryna S⁴⁹ nadaje się szczególnie do identyfikacji kationu glinowego z którym — po przeprowadzeniu go w $\text{Al}(\text{OH})_3$ — tworzy czerwony lak, trudno rozpuszczalny kompleks, będący pod względem chemicznym alizarynianem glinu. Budowę tego związku ilustruje rys. 7.

Do wywołania chromatogramów stosowano nasycony roztwór alizaryny S w alkoholu etylowym. Wysuszone chromatogramy poddawano najpierw działaniu oparów amoniaku⁵⁰, pod wpływem którego tworzą się odpowiednie wodorotlenki, a następnie pozostawiano na krótki okres w temperaturze pokojowej, bądź ogrzewano suszarką fryzjerską w celu całkowitego usunięcia z bibuły. Po takim postępowaniu bibuła nie powinna mieć żadnego zapachu amoniaku. W następnej kolejności spryskiwano chromatogramy roztworem alizaryny S. W przypadku, kiedy



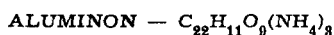
Rys. 6. Alizaryna S



Rys. 7. Alizarynian glinu

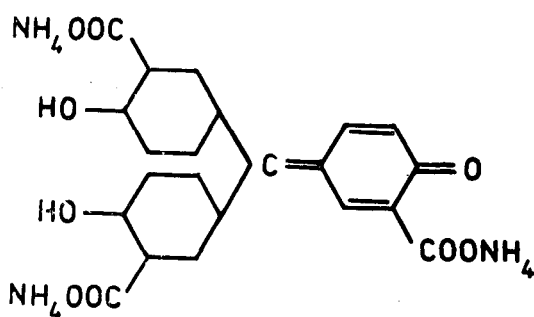
tło bibuły było fioletowe, co świadczyło o niecałkowitym usunięciu amoniaku, chromatogram umieszczano nad parą wodną, pod wpływem której ulatniały się resztki amoniaku, znikало fioletowe zabarwienie i tło bibuły przybierało jednolitą żółtawą barwę, na której bardzo wyraźnie odcinają się barwne plamy alizarynianów, najczęściej o zabarwieniu różowo-czerwonym lub fioletowym. Inny sposób wywoływania chromatogramów alizaryną polega na tym, że spryskuje się go najpierw alkoholowym roztworem alizaryny, następnie 2n roztworem węglanu amonu⁵¹ i po wysuszeniu 2n kwasem octowym — CH₃COOH. Uzyskuje się podobne produkty reakcji.

Z badanych kationów kilka nie tworzy barwnych laków — alizarynianów. Są to: K⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺ i Cd²⁺. Laki różowo-czerwone tworzą z tym odczynnikiem Al³⁺ i Bi³⁺. Laki fioletowe z alizaryną S tworzą następujące kationy: Fe³⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ho²⁺ i Cu²⁺. Laki różowo-pomarańczowe tworzą z tym odczynnikiem kationy Sb³⁺, Sn²⁺, Sn⁴⁺.



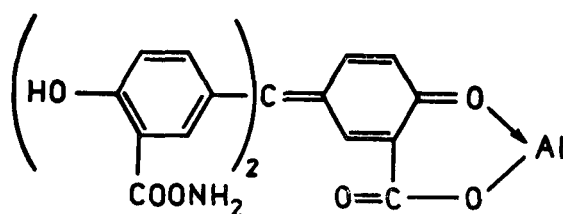
Aluminon⁵² jest solą kwasu aurynotrójkarbonowego. Prawdopodobną budowę tego związku ilustruje rys. 8.

Do wywołania chromatogramów stosowano 0,2% wodny roztwór tego odczynnika. Całkowicie suche chromatogramy spryskiwano odczynnikiem, po czym poddawano działaniu oparów amoniaku⁵³. W wyniku tej reakcji



Rys. 8. Aluminon

jon glinowy daje intensywne różowe zabarwienie. Powstały lak — aluminonian glinowy, którego prawdopodobną budowę przedstawia rys. 9, jest charakterystyczny w analizie jonu glinowego.



Rys. 9. Aluminonian glinu

Odmianą poprzedniego sposobu wywoływania jest zastosowanie następującego toku postępowania: dobrze wysuszony chromatogram spryskuje się najpierw roztworem aluminonu, a następnie roztworem 2n węglanu amonowego — $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Wiele powstałych laków pod wpływem węglanu amonowego traci swoją barwę, która po kilku dniach wraca, czasami w znacznie mniejszym natężeniu barwnym niż tuż po wywołaniu aluminonem. W pierwszej metodzie wywoływania, to znaczy po spryskaniu chromatogramu roztworem aluminonu i poddaniu go następnie oparom stężonego amoniaku (25%), uzyskuje się na chromatogramach, co następuje:

1. Kationy K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} nie tworzą z aluminonem żadnych barwnych laków.

2. Lak intensywnie różowy z tym odczynnikiem daje jedynie kation glinowy — Al^{3+} .

3. Laki różowo-fioletowe o małej intensywności barwnej dają kationy Zn^{2+} i Co^{2+} .

4. Lak intensywnie różowo-fioletowy daje z aluminonem kation miedziowy — Cu^{2+} .

5. Lak intensywnie fioletowy w tonacji chłodnej daje z tym odczynnikiem kation żelazawy — Fe^{3+} .

Porównując obydwie odczynniki — alizarynę S i aluminon można stwierdzić, co następuje:

a) alizaryna S daje bardziej intensywne zabarwienie laków z większą kationów;

b) aluminon daje barwne laki tylko z pięcioma kationami (Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+});

c) wywołując chromatogramy aluminonem można ze względu na barwę odróżnić przy dużej wprawie lak glinowy od pozostałych laków, z tym jednak, że na chromatogramie powinien być przygotowany dodatkowy pasek z naniesionym kationem Al^{3+} jako wzorcem. Po wywołaniu paska z wzorcem Al^{3+} łatwiej będzie po barwie ustalić, czy w badanej próbce rzeczywiście mamy do czynienia ze związkiem zawierającym glin.

OCTAN BENZYDYNY — $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$

Benzydyna jest zasadą, która utleniając się daje produkt o zabarwieniu niebieskim, tzw. „błękit benzydynowy”. Do wywołania chromatogramów stosuje się 0,05% roztwór benzydyny w 10% kwasie octowym. Odczynnik ten jest specyficznym odczynnikiem do wykrywania kationu złotowego Au^{3+} w analizie kroplowej i chromatograficznej. Z kationem tym tworzy produkty reakcji o zabarwieniu niebieskim. Zastosowany w naszej pracy do wywołania 15 kationów dał produkty reakcji nietypowe i mało charakterystyczne (Fe^{3+} , Co^{3+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} i Sn^{4+}). W przypadku innych kationów (K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} i Bi^{3+}) nie zaobserwowano na chromatogramach żadnych plam barwnych.

Reasumując, można ostatecznie stwierdzić, że octan benzydyny⁵⁴ jako odczynnik w identyfikacji kationów nie ma większego znaczenia i właściwie w tej sytuacji w ogóle nie powinien być brany pod uwagę, gdyż produkty reakcji są mało typowe.

RODANEK POTASU — KSCN

Jest to odczynnik specyficzny przede wszystkim do identyfikacji kationów Fe^{3+} i Co^{2+} w analizie kroplowej i chromatograficznej. Do wywoływania chromatogramów stosowano odczynnik o stężeniu 1 normalnym. Z odczynnikiem tym reagują jedynie cztery kationy, a mianowicie: Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} i Bi^{3+} .

1. Z kationem Fe^{3+} tworzy zespolony kation rodanożelazowy [$\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$] o zabarwieniu krwistoczerwonym;

2. Z kationem Co^{2+} tworzy mocno niebieskie zabarwienie (w stężonych roztworach soli kobaltowych), wskutek tworzenia się rozpuszczalnego niebieskiego jonu rodanokobaltynowego [$\text{Co}(\text{SCN})_4$]²⁻. Zespolony anion jest nietrwały i w rozcieńczonych roztworach łatwo się rozpada, dając jon Co^{2+} , powodujący różowe zabarwienie;

3. Z kationem Cu^{2+} strąca czarny rodanek miedziowy — $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, związek bardzo nietrwały, który pod wpływem słabego zakwaszenia lub

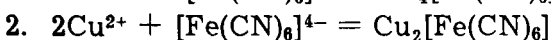
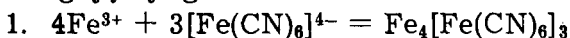
silnego rozcieńczenia rozkłada się stopniowo na trudno rozpuszczalny biały rodanek miedziawy — CuSCN ;

4. Z kationem bizmutawym Bi^{3+} tworzy jon zespolony — $[\text{Bi}(\text{SCN})_4]$ — o zabarwieniu żółtym do czerwonobrunatnego.

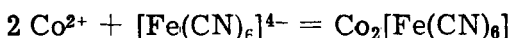
Z prób tych wynika, że rodanek amonu jest odczynnikiem szczególnie przydatnym do identyfikacji kationu Fe^{3+} , ale można również z powodzeniem identyfikować pozostałe omówione wyżej kationy, to jest Co^{2+} , Cu^{2+} i Bi^{3+} .

ZELAZOCYJANEK POTASOWY — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Całkowicie suche chromatogramy spryskuje się 10% roztworem żelazocyjanku potasowego⁵⁵. Jest to odczynnik specyficzny do identyfikacji kationów: żelazowego — Fe^{3+} i miedziowego — Cu^{2+} . W wyniku reakcji przebiegającej zgodnie z równaniem:



tworzy się w pierwszym przypadku żelazocyjanek żelazowy, produkt o zabarwieniu niebieskim, zwany błękitem pruskim, charakteryzujący się małą odpornością na zasady (przechodzi w $\text{Fe}(\text{OH})_3$). W drugim przypadku tworzy się żelazocyjanek miedziowy o zabarwieniu czerwonobrunatnym, zwany czerwienią Van Dycka, również nieodporny na zasady (niebieszczeje, przechodząc z $\text{Cu}(\text{OH})_2$). Kation kobaltowy Co^{2+} reaguje również z żelazocyjankiem potasowym, tworząc produkt reakcji o zabarwieniu zielonkawym. W wyniku reakcji, przebiegającej zgodnie z równaniem:



powstaje żelazocyjanek kobaltawy.

Pozostałe kationy, będące przedmiotem badań, nie dają po wywołaniu chromatogramów tym odczynnikiem żadnych barwnych produktów reakcji. Aby tło bibuły bardziej uczytelnić, należy wywołany chromatogram przemyć w kuwecie pod bieżącą wodą wodociągową w celu usunięcia nadmiaru odczynnika. Uzyskuje się wtedy prawie białe tło bibuły. Jeśli odczynnik pozostaje na bibule nie wymyty, wtedy barwi się ona po pewnym czasie na kolor zielonkawy z odcieniem niebieskim.

ZELAZOCYJANEK POTASOWY — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + SIARCZAN MIEDZIOWY — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Niniejsza metoda podwójnego wywoływania chromatogramów polega na tym, że w pierwszej fazie spryskuje się chromatogram 10% roztworem żelazocyjanku potasowego⁵⁶, następnie płucze się go bardzo dokładnie w dużej kuwecie fotograficznej pod strumieniem bieżącej wody wodociągowej w celu całkowitego usunięcia odczynnika z bibuły. Przemywanie powinno trwać przynajmniej 30 minut. Niecałkowite wywycie żelazocyjanku potasowego spowodować może brunatne zabarwie-

nie tła bibuły po spryskaniu drugim odczynnikiem. Dobrze wymyte chromatogramy wyjmuje się ostrożnie z kuwety i układa na grubej bibule chromatograficznej Whatman nr 3 w celu usunięcia nadmiaru wody i osuszenia chromatogramów. Powinno to trwać w temperaturze pokojowej ca 45 minut. Jeśli zachodzi potrzeba, powinno się wymienić grubą bibulę osuszającą chromatogramy i mokrą zastępować suchą.

W drugiej fazie wywoływania spryskuje się chromatogramy roztworem siarczanu miedziowego — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ aż do pojawienia się plam — produktów reakcji o zabarwieniu najczęściej brązowym z różnymi odcieniami barwnymi. Po drugim spryskaniu chromatogramy ponownie płucze się wodą bieżącą aż do całkowitego usunięcia z bibuły chromatograficznej drugiego odczynnika. Następnie suszy się je w pozycji leżącej, aż do całkowitego usunięcia wody. Wyplukanie nadmiaru żelazocyjanku potasowego z bibuły jest zabiegiem koniecznym i bardzo istotnym, ponieważ po spryskaniu drugim odczynnikiem tło bibuły może się zabarwić na kolor czerwony z odcieniem brunatnym. Zabarwienie tła bibuły może utrudnić odczytanie właściwych produktów reakcji, a więc plam poszczególnych kationów, szczególnie wtedy, kiedy występuje ona w małych stężeniach.

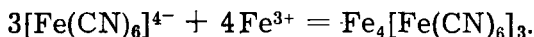
Niniejsza metoda żelazocyjankowa polega na tym, że wiele kationów tworzy z żelazocyjankiem potasowym białe żelazocyjanki, które z kolei reagują z kationem miedziowym, dając żelazocyjanki miedziowe o zabarwieniu czerwono-brunatnym z różnymi odcieniami. Jak wynika z tabel, reakcji tej nie dają następujące kationy: K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} . Wśród pozostałych kationów jon żelazowy Fe^{3+} daje po podwójnym wywołaniu chromatogramów zabarwienie niebieskie, a reszta kationów zabarwienie czerwono-brunatne z różnymi odcieniami.

ZELAZOCYJANEK POTASOWY + CHLOREK ŻELAZOWY — FeCl_3

Jest to również metoda żelazocyjankowa⁵⁷, z tym, że w miejsce siarczanu miedziowego stosuje się w tym przypadku roztwór chlorku żelazowego — FeCl_3 . Cały sposób postępowania przy wywoływaniu chromatogramów jest poza tym identyczny ze stosowanym w wariacie poprzednim. Należy nadmienić, że chromatogramy z wytraconymi żelazocyjankami i następnie spryskane chlorkiem żelazowym wykazują większe zróżnicowanie barw w widocznych plamach kationów. Warto jeszcze przy tym zaznaczyć, że barwne produkty reakcji uzyskane przy użyciu soli żelazowych umożliwiają wykrycie mniejszej ilości substancji niż w przypadku użycia soli miedziowej.

W procesie wywoływania chromatogramów należy zwrócić przede wszystkim uwagę na dokładne wymycie bibuły z nadmiaru żelazocyjanku potasowego. Jeśli zabieg ten nie będzie wykonany prawidłowo i w bibule pozostanie niewielka ilość żelazocyjanku potasowego, wówczas po spryskaniu chlorkiem żelazowym tło bibuły może zabarwić się

w mniejszym lub większym stopniu na kolor niebieski na skutek reakcji przebiegającej zgodnie z równaniem:



Zabarwione tło bibuły może utrudnić odczytanie plam barwnych, szczególnie w przypadku, gdy stężenie kationów nie jest duże.

Do wywoływania chromatogramów stosowano:

1. 10% roztwór wodny $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
2. 10% roztwór wodny FeCl_3 .

Jak wynika z tab. 3, kationy: K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} nie dają żadnych widocznych barwnych produktów reakcji. Kationy Fe^{3+} i Cu^{2+} dają właściwe sobie barwy, jakie uzyskuje się po spryskaniu żelazocyjankiem potasowym — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, a więc w przypadku Fe^{3+} niebieską oraz czerwono-brunatną w przypadku Cu^{2+} ⁵⁸. Zabarwienie pozostałych plam, odpowiadających poszczególnym kationom, jest zróżnicowane i przedstawia się następująco:

a) plama jasnoniebieska z odcieniem szarawym, mało intensywna — Pb^{2+} ,

b) plama szaroniebieskawa, średnio intensywna — Hg^{2+} , Cd^{2+} ,

c) plama fioletowa z odcieniem niebieskawym, mało intensywna — Sn^{2+} , Sn^{4+} ,

d) plama ciemnofioletowa, dość intensywna — Co^{2+} ,

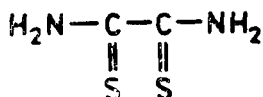
e) plama szarofioletowa, dość intensywna — Zn^{2+} .

Należy zaznaczyć, że metoda żelazocyjankowa wobec chlorku żelazowego okazała się bardziej czuła od poprzedniej, szczególnie w identyfikacji kationów Sn^{2+} i Sn^{4+} .

Reasumując należy stwierdzić, że drugi wariant metody żelazocyjankowej jest również przydatny w identyfikacji kationów w toku analizy barwników malarskich.

KWAS RUBEANOWODOROWY — $(\text{NH}_2\text{C}=\text{S})_2$

Budowę kwasu rubeanowodorowego ⁵⁹ przedstawia rys. 10.



Rys. 10. Kwas rubeanowodorowy

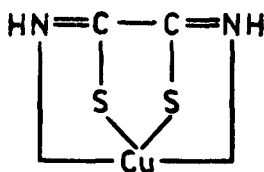
Kwas rubeanowodorowy tworzy z wieloma kationami metali ciężkich barwne, trudno rozpuszczalne w wodzie związki wewnętrzno-kompleksowe — rubeaniany. Kompleksy niektórych metali (Cu , Ni , Co i Cd) są bardzo trwałe. Można je strącać ze środowiska słabo kwaśnego, obojętnego lub amoniakalnego. Kwas rubeanowodorowy znajduje szczególne zastosowanie do kolorymetrycznego oznaczania miedzi ⁶⁰.

Kwas rubeanowodorowy jest odczynnikiem najbardziej przydatnym

do wykrywania kationów Co^{2+} , Cu^{2+} i Ni^{2+} , z którymi daje następujące barwne produkty reakcji:

1. z Co^{2+} — żółtobrunatny osad, rozpuszczalny w amoniaku i w rozcieńczonych kwasach mineralnych;
2. z Cu^{2+} — czarny osad soli wewnętrznie zespolonej, nierozpuszczalnej w amoniaku oraz w rozcieńczonych kwasach mineralnych;
3. z Ni^{2+} — niebieskofioletowy osad trudno rozpuszczalny w amoniaku i w kwasach mineralnych.

Kwas rubeanowodorowy strąca z amoniakalnych i słabo kwaśnych roztworów soli miedziowych i kobaltowych odpowiednie osady soli wewnętrznie zespolonych. Budowę tego związku na przykładzie rubeanianu miedziowego przedstawia rys. 11.

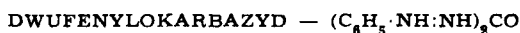


Rys. 11. Rubeanian miedziowy

W przypadku małych stężeń Cu^{2+} (analiza kroplowa i chromatograficzna) po dodaniu odczynnika nie wytrąca się czarny osad, lecz powstaje żółty rubeanian miedziowy o zabarwieniu oliwkowo-zielonym⁶¹. Do wywołania chromatogramów stosuje się 0,1% roztwór odczynnika w 96% alkoholu etylowym. Po spryskaniu bibuły kwasem rubeanowodorowym poddaje się ją natychmiast działaniu oparów amoniaku⁶².

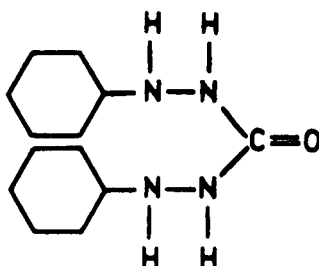
Z tab. 3 wynika, że tylko 5 kationów z 15 analizowanych daje na chromatogramie z kwasem rubeanowodorowym odpowiednie rubeaniany. Ich barwa przedstawia się następująco:

1. Fe^{3+} — plama szarobrazowa,
2. Co^{2+} — bardzo intensywna plama w kolorze ugrowym,
3. Cu^{2+} — bardzo intensywna plama w kolorze szarozielonkawym,
4. Bi^{3+} — plama o zabarwieniu ugrowo-brunatnym.



Synonimy: S-dwufenylokarbazyd, dwufenylokarbohydrazyd⁶³. Budowę dwufenylokarbazydu przedstawia rys. 12.

Obecnie dwufenylokarbazyd znany jest przede wszystkim jako bardzo czuły odczynnik do kolorymetrycznego oznaczania małych ilości chromu⁶⁴. Wiele metali reaguje z dwufenylokarbazydem, dając barwne kompleksy. Do identyfikacji kationów stosuje się 1% roztwór odczynnika



Rys. 12. Dwufenylokarbazyd

w alkoholu etylowym. Po spryskaniu odczynnikiem chromatografy poddaje się działaniu oparów amoniaku ⁶⁵.

Reakcji dodatniej z tym odczynnikiem, a więc tym samym barwnych plam na chromatogramach, nie dają następujące kationy: K^+ , Ba^{2+} i Sr^{2+} . Pozostałe kationy dają dość zróżnicowane plamy barwne od koloru różowego do fioletowego.

Uzyskane wyniki ilustruje tab. 3.

SIARCZEK SODOWY — Na_2S

Do badań stosowano świeżo przygotowany 5% wodny roztwór siarczku sodowego — Na_2S .

Chromatogramy spryskiwano w dygestorium pod dobrym wyciągiem i po wysuszeniu przemywano je w kuwecie pod strumieniem bieżącej wody wodociągowej w celu dokładnego usunięcia nadmiaru odczynnika.

Brak barwnych plam stwierdzono w przypadku następujących kationów: K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} oraz Zn^{2+} . Inne kationy, tworzące z tym odczynnikiem odpowiednie siarczki, zostały uwidocznione na chromatogramach w postaci barwnych plam, a mianowicie:

- | | |
|------------------------|--|
| 1. plamy jaskrawożółte | — CdS (Cd^{2+})
— SnS_2 (Sn^{4+}) |
| 2. plama jasnożółta | — Sb_2S_3 (Sb^{3+}) |
| 3. plama jasnobrązowa | — SnS (Sn^{2+}) |
| 4. plamy jasnobrązowe | — Bi_2S_3 (Bi^{3+})
— CuS (Cu^{2+}) |
| 5. plama brunatna | — PbS (Pb^{2+}) |
| 6. plama czarna | — Fe_2S_3 (Fe^{3+})
— CoS (Co^{2+})
— HgS (Hg^{2+}). |

Ponieważ siarczki: Sb_2S_3 , SnS i SnS_2 strącają się tylko w środowisku kwaśnym, chromatogramy z kationami Sb^{3+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} , po wywołaniu ich siarczkiem sodowym, spryskiwano prawie natychmiast 2n HCl. W ten sposób otrzymano odpowiednie i właściwe dla nich siarczki. Bez spryskania chromatogramów 2n HCl reakcje te nie zachodzą.

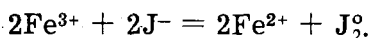
JODEK POTASOWY — KJ

Do wywołania chromatogramów stosowano 0,5n roztwór jodku potasowego — KJ ⁶⁶.

Po wywołaniu wszystkich chromatogramów odczynnikami stwierdzono, że kationy K^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} nie dają na bibule żadnych barwnych plam.

Dodatnie wyniki reakcji uzyskano w przypadku następujących kationów:

1. Fe^{3+} — plamę jasnobrunatną na skutek wydzielania się wolnego jodku w myśl reakcji:



W reakcji tej kation Fe^{3+} redukuje się do Fe^{2+} . Przy dużych stężeniach Fe^{3+} tworzy się na bibule czarna plama. Wydzielony jod można łatwo odbarwić działaniem tiosiarczanu sodowego — $Na_2S_2O_3$, w tym celu na czarną (brunatną) plamę nanosi się małą kroplę tiosiarczanu sodowego.

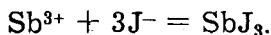
2. Hg^{2+} — kation Hg^{2+} — pod działaniem KJ tworzy czerwony osad łatwo rozpuszczalny w nadmiarze odczynnika. HgJ_2 rozpuszcza się w amoniaku i tiosiarczanie sodowym.

3. PbJ_2 — jodek potasowy tworzy z kationem ołowianym żółty osad jodku ołowianego — PbJ_2 , który pod wpływem odczynnika najpierw bieleje, następnie rozpuszcza się tworząc odpowiednią sól kompleksową.

4. CuJ_2 — jodek potasowy tworzy z kationem miedziowym jodek miedziowy — CuJ_2 , który natychmiast rozkłada się na wolny jod (brunatna plama na bibule) i trudno rozpuszczalny biały jodek miedziowy — CuJ_2 . Jodek miedziowy jest silnym reduktorem i może zredukować sól srebra do metalu ⁶⁷. Aby taką reakcję wykonać, trzeba przed tym odbarwić jod za pomocą tiosiarczanu sodowego i następnie nanieść kroplę 0,1n $AgNO_3$. Na skutek redukcji na bibule pojawi się czarna plama metalicznego srebra.

5. BiJ_3 — jeśli na kation Bi^{3+} podziała się jodkiem potasowym, utworzy się wówczas czarna plama jodku bizmutowego — BiJ_3 , podobna z zabarwienia do jodu, która pod wpływem nadmiaru odczynnika, wskutek utworzenia się soli kompleksowej $[K(BiJ_4)]$, przechodzi w pomarańczową lub żółtą plamę. Jeśli następnie w środek plamy nanosi się kroplę roztworu $SnCl_2$, to sól kompleksowa rozpuści się, a na peryferiach utworzy się wiśniowo-czerwony pierścień ⁶⁸.

6. SbJ_3 — jodek potasowy strąca w słabo kwaśnym środowisku żółty osad SbJ_3 , rozpuszczalny w nadmiarze HCl ⁶⁹. Jodek antymonowy tworzy się w myśl reakcji:



CHROMIAN SODOWY — Na_2CrO_4

Do wywołania chromatogramów stosuje się 1% roztwór chromianu sodowego — Na_2CrO_4 . Po spryskaniu chromatogramu odczynnikiem należy go wypłukać pod bieżącą wodą wodociągową w kuwecie, aby usunąć z bibuły nadmiar odczynnika. Ma to na celu lepsze uczytelnienie żółtych plam, będących produktami reakcji między niektórymi kationami a chromianem sodowym. Na chromatogramach wywołanych tym odczynnikiem stwierdzono, że kationy: K^+ , Sr^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} nie dają żadnych barwnych produktów reakcji.

W przypadku kationu Sr^{2+} chromian sodowy wytrąca żółty osad tylko z bardzo stężonych roztworów, w związku z czym nie daje się go ujawnić na chromatogramie pod wpływem odczynnika właśnie ze względu na zbyt małe jego stężenie na bibule. Z tego samego względu nie daje się wywołać (ujawnić) za pomocą tego odczynnika jonu cynkowego — Zn^{2+} . Barwne produkty reakcji, będące chromianami odpowiednich kationów, dają:

1. Ba^{2+} — wytrącony osad BaCrO_4 pod wpływem działania odczynnika na jon Ba^{2+} praktycznie nie rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika oraz w kwasie octowym i roztworze amoniaku. Reakcja wykrywania jonu Ba^{2+} jest bardzo czuła dzięki małej rozpuszczalności BaCrO_4 .

2. Fe^{3+} — po spryskaniu odczynnikiem na chromatogramie pojawia się jasnożółta plama chromianu żelazowego — $\text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3$.

3. Hg^{2+} — pod działaniem odczynnika na chromatogramie pojawia się żółta plama chromianu rtęciowego HgCrO_4 , który jest rozpuszczalny w kwasie octowym.

4. Pb^{2+} — chromian sodowy tworzy z kationem Pb^{2+} żółty osad PbCrO_4 , praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, w kwasie octowym i w roztworze amoniaku.

5. Cu^{2+} — chromian sodowy tworzy z solami miedziowymi czerwono-brunatny osad CuCrO_4 , bardzo przypominający osad Ag_2CrO_4 . Chromian miedziowy łatwo rozpuszcza się w kwasie octowym.

6. Bi^{3+} — po spryskaniu odczynnikiem na chromatogramie powstaje żółta plama (osad) dwuchromianu bizmutowego — $(\text{BiO})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, który jest rozpuszczalny w kwasie octowym, lecz nierozpuszczalny w amoniaku.

7. Sb^{3+} — pod wpływem odczynnika tworzy się na bibule bardzo jasna żółta plama, która przy mniejszych stężeniach kationu Sb^{3+} może być po wywołaniu bardzo słaba lub w ogóle niewidoczna. Reakcja jest mało charakterystyczna i przy identyfikacji Sb^{3+} nie powinna być brana pod uwagę.

TIOMOCZNIK — $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$

Jest to odczynnik specyficzny przede wszystkim dla wywołania kationu Bi^{3+} , z którym w obecności 2n kwasu azotowego wchodzi w reakcję, dając na chromatogramie produkt o zabarwieniu jasnożółtym.

Obok kationu bizmutowego — Bi^{3+} na chromatogramie po wywołaniu go omawianym odczynnikiem pojawiły się:

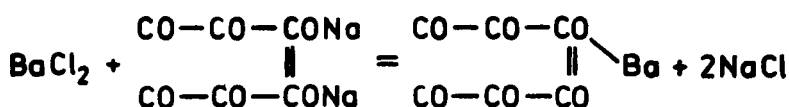
a) ugrowo-żółta plama z odcieniem szarawym, będąca produktem reakcji między kationami kobaltowymi a odczynnikiem;

b) bardzo słabe jasnożółte plamy będące produktami reakcji między kationami Sn^{2+} i Sn^{4+} a odczynnikiem;

c) reakcja wydaje się być mało charakterystyczna i mało czuła dla tych dwóch ostatnich kationów, dlatego też powinna być w badaniach chromatograficznych wyeliminowana. Do analizy przygotowuje się 10% roztwór wodny tiomocznika. Po spryskaniu chromatogramów tym odczynnikiem po raz drugi spryskuje się je 2n kwasem azotowym — HNO_3 .

RODIZONIAN SODOWY — $\text{Na}_2\text{C}_6\text{O}_6$

Odczynnik ten strąca z obojętnych soli barowych i strontowych czerwono-brunatny osad rodizonianu barowego i strontowego w myśl reakcji (rys. 13).



Rys. 13. Rodizonian baru

Rodizonian strontowy rozpuszcza się na zimno w rozcieńczonym kwasie solnym, natomiast rodizonian barowy przekształca się wówczas w trudno rozpuszczalny hydrorodizonian o zabarwieniu jasnoczerwonym. Do wywołania stosuje się 5% wodny roztwór rodizonianu sodowego. Dobrze wysuszone chromatogramy spryskano wymienionym odczynnikiem i uzyskano barwne plamy jako produkty reakcji odczynnika z następującymi kationami:

1. Ba^{2+} — różowoczerwona plama rodizonianu barowego, nie rozpuszczająca się w 2n kwasie solnym — HCl ;

2. Sr^{2+} — różowoczerwona plama rodizonianu strontowego, rozpuszczająca się pod wpływem 2n HCl i zanikająca na chromatogramie;

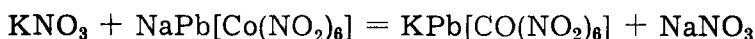
3. Pb^{2+} — fioletowoczerwona plama rodizonianu ołowiowego nie zanikająca pod wpływem 2n HCl .

Inne kationy będące przedmiotem badań w niniejszej pracy nie dały z wymienionym odczynnikiem żadnych barwnych produktów reakcji na chromatogramach.

SZEŚCIOAZOTYNOKOBALTAN SODOWO-OŁOWIAWY — $\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Sześcioazotynokobaltan sodowo-ołowiawy jest bardzo czułym odczynnikiem na kation K^+ . Jest poza tym odczynnikiem wybiórczym, ponieważ z innymi kationami nie daje żadnych barwnych produktów reakcji,

z wyjątkiem jonu NH_4^+ . Podany wyżej odczynnik pozwala na wykrywanie jonu potasowego — K^+ w środowisku zakwaszonym kwasem octowym (lecz nie kwasem mineralnym) w obecności prawie wszystkich kationów z wyjątkiem jonu amonowego i tych kationów, których sole wskutek silnej hydrolizy mogą występować w roztworze jedynie w obecności wolnego kwasu mineralnego (jony Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{3+} i Sn^{2+}). W wykrywaniu jonu potasowego przeszkadzają również intensywnie zabarwione jony żelaza, chromu, niklu, kobaltu i miedzi. Wysuszone chromatogramy spryskiwano wymienionym odczynnikiem i pozostawiano w temperaturze pokojowej do całkowitego wyschnięcia. W wyniku reakcji odczynnika z jonem potasowym na bibule pojawia się żółta plama z wyraźnym odcieniem zielonkawoszarym. Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Powstały produkt jest sześćioazotynokobaltanem ołowiu-potasowym. Jon NH_4^+ daje analogiczny barwny produkt reakcji o wzorze $\text{NH}_4\text{Pb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

DOBÓR ODPOWIEDNICH UKŁADÓW ROZWIJAJĄCYCH DO ROZDZIELENIA MIESZANIN ANIONÓW I USTALENIA ICH WARTOŚCI R_f ORAZ ODCZYNNIKÓW DO ICH WYWOŁYWANIA

Do badań wybrano aniony, które bądź to najczęściej występują w znanych nam barwnikach malarskich, przede wszystkim współczesnych, bądź też ze względu na szczególne trudności, jakie pojawiają się w trakcie ich identyfikacji innymi metodami mikrochemicznymi.

Barwniki zawierające wybrane aniony do analizy chromatograficznej są szczególnie trudne do identyfikowania metodą kroplową i mikrokrystaloskopową. Metody te zawodzą szczególnie wtedy, gdy w grę wchodzi mieszaniny barwników bardzo podobnych do siebie, jeśli chodzi o ich skład chemiczny. Spośród znanych nam 8 anionów, tworzących odpowiednie sole, będące barwnikami malarskimi, do badań wybrano 4, a mianowicie:

1. anion fosforanowy — PO_4^{3-}
2. anion arsenianowy — AsO_4^{3-}
3. anion chromianowy — CrO_4^{2-}
4. anion azotynowy — NO_2^-

Anion fosforanowy występuje w 3 znanych nam barwnikach malarskich, a mianowicie:

a) w niebieskim barwniku pochodzenia mineralnego, zwanym wiwinitem, o wzorze chemicznym $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, występującym przede

wszystkim w malarstwie wschodnim, prawdopodobnie już od średnio-wiecza;

b) w fiolecie kobaltowym, barwniku o wzorze chemicznym $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, odkrytym w 1857 r.;

c) w fiolecie manganowym, barwniku o wzorze chemicznym $\text{MnPO}_4 \cdot \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, odkrytym w 1868 r.

Anion arsenianawy występuje:

a) w barwniku kobaltowym otrzymanym sztucznie w 1880 r., zwanym różem kobaltowym, o wzorze $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$;

b) w barwniku zielonym, zwanym zieleniną Scheele'go, odkrytym w 1778 r. i mającym wzór CuHAsO_3 .

Poza wymienionymi wyżej typowymi barwnikami arsenianawymi należy wymienić jeszcze barwniki arsenowe, będące siarczkami arsenu, a mianowicie: aury pigment — As_2S_3 oraz realgar — As_2S_2 . Należy je pośrednio zaliczyć do arsenianów, ponieważ do analizy chromatograficznej przygotowywane są poprzez utlenienie w takiej właśnie formie.

Anion chromianowy — CrO_4^- jest najbardziej popularny w grupie barwników współczesnych. Występuje on w następujących barwnikach:

a) w żółcieniach chromianowych — PbCrO_4 , ZnCrO_4 , BaCrO_4 i SrCrO_4 , odkrytych w 1809 r. i stosowanych powszechnie w malarstwie do dnia dzisiejszego,

b) w czerwieni chromowej — $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$, odkrytej również w 1809 r. i stosowanej powszechnie także do dnia dzisiejszego;

c) w żółcieni chromowo-kadmowej — $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ odkrytej w 1843 r.;

d) w czerwieni chromowo-żelazowej — $\text{Fe}(\text{OH})\text{CrO}_4$, odkrytej w 1873 r.

Podobie jak w grupie arsenianów, także i tutaj, poza wymienionymi już typowymi barwnikami chromianowymi, należy wymienić jeszcze barwniki chromowe, będące tlenkami chromu. Ponieważ do analizy chromatograficznej lub kroplowej trzeba je zawsze przygotować w formie chromianów (CrO_4^{2-}), a więc anionowej, w ten sposób ogólna ilość barwników chromianowych zwiększy się.

Do grupy barwników chromowych, które poprzez utlenienie należy przeprowadzić w chromiany, należą:

a) czerwień cynowa, zwana jeszcze różem goździkowym, znana już w XVII w. i mająca wzór $\text{Cr}_2(\text{SnO}_3)_3$;

b) zieleń chromowa — Cr_2O_3 i szmaragdowa — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; obydwa barwniki pochodzą z 1809 r. i stosowane są powszechnie do dziś;

c) zieleń turkusowa — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ odkryta w 1859;

d) zieleń permanentna — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{BaSO}_4$ wprowadzona do malarstwa w drugiej połowie XIX w.

Anion azotynowy — NO_2^- występuje tylko w jednym barwniku malar-skim, a mianowicie w aureolinie. Jest to żółcień o wzorze $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$,

będąca pod względem chemicznym sześćcioazotynokobaltanem potasowym. Barwnik ten został odkryty w 1848 r. lub 1851 r., ale w malarstwie znalazł zastosowanie dopiero między 1860 a 1880 r.

Nie uwzględniono natomiast następujących anionów:

1. Anionu azotanowego — NO_3^- występującego tylko w bieli bizmutowej $\text{BiONO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (XVII w.).

2. Anionu siarczanowego — SO_4^{2-} , występującego w bieli barytowej, otrzymywanej z naturalnego minerału barytu, zwanego jeszcze szpatem ciężkim oraz w bieli permanentnej, będącej również siarczanem barowym, ale otrzymanym sztucznie (1830 r.). Anion siarczanowy występuje ponadto: w bieli Mühlhausera, mającej wzór $2\text{PbSO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ i wprowadzonej do malarstwa w 1822 r., następnie w litoponie $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ (1874 r.) i żółcieni mineralnej, zwanej jeszcze żółcią królewską lub turbitem i występującej w malarstwie już w XVII w. Barwnik ten ma wzór $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$.

3. Anionu chlorkowego — Cl^- , występującego w żółcieni kaselskiej, będącej barwnikiem o wzorze $\text{PbCl}_2 \cdot 7\text{PbO}$ i znanej w malarstwie od 1781 r. oraz w bieli Pattinona — $2\text{PbCl}_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, wynalezionej w 1841 r.

4. Anionu jodkowego — J_2^- występującego w czerwonym barwniku o nazwie cynober szkarłat i wzorze HgJ_2 , który odkryty został w połowie XIX w.

Aniony, które zostały wyeliminowane z toku analizy chromatograficznej, można w praktyce analitycznej zidentyfikować innymi metodami mikrochemicznymi. Dotyczy to szczególnie jonów siarczanowych — SO_4^{2-} i chlorkowych — Cl^- .

WYBÓR SOLI I PRZYGOTOWANIE ICH ROZTWORÓW WODNYCH O ODPOWIEDNIM STĘŻENIU

Do badań użyto następujące sole:

1. kwaśny fosforan sodowy — $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
2. kwaśny arsenian sodowy — $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
3. chromian sodowy — $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
4. azotyn sodowy — NaNO_2 .

Sole te rozpuszczono w wodzie destylowanej przygotowując roztwory o stężeniu 2 μg anionu na 1 μl roztworu. Roztwory te rozcieńczono następnie dziesięciokrotnie wodą, uzyskując ostatecznie stężenie dziesięciokrotnie mniejsze i wynoszące odpowiednio 0,2 mikrograma na mikrolitr roztworu. Poszczególne aniony nanoszono więc w następujących ilościach mikrogramów: 2, 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36.

WYBÓR BIBUŁY CHROMATOGRAFICZNEJ

Do analizy stosowano bibułę chromatograficzną Whatman nr 1, najbardziej uniwersalną, charakteryzującą się średnim czasem przepływu

układu rozpuszczalników. Na 5-paskowych arkuszach bibuły wykreślono ołówkiem linię startu w odległości 4 cm od dolnego brzegu bibuły, następnie na środku pasków wyznaczono miejsce startu. Roztwory soli nanoszono specjalnymi pipetami, stosowanymi w chromatografii.

WYBÓR UKŁADÓW ROZWIJAJĄCYCH

Do rozwijania chromatogramów zastosowano te same układy rozwijające, jakie użyte zostały do identyfikacji kationów, a mianowicie:

- a) układ pierwszy — n-butanol nasycony 3n HCl,
- b) układ drugi — izopropanol + n-butanol + 5n HCl (45:45:10),
- c) układ trzeci — etanol + izopropanol + 5n HCl (45:45:10),
- d) układ czwarty — metanol + woda + 2n HCl (80:10:10),
- e) układ piąty — etanol + 20% obj. 2n kwasu octowego,
- f) układ szósty — lodowaty kwas octowy + metanol (75:25),
- g) układ siódmy — n-butanol + aceton + HCl ($d = 1,19$) (50:20:30),
- h) układ ósmy — lodowaty kwas octowy + pirydyna + HCl
 $d = 1,19$) (80:6:20),
- i) układ dziewiąty — n-butanol + aceton + amoniak ($d = 0,91$)
(40:30:30),
- j) układ dziesiąty — aceton + 10% obj. 6n HCl.

WYBÓR ODCZYNNIKÓW DO IDENTYFIKACJI ANIONÓW

Do identyfikacji anionów na rozwiniętych chromatogramach zastosowano następujące odczynniki:

- a) molibdenian amonu — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

Odczynnik przygotowuje się przez rozpuszczenie 50 g soli w 1 litrze wody destylowanej, następnie zakwasza się paru mililitrami stężonego kwasu azotowego. Służy on do wywołania zarówno anionów PO_4^{3-} , jak i AsO_4^{3-} . W przypadku anionu fosforanowego powstaje żółta plama molibdeniano-fosforanu amonowego, która po spryskaniu odczynnikiem pojawia się na bibule już na zimno bez ogrzewania chromatogramu. Produkt reakcji o budowie krystalicznej ma wzór chemiczny $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$.

W przypadku anionu arsenianowego tworzy się produkt krystaliczny o podobnym zabarwieniu i następującym wzorze chemicznym: $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6$, będący molibdeniano-arsenianem amonowym. Aniony chromianowe i azotynowe z tym odczynnikiem nie reagują. W przypadku wywołania anionu arsenianowego za pomocą tego odczynnika należy stosować ogrzewanie chromatogramów w suszarce w temperaturze 110°C w ciągu 5 minut. Dotyczy to szczególnie chromatogramów z małymi ilościami anionów arsenianowych (do 20 mikrogramów). Po-

wyżej tej ilości plamy pojawiają się już na zimno, ale stosunkowo powoli.

b) jodek potasowy — KJ

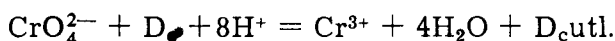
Przygotowuje się 5% roztwór wodny odczynnika, który następnie zakwasza się 2n kwasem solnym. Odczynnik ten służy do wywołania jonów azotynowych — NO_2^- . Po spryskaniu bibuły tym odczynnikiem, na skutek procesu redoks w wyniku reakcji powstaje brunatna plama. Anion jodkowy utlenia się do wolnego jodu. Po spryskaniu bibuły tym odczynnikiem należy ją przemyć wodą destylowaną, gdyż w przeciwnym wypadku zbrunatnieć może również i tło bibuły. Inne aniony z tym odczynnikiem nie reagują. Plamy należy obrysować ołówkiem, gdyż po pewnym czasie znikają. Jest to spowodowane sublimacją jodu.

c) azotan srebrowy — AgNO_3

Odczynnik ten przygotowuje się przez rozpuszczenie 16 g soli w 1 litrze wody destylowanej. Przechowuje się go w butelce z ciemnego szkła. Wysuszony arkusz bibuły spryskuje się tym odczynnikiem, po czym jego nadmiar wypłukuje się wodą destylowaną, ażeby uniknąć w ten sposób ciemnienia tła bibuły. Służy on przede wszystkim do wywołania anionów arsenianowych; wchodząc w reakcję z nimi tworzy na bibule produkty o zabarwieniu brunatno-czerwonym. Jony fosforanowe z odczynnikiem tym nie dają żadnych produktów reakcji. Podobną reakcję dają jony chromianowe, z tym, że barwne produkty reakcji na bibule są bardziej czerwone. Z odczynnikiem tym nie reagują również aniony azotynowe.

d) dwufenylokarbazyd

Służy do identyfikacji anionów CrO_4^{2-} . W wyniku reakcji powstają na bibule fioletowe plamy odpowiadające utlenionemu dwufenylokarbazydowi. Jest to związek zespolony chromu trójwartościowego z dwufenylokarbazydem. Między chromem a dwufenylokarbazydem zachodzi reakcja utleniająco-redukująca wg schematu:



gdzie: D_c — dwufenylokarbazyd,

$\text{D}_{c\text{utl.}}$ — dwufenylokarbazyd utleniony.

Z odczynnikiem tym reaguje również cały szereg kationów, co zostało omówione szczegółowo w części pierwszej, zawierającej wyniki chromatograficznej analizy kationów.

WYNIKI BADAŃ

Po rozwinięciu 400 pięciopaskowych arkuszy bibuły w 10 omówionych układach i po wywołaniu ich odpowiednimi odczynnikami, a mianowicie:

a) molibdenianem amonu $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ służącym do identyfikacji anionów fosforanowych i arsenianowych PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} ;

b) dwufenylokarbazydem lub azotanem srebrowym — odczynnikami służącymi do identyfikacji anionu chromianowego — CrO_4^{2-} ;

c) jodkiem potasowym służącym do identyfikacji anionu azotynowego NO_2^-

ustalono na paskach bibuły obecność tylko anionów arsenianowych i fosforanowych, natomiast aniony chromianowe i azotynowe nie pojawiły się na chromatogramach w postaci barwnych produktów reakcji po spryskaniu ich odpowiednimi odczynnikami. Negatywne wyniki reakcji uzyskane w przypadku anionów chromianowych — CrO_4^{2-} i azotynowych — NO_2^- wiążą się z procesami redoks, zachodzącymi już w trakcie rozwijania chromatogramów w układach alkoholowych, stosunkowo silnie zakwaszonych, szczególnie w obecności kwasu solnego. Anion chromianowy, zawierający Cr^6 , redukuje się do Cr^3+ , natomiast anion NO_2^- utlenia się do NO_3^- . W ten sposób za pomocą wybiórczych odczynników nie udało się ich zidentyfikować na żadnym chromatogramie. Wartości R_f dla jonów fosforanowych i arsenianowych, po wywołaniu chromatogramów molibdenianem amonu, ilustruje tab. 4 oraz Tabl. X. Podane w tab. 4 wartości R_f anionów fosforanowych i arsenianowych są średnią obliczoną z 10 różnych ilości mikrogramowych, naniesionych na pięciopaskowe arkusze bibuły. Z powyższego zestawienia wynika, co następuje:

a) do rozwijania anionów arsenianowych i fosforanowych nadają się tylko układy silnie zakwaszone, zawierające w swoim składzie alkohole;

b) nie nadają się do tego celu układy alkoholowe o odczynie zasadowym. Przykładem tego może być układ 9, w skład którego wchodzi n-butanol + aceton + amoniak (40:30:30). Wartość R_f dla obydwóch tych anionów w tym układzie rozwijającym wynoszą 0,00;

c) najlepszymi układami rozwijającymi dla anionów fosforanowego i arsenianowego są więc:

- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. n-butanol nasyc. 3n HCl | — PO_4^{3-} — 0,74 |
| (układ pierwszy) | — AsO_4^{3-} — 0,89 |
| 2. lod. CH_3COOH + pirydyna | — PO_4^{3-} — 0,90 |
| (d = 1,19) (80:6:20) | — AsO_4^{3-} — 0,77. |

W pozostałych układach wartości R_f obydwóch wyżej wymienionych anionów są bardzo bliskie sobie, stąd też w ich analizie chromatograficznej, szczególnie gdy będą występować w badanych roztworach jednocześnie, układy te należy uznać za nieprzydatne;

d) próg czułości tych anionów w obydwóch układach rozwijających wynosi 2 mikrogramy. Ponieważ takie najmniejsze ilości można było nanieść na paski bibuły chromatograficznej i były one dobrze czytelne na chromatogramach wywołanych molibdenianem amonowym, należy

Tabela 4
Wartości R_f anionów PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} uzyskane w 10 układach rozwijających, użytych do rozwijania kationów

Lp.	Rodzaj anionu	n-butanol nasycony 3n HCl	izopropanol + n-butanol + 5n HCl (45 : 45 : 10)	etanol + izopropanol + 5n HCl (45 : 45 : 10)	metanol + woda + 2n HCl (80 : 10 : 10)	etanol + 20% obj. 2n CH ₃ COOH	iodowaty CH ₃ COOH metanol (75 : 25)	n-butanol + aceton + HCl (d = 1,19) (50 : 20 : 30)	iodowaty CH ₃ COOH + pirydyna + HCl (d = 1,19) (80 : 6 : 20)	n-butanol + aceton + amoniak (d = 0,91) (40 : 30 : 30)	aceton + 10% obj. 6n HCl
1	anion fosforanowy PO_4^{3-}	0,74	0,56	0,69	0,81	0,75	0,59	0,80	0,90	0,00	0,65
2	anion arsenianowy AsO_4^{3-}	0,89	—	0,70	0,80	0,78	0,59	0,76	0,77	0,00	0,68

przypuszczać, że właściwy próg czułości będzie wahał się w granicach 0,5—1 mikrograma;

e) w 10 wyżej wymienionych układach rozwijających nie uzyskano wyników pozytywnych dla anionów chromianowych — CrO_4^{2-} i azotynowych NO_2^- . Jak już wspomniano wyżej, na skutek zachodzących w trakcie rozwijania chromatogramów procesów redox, anionów tych nie można zidentyfikować za pomocą specyficznych i wybiórczych odczynników.

Wszystkie pięciopaskowe arkusze z anionami CrO_4^{2-} , rozwinięte w 10 wyżej wymienionych układach, wywołało alizaryną S. Odczynnik ten przygotowano w postaci nasyconego roztworu w 96% alkoholu etylowym. Chromatogramy poddano najpierw działaniu oparów amoniaku, pod wpływem którego tworzą się wodorotlenki, a następnie pozostawiono na krótki czas w temperaturze pokojowej. W następnej kolejności chromatogramy spryskano alkoholowym roztworem alizaryny S. W układach alkoholowych silnie zakwaszonych kwasem solnym na miejscu startu zidentyfikowano fioletowe otoczki alizarynianu chromowego (3+). W układach słabiej kwaśnych stwierdzono plamy Cr^{3+} o tym samym fioletowym zabarwieniu nieco powyżej linii startu. Jest to produkt reakcji między Cr^{3+} a alizaryną S — alizarynian chromu.

Wyniki wyżej omówionych reakcji świadczą niezbicie o tym, że w trakcie rozwijania chromatogramów w układach alkoholowych silnie zakwaszonych następuje redukcja chromu sześciowartościowego do trójwartościowego. Ponieważ proces ten zachodzić może również na bibule z naniesionymi anionami chromianowymi w krótkim czasie po ich nakropleniu, należy przyjąć zasadę, że arkusze ze świeżo naniesionymi roztworami chromianów powinny być niezwłocznie poddane chromatografowaniu. Nie należy przechowywać arkuszy po naniesieniu badanych roztworów zawierających w swoim składzie chromiany. Ponieważ w żadnym z dziesięciu układów rozwijających nie udało się na chromatogramach zidentyfikować anionów chromianowych — CrO_4^{2-} i azotynowych — NO_2^- , w dalszych badaniach zastosowano kolejne nowe układy rozwijające, a mianowicie:

- a) n-butanol + pirydyna + amoniak (d = 0,91) (40:20:40),
- b) n-butanol nasycony 20% CH_3COOH .

Pierwszy z powyższych układów posiada odczyn zasadowy, drugi zaś kwaśny.

W pierwszym układzie uzyskano następujące wyniki:

1. Po wywołaniu pięciopaskowych arkuszy bibuły jodkiem potasowym — KJ powstały brązowe plamy. Średnia wartość R_f dla anionu NO_2^- obliczona z 10 pasków wynosi w tym układzie 0,21.

2. Po wywołaniu pięciopaskowych arkuszy bibuły molibdenianem amonu uzyskano dla anionów fosforanowych i arsenianowych następujące wartości R_f :

przypuszczać, że właściwy próg czułości będzie wahał się w granicach 0,5—1 mikrograma;

e) w 10 wyżej wymienionych układach rozwijających nie uzyskano wyników pozytywnych dla anionów chromianowych — CrO_4^{2-} i azotynowych NO_2^- . Jak już wspomniano wyżej, na skutek zachodzących w trakcie rozwijania chromatogramów procesów redox, anionów tych nie można zidentyfikować za pomocą specyficznych i wybiórczych odczynników.

Wszystkie pięciopaskowe arkusze z anionami CrO_4^{2-} , rozwinięte w 10 wyżej wymienionych układach, wywołało alizaryną S. Odczynnik ten przygotowano w postaci nasyconego roztworu w 96% alkoholu etylowym. Chromatogramy poddano najpierw działaniu oparów amoniaku, pod wpływem którego tworzą się wodorotlenki, a następnie pozostawiono na krótki czas w temperaturze pokojowej. W następnej kolejności chromatogramy spryskano alkoholowym roztworem alizaryny S. W układach alkoholowych silnie zakwaszonych kwasem solnym na miejscu startu zidentyfikowano fioletowe otoczki alizarynianu chromowego (3+). W układach słabiej kwaśnych stwierdzono plamy Cr^{3+} o tym samym fioletowym zabarwieniu nieco powyżej linii startu. Jest to produkt reakcji między Cr^{3+} a alizaryną S — alizarynian chromu.

Wyniki wyżej omówionych reakcji świadczą niezbicie o tym, że w trakcie rozwijania chromatogramów w układach alkoholowych silnie zakwaszonych następuje redukcja chromu sześciowartościowego do trójwartościowego. Ponieważ proces ten zachodzić może również na bibule z naniesionymi anionami chromianowymi w krótkim czasie po ich nakropleniu, należy przyjąć zasadę, że arkusze ze świeżo naniesionymi roztworami chromianów powinny być niezwłocznie poddane chromatografowaniu. Nie należy przechowywać arkuszy po naniesieniu badanych roztworów zawierających w swoim składzie chromiany. Ponieważ w żadnym z dziesięciu układów rozwijających nie udało się na chromatogramach zidentyfikować anionów chromianowych — CrO_4^{2-} i azotynowych — NO_2^- , w dalszych badaniach zastosowano kolejne nowe układy rozwijające, a mianowicie:

- a) n-butanol + pirydyna + amoniak (d = 0,91) (40:20:40),
- b) n-butanol nasycony 20% CH_3COOH .

Pierwszy z powyższych układów posiada odczyn zasadowy, drugi zaś kwaśny.

W pierwszym układzie uzyskano następujące wyniki:

1. Po wywołaniu pięciopaskowych arkuszy bibuły jodkiem potasowym — KJ powstały brązowe plamy. Średnia wartość R_f dla anionu NO_2^- obliczona z 10 pasków wynosi w tym układzie 0,21.

2. Po wywołaniu pięciopaskowych arkuszy bibuły molibdenianem amonu uzyskano dla anionów fosforanowych i arsenianowych następujące wartości R_f :

Tabela 5

Wartości R_f anionów PO_4^{3-} — CrO_4^{2-} , i NO_2^- , uzyskane na chromatogramach rozwiniętych w wybranych układach rozwijających i wywołanych odpowiednimi odczynnikami

Lp.	Rodzaj anionu	Układ rozwijający	Odczynnik wywołujący	Zabarwienie plamy	Wartość R_f	Uwagi
1	anion fosforanowy PO_4^{3-}	n-butanol nasycony 3n HCl	molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$	żółte	0,74	—
2	anion arsenianowy AsO_4^{3-}	n-butanol nasycony 3n HCl	molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$	żółte	0,89	—
3	anion fosforanowy PO_4^{3-}	lodowaty CH_3COOH + pirydyna + HCl (d = 1,19) (80 : 6 : 20)	molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$	żółte	0,90	—
4	anion arsenianowy AsO_4^{3-}	lodowaty CH_3COOH + pirydyna + HCl (d = 1,19) (80 : 6 : 20)	molibdenian amonu $(NH_4)_2MoO_4$	żółte	0,77	—
5	anion chromianowy CrO_4^{2-}	n-butanol nasycony 20% CH_3COOH	azotan srebra $AgNO_3$	czerwonobrunatne	0,11	—
6	anion azotynowy NO_2^-	n-butanol + pirydyna + amoniak (d = 0,91) (80 : 20 : 40)	zakwaszony roztwór jodku potasowego KJ	brunatne zanikające	0,25	—

Do badań niniejszych zakwalifikowano 89 barwników. Ich rozpuszczalność kontrolowano klasycznymi reakcjami kroplowymi oraz mikrokrystaloskopowymi. W wyniku licznych prób ustalono 9 grup barwników według ich rozpuszczalności, a mianowicie:

I GRUPA

Barwniki całkowicie, częściowo i słabo rozpuszczalne w rozcieńczonych kwasach mineralnych na zimno i na gorąco ($2n$ HCl i $2n$ HNO₃). Barwniki będące tlenkami, np. Fe₃O₃, nie rozpuszczają się w kwasie azotowym, dlatego też trzeba je rozpuszczać w rozcieńczonym kwasie solnym. W przypadku mieszaniny zawierającej w swoim składzie między innymi barwniki ołowiowe, próbki należy rozpuszczać w $2n$ HNO₃ na gorąco w probówce. Po rozpuszczeniu należy odwirować, roztwór zdekantować z nad osadu. Osad należy przemyć wielokrotnie ciepłą wodą, za każdym razem odwirowując, osuszyć go i przeznaczyć do dalszego rozpuszczenia. Uzyskanego w ten sposób roztworu używa się do chromatografowania, nanosząc go w odpowiednim stężeniu na wyznaczone miejsce startu na bibule i stosując odpowiednie jego zagęszczenie. Wybór dalszego toku postępowania uzależniony jest między innymi pośrednio od barwy mieszaniny, a więc i od rodzaju barwników. W tym celu wskazane byłoby przenieść niewielką ilość przemytej pozostałości (osadu) na szkiełko przedmiotowe, wykonać rozmaz i dokonać obserwacji mikroskopowej, ustalając w ten sposób, według barwy cząsteczek, jakie barwniki dominują w mieszaninie. Na tej podstawie można dokonać wyboru dalszego toku postępowania, mającego na celu przeprowadzenie nierozpuszczonego osadu w stan rozpuszczalny. Można więc rozpuścić tę pozostałość w wodzie królewskiej (np. w przypadku cynobru, fioletów), zastosować stapianie z sodą — Na₂CO₃ (w przypadku bieli, żółcieni, zieleni i błękitów) bądź też z kwaśnym siarczanem potasu — KHSO₄ (w przypadku bieli i błękitów), lub wreszcie z sodą — Na₂CO₃ i azotanem potasu — KNO₃ (biele, zielenie i błękity).

- | | |
|---------------------|---|
| 1. biel ołowiana | — 2PbCO ₃ · Pb(OH) ₂ |
| 2. biel Mühlhausera | — 2PbSO ₄ · Pb(OH) ₂ |
| 3. biel Pattinsona | — PbCl ₂ · Pb(OH) ₂ |
| 4. biel cynkowa | — ZnO |
| 5. litopon | — ZnS + BaSO ₄ (tylko ZnS) |
| 6. biel bizmutowa | — BiONO ₃ · H ₂ O lub BiOCl |
| 7. biel antymonowa | — Sb ₂ O ₃ |
| 8. ugry | — Fe(OH) ₃ |
| 9. sjena | — Fe(OH) ₃ |
| 10. mars żółty | — Fe(OH) ₃ |
| 11. masykot | — PbO |
| 12. glejta | — PbO |

- | | |
|---|---|
| 13. żółcień chromowa | — PbCrO_4 |
| 14. żółcień cynkowa | — ZnCrO_4 |
| 15. żółcień strontowa | — SrCrO_4 |
| 16. żółcień barytowa | — BaCrO_4 |
| 17. żółcień kadmowa | — CdS |
| 19. żółcień chromowo-kadmowa | — $\text{Cd}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ |
| 20. żółcień kasselska | — $\text{PbCl}_2 \cdot 7\text{PbO}$ |
| 21. żółcień kobaltowa | — $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ |
| 22. bolus czerwony | — Fe_2O_3 |
| 23. pucola | — Fe_2O_3 |
| 24. synopia | — Fe_2O_3 |
| 25. hematyt | — Fe_2O_3 |
| 26. ugier palony | — Fe_2O_3 |
| 27. mars czerwony | — Fe_2O_3 |
| 28. czerwienie żelazowe sztuczne | — Fe_2O_3 |
| 29. sjena palona | — Fe_2O_3 |
| 30. minia ołowiana | — Pb_3O_4 |
| 31. czerwień chromowa | — $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ |
| 32. czerwień kadmowa | — $\text{CdS} + \text{CdSe}$ |
| 33. ziemia zielona | — kompleks uwodnionych krzemianów glinu, magnezu, potasu, w połączeniu z FeO |
| 34. malachit | — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 35. miedzianka zielona | — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 36. miedzianka zielona obojętna („destylowana”) | — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ |
| 37. zielen Scheelego | — CuHAsO_3 (tylko w przypadku identyfikacji Cu^{2+}) |
| 38. malachit sztuczny | — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 39. zielen miedziowo-mineralna | — a) $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ — antleryt
b) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ — broszan-tyt |
| 40. zielen mineralna | — $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 41. zielen Kuhlmana | — $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 42. zielen Rinnmanna | — $\text{Co}(\text{ZnO}_2)$ |
| 43. azuryt | — $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 44. wiwianit | — $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ |
| 45. miedzianka ciemnoniebieska | — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| 46. błękit bremeński | — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ |
| 47. błękit Payena | — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| 48. umbra naturalna | — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ |
| 49. umbra palona | — $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$ |
| 50. brunatna paryska | — Fe_2O_3 |
| 51. brunatna chromowa | — $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |

- | | |
|------------------------|--------------------------------------|
| 52. brunatna miedziowa | — $\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{O}$ |
| 53. czern żelazowa | — Fe_3O_4 |
| 54. czern kobaltowa | — Co_2O_3 . |

II GRUPA

Barwniki rozpuszczalne w wodzie królewskiej.

Mieszaninę barwników rozpuszcza się na ciepło w probówce w wodzie królewskiej. Następnie odwirowuje się i roztwór przelewa się do małej parownicy porcelanowej, w której odparowuje się do sucha nad mikropalnikiem gazowym. Pozostałość rozpuszcza się w 2n HCl lub 2n HNO₃. w ten sposób przygotowany roztwór nanosi się wielokrotnie kroplami na miejsce startu zaznaczone na bibule chromatograficznej, ogrzewając każdorazowo naniesioną kroplę suszarką fryzjerską.

- | | |
|---|--|
| 1. aurypigment | — As_2S_3 (utlenienie do AsO_4^{3-}) |
| 2. żółcień królewska (turbit) | — $\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{HgO}$ |
| 3. złoto mozaikowe | — SnS_2 |
| 4. realgar | — As_2S_2 (utlenienie do AsO_4^{3-}) |
| 5. cynober naturalny i sztuczny | — HgS |
| 6. cynober szkarłat | — HgJ_2 |
| 7. cynober antymonowy
(minerał metastibnit) | — Sb_2S_3 |
| 8. cynober antymonowy sztuczny
(czerwień antymonowa) | -- Sb_2S_3 |
| 9. fiolet kobaltowy jasny
(róż kobaltowy) | — $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ |
| 10. fiolet kobaltowy ciemny | — $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$. |

III GRUPA

Barwniki rozpuszczalne w 10% NH₄OH.

Po rozpuszczeniu barwnika i jednoczesnym zmydleniu olejnej warstwy malarskiej, badaną próbkę powinno się umieścić w 10% amoniaku w zamkniętej mikroprobówce i pozostawić do rozpuszczenia na okres 2—3 godzin, następnie nanosi się barwny roztwór (niebieski) zawierający kation Cu^{2+} na bibulę chromatograficzną.

Czerwień van Dycka — $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

IV GRUPA

Barwniki rozpuszczalne w 2n NaOH.

Badaną próbkę umieszcza się w mikroprobówce. Po dodaniu określonej ilości 2n NaOH probówkę szczelnie zamyka się i pozostawia w temperaturze pokojowej na okres 2—3 godzin. Po upływie tego czasu zlewa się ciecz znad osadu, odrzuca się ją, osad przemywa się wielokrotnie wodą destylowaną i następnie traktuje się go 2n HCl i ogrzewa

w próbówce. Pod wpływem NaOH błękit ten przechodzi w $\text{Fe}(\text{OH})_3$ o zabarwieniu żółto-brunatnym. Działając na niego rozcieńczonym kwasem uzyskuje się jego częściowe rozpuszczenie i jony Fe^{3+} w roztworze. W ten sposób przygotowany roztwór nadaje się do chromatografowania.

Błękit pruski — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

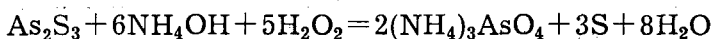
V GRUPA

Barwniki rozpuszczalne przez utlenienie za pomocą:

a) HNO_3 lub b) amoniaku i nadtlenu wodoru.

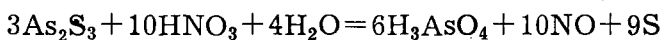
W przypadku występowania w badanej mieszaninie barwników arsenowych (As_2S_3 — aury pigment i As_2S_2 — realgar) należy je do chromatografowania przygotować w formie arsenianowej AsO_4^{3-} . W tym celu barwnik ogrzewa się z amoniakiem i nadtlenkiem wodoru.

Reakcja przebiega zgodnie z równaniem:



Do przeprowadzenia procesu utlenienia stosuje się 10% NH_4OH oraz 10% H_2O_2 .

Proces utlenienia można również wykonać za pomocą gotowania wymienionych barwników ze stężonym kwasem azotowym. Reakcja przebiega w następujący sposób:



Przygotowany w ten sposób rozpuszczalny w wodzie kwas arsenowy stosuje się do chromatografowania. Roztwór ten po jego ostudzeniu nanosi się za pomocą mikropipety, ostrożnie ogrzewając każdą naniesioną kroplę suszarką fryzjerską, aby nie uszkodzić bibuły w miejscu startu na skutek odparowywania kwasu azotowego.

Podobny tok postępowania powinien być stosowany w przypadku utlenienia arseninów do arsenianów (zieleń szwajfurcka i zieleń Scheelego).

- | | |
|-----------------------|---|
| 1. aury pigment | — As_2S_3 |
| 2. realgar | — As_2S_2 |
| 3. zieleń szwajfurcka | — $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$
dotyczy AsO_2^- |
| 4. zieleń Scheelego | — CuHAsO_3 (identyfikacja AsO_4 po utlenieniu). |

VI GRUPA

Barwniki przeprowadzone w stan rozpuszczalny po stopieniu ich z sodą — Na_2CO_3 .

Badany barwnik lub ich mieszaninę stapia się w parownicy z 4—6-krotną ilością węgla sodowego — Na_2CO_3 . Ostudzony stop przemywa

się wodą destylowaną i rozpuszcza się w 2n HCl, pod wpływem którego rozkładają się węglany i wytrąca się ew. koloidalna krzemionka (np. biały bolus — $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). W ten sposób przygotowany roztwór gotowy jest do chromatografowania.

1. biały bolus	— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. litopon	— $\text{ZnS} + \text{BaCO}_4$ (dotyczy BaSO_4)
3. biel barytowa (baryt mineral)	— BaSO_4
4. biel trwała permanentna (sztuczna)	— BaSO_4
5. biel strontowa	— SrSO_4
6. żółcień cynowo-ołowiowa	— Pb_2SnO_4
7. zieleń permanentna	— $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{BaSO}_4$
8. zieleń turkusowa	— $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}(\text{AlO}_2)_2$
9. zieleń egipska	— $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10. błękit egipski	— $\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$
11. smalta	— $\text{CoO} \cdot n \text{K}_2\text{SiO}_3$
12. błękit kobaltowy	— $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$
13. ceruleum	— $\text{Co}(\text{SnO}_3)$.

VII GRUPA

Barwniki przeprowadzone w stan rozpuszczalny po stopieniu ich z sodą Na_2CO_3 i azotanem potasu — KNO_3 .

Do stapiania bierze się równe ilości węglanu sodowego i azotanu potasowego, które miesza się następnie z badaną próbką i stapia się. Uzyskany stop rozpuszcza się w 2n HCl, roztwór znad ewentualnego osadu zlewa się ostrożnie (dekantuje) i stosuje się do chromatografowania.

1. bolus biały	— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2. czerwień cynowa	— $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$
3. ultramaryna zielona	— $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Na}_2\text{S}$
4. zieleń chromowa	— Cr_2O_3
5. zieleń szmaragdowa	— $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
6. ultramaryna niebieska (naturalna z lapis lazuli)	— $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}$
7. ultramaryna niebieska sztuczna	— $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$.

VIII GRUPA

Barwniki przeprowadzone w stan rozpuszczalny po stopieniu ich z kwaśnym siarczanem potasu — KHSO_4 .

Barwnik lub mieszaninę stapia się z kwaśnym siarczanem potasowym KHSO_4 . Stop chłodzi się, następnie rozpuszcza się w 2n HCl (w przypadku białego bolusu i ultramaryny), bądź też w mieszaninie 15% HCl i 10% kwasu cytrynowego (1:1) (w przypadku bieli tytanowej). Uzyskane w ten sposób roztwory stosuje się do chromatografowania. Część chro-

matogramów rozwija się w układzie n-butanol nasycony 3n HCl, część zaś w układzie alkohol amyłowy + benzen + stęż. HCl (60:10:30). Ten ostatni układ jest szczególnie przydatny do rozwijania kationu Ti^{4+} , występującego w bieli tytanowej.

1. biel tytanowa — TiO_2
2. bolus biały — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
3. ultramaryna niebieska — $3Na_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2Na_2S$
(naturalna z lapis lazuli)
4. ultramaryna niebieska sztuczna — $Na_{8-10}Al_6Si_6O_{24}S_{2-4}$.

IX GRUPA

Barwniki przeprowadzone w stan rozpuszczalny po stopieniu ich z sodą Na_2CO_3 i siarką. Ten sposób przeprowadzenia barwnika w stan rozpuszczalny wykonuje się tylko w jednym przypadku, a mianowicie wtedy, gdy identyfikuje się żółcień neapolitańska.

Próbkę barwnika stapia się w mikroprobówce z mieszaniną węglanu sodowego i siarki (1:1). W stopie powstaje czarny siarczek ołowiu PbS i siarkoantymonian sodu Na_2SbS_4 .

Rozgrzaną próbkę zanurza się w zimnej wodzie. Po jej pęknięciu do wody przechodzi PbS jako osad i Na_3SbS_4 , który rozpuszcza się w wodzie. Roztwór siarkosoli dekantuje się z nad osadu PbS , przenosi do małej parownicy i traktuje się go 4n HCl. Wytrąca się pomarańczowoczerwony Sb_2S_5 — pięciosiarczek antymonu. Oddziela się go od roztworu, przemywa wodą i po osuszeniu rozpuszcza się w kwasie solnym. Powstaje chlorek trójwartościowego antymonu — $SbCl_3$, który następnie nanosi się w odpowiedniej ilości na bibułę chromatograficzną jako kation Sb^{3+} .

Oddzielony poprzednio czarny PbS przemywa się również małymi porcjami ciepłej wody destylowanej, osusza się, następnie rozpuszcza się go na gorąco w 2n HNO_3 i jako $Pb(NO_3)_2$ nanosi się następnie w odpowiedniej ilości na bibułę chromatograficzną, po czym rozwija we właściwym układzie rozpuszczalników.

Jeden i drugi kation wywołuje się siarczkiem sodowym — Na_2S , z tym, że chromatogram z kationem Sb^{3+} spryskuje się w górnej strefie dodatkowo jeszcze 2n HCl dla uwidocznienia żółtopomarańczowej plamy Sb_2S_5 .

- Żółcień neapolitańska — $Pb(SbO_3)_2$
— $Pb_3(SbO_4)_2$.

ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA WYBRANYCH BARWNIKÓW MALARSKICH

W celu sprawdzenia praktycznej przydatności bibułowej chromatografii rozdzielczej w identyfikacji mieszanin barwników malarskich,

przygotowano do badań próbki pojedynczych barwników oraz ich mieszaniny złożone z dwóch oraz trzech składników. Dobierając poszczególne mieszaniny starano się uwzględnić wszystkie stopnie trudności, jakie spotyka się w praktyce analitycznej w trakcie badania zabytkowych warstw malarskich, szczególnie z okresu malarstwa współczesnego. Kłopoty z identyfikacją barwników za pomocą reakcji mikrochemicznych — kroplowych i mikrokrytaloskopowych — występują nawet wtedy, gdy w badanej mieszaninie występują najprostsze kationy, np. Fe^{3+} i Cu^{2+} nawzajem sobie przeszkadzające w ich wykrywaniu. Poważne kłopoty występować mogą również wtedy, gdy identyfikuje się pojedyncze kationy za pomocą reakcji mikrokrytaloskopowych. Zaobserwowano, że identyfikacja kationu Cd^{2+} lub Hg^{2+} nie zawsze jest w pełni wiarygodna i takie wyniki z reguły budzą zastrzeżenia.

Inną trudność stanowią mieszaniny wieloskładnikowe, a jednocześnie jednobarwne, np. żółte warstwy malarskie zawierające w swoim składzie kilka barwników (np. $\text{CdS} + \text{PbCrO}_4 + \text{ZnCrO}_4$). Podobne przypadki mogą występować w innych monochromatycznych warstwach malarskich, np. czerwonych, zawierających w sobie również kilka barwników. Już w średniowiecznym malarstwie ściennym spotyka się czerwone warstwy malarskie złożone z czerwieni żelazowej i minii, bądź czerwieni żelazowej i cynobru, bądź też z wszystkich tych trzech barwników razem wziętych.

IDENTYFIKACJA POJEDYNCZYCH BARWNIKÓW

Badanie bieli tytanowej — TiO_2

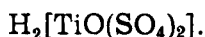
Niewielką ilość bieli tytanowej stopiono z kwaśnym siarczanem potasowym:



Stop rozpuszczono w mieszaninie 15% HCl i 10% kwasu cytrynowego (1:1). Roztwór ten naniesiono na kilka czteropaskowych arkuszy bibuły chromatograficznej Whatman nr 1 w różnych ilościach (od 0,0005 do 0,003 ml.) i rozwijano w różnych czterech układach rozpuszczalników:

- a) n-butanol nasycony 3n HCl (układ 1),
- b) metanol + 2n HCl + H_2O (80:10:10) (układ 4),
- c) CH_3COOH lod. + metanol (75:25) (układ 6),
- d) alkohol amyłowy + benzen + stęż. HCl (60:10:30) ⁷¹.

Chromatogramy rozwijano techniką wstępującą i następnie po ich wysuszeniu wywołano 10% wodą utlenioną — H_2O_2 zakwaszoną 2n H_2SO_4 . Na chromatogramach uzyskano żółte plamy, odpowiadające związkowi o nazwie kwas siarczanotlenotytanowy i o wzorze:



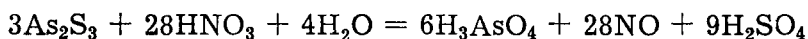
Wartości R_f Ti^{4+} dla poszczególnych układów rozpuszczalników w kolejności przedstawiają się następująco:

- a) — 0,00,
- b) — 0,00,
- c) — 0,00,
- d) — 0,28 (średnia z 4 obliczeń).

Ostatni układ rozpuszczalników, w którym czas rozwijania chromatogramów wynosi 20 godzin, okazał się najbardziej przydatny do badań chromatograficznych bieli tytanowej — TiO_2 .

Badanie aury pigmentu — As_2S_3

Żółtozłocisty aury pigment — As_2S_3 rozpuszczono w stężonym kwasie azotowym na gorąco:



Tworzący się kwas arsenowy jest łatwo rozpuszczalny w wodzie. Roztwór ten naniesiono na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1. Jako wzorzec na oddzielnym pasku bibuły naniesiono 1-molowy roztwór $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ w ilości zawierającej ca 20 mikrogramów AsO_4^{3-} . Chromatogram rozwijano w układzie n-butanol nasycony 3n HCl w ciągu 24 godzin. Po wysuszeniu wywołano je roztworem molibdenianu amonu — $(NH_4)_2MoO_4$ zakwaszonym kwasem azotowym. Następnie ogrzano je w suszarce w temperaturze $105^\circ C$ w ciągu 10 minut. Na chromatogramie uzyskano żółte plamy osadu molibdenianoarsenianu amonowego — $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6]$ o wartości $R_f = 0,89$.

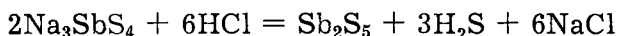
Badanie żółcieni neapolitańskiej — $Pb(SbO_3)_2$

W przypadku żółcieni neapolitańskiej — $Pb(SbO_3)_2$ identyfikowano kationy Pb^{2+} i Sb^{5+} , a właściwie Sb^{3+} po ostatecznym przygotowaniu roztworu do chromatografowania.

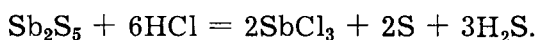
Próbkę barwniką stopiono z węglanem sodu i siarką 1:1 w mikropróbówce.

W ten sposób wytworzył się czarny osad PbS i rozpuszczalny w wodzie siarkoantymonian sodu — Na_3SbS_4 . Rozgrzaną próbkę zanurzone w zimnej wodzie w małej parownicy. W momencie pęknięcia próbki cała zawartość przeszła do wody w parownicy. Rozpuszczalny siarkoantymonian, po opadnięciu czarnego osadu PbS na dno parownicy, ostrożnie zdekantowano do drugiej parownicy. Czarny osad PbS przemyto kilkakrotnie małymi porcjami (1—2 ml) ciepłej wody destylowanej. Po przemyciu osad siarczku ołowianego lekko osuszono i zadano 2n HNO_3 , po czym ogrzano do całkowitego rozpuszczenia PbS .

W ten sposób przygotowany do analizy chromatograficznej roztwór, zawierający rozpuszczony Na_3SbS_4 , potraktowano $4n$ HCl w celu wytrącenia pomarańczowoczerwonego pięciosiarczku antymonowego — Sb_2S_5 .



Produkt ten jako osad oddzielono od roztworu przez jego dekantację, osad przemyto wodą destylowaną i osuszono. Na końcu dodano $4n$ kwasu solnego i ogrzano. Pięciosiarczek antymonu rozpuszcza się w kwasie solnym, tworzy się przy tym chlorek trójwartościowego antymonu z wydzieleniem wolnej siarki:



Roztwór chlorku antymonowego użyty został do analizy chromatograficznej.

Obydwa roztwory zawierające Pb^{2+} i Sb^{3+} naniesiono na oddzielne 4 paski. Na paskach kontrolnych jako wzorce naniesiono roztwory wzorcowe soli ołowianej — $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ i antymonowej — SbCl_3 .

Chromatogramy rozwinięto w układzie *n*-butanol nasycony $3n$ HCl w ciągu 24 godzin.

Chromatogramy z kationem ołowianym wywołano siarczkiem sodowym Na_2S , uzyskując ciemne plamy PbS o wartościach $R_f = 0,06—0,08$. Chromatogramy z kationem antymonowym wywołano również przez spryskanie siarczkiem sodowym z tym, że paski te prawie natychmiast dodatkowo spryskano $2n$ HCl . Po wykonaniu tych dwóch spryskiwań stwierdzono na bibule żółtą plamę z wyraźnym odcieniem pomarańczowym, odpowiadającą siarczкови antymonowemu — Sb_2S_3 . Średnia wartość R_f dla kationów Sb^{3+} wynosiła $0,83—0,85$.

Badanie fioletu kobaltowego — $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$

Do badań barwnik rozpuszczono w wodzie królewskiej na gorąco, roztwór zdekantowano do czystej próbówki i w takiej postaci nanoszono go na bibulę chromatograficzną na dwa oddzielne paski (CO^{2+} i PO_4^{3-}). Na oddzielnym pasku jako wzorec naniesiono roztwór azotanu kobaltowego — $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ w ilości ca 20 mikrogramów. Chromatogramy rozwinięte w układzie *n*-butanol nasycony $3n$ HCl w ciągu 24 godzin. Część pasków dla uwidocznienia kationu Co^{2+} wywołano rodankiem potasu — KSCN . Niebieska plama o wartości $R_f = 0,04—0,06$ odpowiada $\text{Co}(\text{SCN})_2$. Pozostałe paski spryskano roztworem molibdenianu amonowego — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ zakwaszonego kwasem azotowym, po czym ogrzewano je w temperaturze 105°C w suszarce w ciągu 10 minut. W wyniku wywoływania na bibule pojawiły się żółte plamy molibdenianofosforanu amonowego $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ o wartości $R_f = 0,74$.

IDENTYFIKACJA MIESZANIN BARWNIKÓW

Badanie mieszaniny złożonej z żółcieni kadmowej — CdS i żółcieni barytowej — BaCrO₄

Mieszaninę niniejszych barwników rozpuszczono na gorąco w 2n HNO₃ z wydzieleniem H₂S (rozkład żółcieni kadmowej). Roztwór zdekantowano i naniesiono w odpowiedniej ilości na trzy paski arkusza. Na kolejne dwa paski naniesiono jako wzorce sól kadmową Cd(NO₃)₂·4H₂O oraz sól barową BaCl₂·2H₂O, obydwie w roztworach wodnych o odpowiednim stężeniu. Pięciopaskowy arkusz rozwinięto następnie w układzie n-butanol nasycony 3n HCl, po czym wywołano je w następujący sposób:

a) pierwszy pasek z mieszaniną kationów poddano wywołaniu dwoma odczynnikami, pozwalającymi ujawnić jeden i drugi kation jednocześnie. W tym celu górną część paska przysłonięto bibułą, a dolną połowę wywołano świeżym roztworem rodizonianu sodowego. Tuż przy linii startowej pojawiła się różowoczerwona plama rodizonianu barowego ($R_f = 0,04$). Plama ta poddana działaniu 2n HCl zachowała swoją różową barwę, co świadczy o występowaniu Ba²⁺ (plama rodizonianu strontowego w tych warunkach zanika). W następnej kolejności zakryto dolną część paska i górną wywołano siarczkiem sodowym. Natychmiast pojawiła się żółta plama CdS o wartości $R_f = 0,83$;

b) drugi pasek z mieszaniną badanych kationów wywołano w całości tylko rodizonianem sodu, ujawniając w ten sposób tylko kation Ba²⁺;

c) trzeci pasek również z mieszaniną badanych kationów wywołano w całości tylko siarczkiem sodowym dla ujawnienia kationu Cd²⁺ w postaci żółtej plamy CdS. Dolną połowę paska odcięto, wypłukano dokładnie w wodzie destylowanej, osuszono i wywołano 0,5 n roztworem octanu ołowiu. Na miejscu występowania kationu Ba²⁺ utworzyła się czarna plama PbS. Powstały pierwotnie BaS, łącząc się z drugim odczynnikiem, dał na bibule czarną plamę;

d) czwarty pasek z wzorcową solą kadmową Cd(NO₃)₂·4H₂O wywołano tylko siarczkiem sodu Na₂S. Uzyskano żółtą plamę CdS;

e) piąty pasek z wzorcową solą barową BaCl₂·2H₂O wywołano w całości rodizonianem sodowym dla ujawnienia kationu Ba²⁺.

W przypadku identyfikacji jonów chromianowych — CrO₄²⁻ próbkę barwników po rozpuszczeniu w 2n HNO₃ doprowadzono do pH powyżej 7 przez dodanie 2n NaOH, aby uniknąć redukcji jonów CrO₄²⁻ do Cr³⁺. Paski bibuły z anionem chromianowym — CrO₄²⁻ rozwijano w układzie n-butanol nasycony 20% kwasem octowym — CH₃COOH w ciągu 12 godzin. Chromatogramy wywołano przez spryskiwanie 0,1n azotanem srebra — AgNO₃. W wyniku reakcji na bibule ujawniła się czerwona plama chromianu srebra Ag₂CrO₄ z wyraźnym odcieniem brunatnym, o wartości R_f wynoszącej 0,10. Związek ten jest nierozpuszczalny

w kwasie azotowym i amoniaku. Po spryskaniu chromatogramu odczynnikiem wymyto go wodą w celu usunięcia nadmiaru azotanu srebra.

Badanie mieszaniny złożonej z żółcieni barytowej — BaCrO_4 i żółcieni strontowej — SrCrO_4

Barwniki rozpuszczono w $2n \text{ HNO}_3$ na gorąco, roztwór zdekantowano i stosowano do naniesienia na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1. Paski wraz z wzorcowymi solami rozwijanych kationów chromatografowano razem z badanymi próbkami. Ze względu na potrzebę dobrego rozdzielania kationu Ba^{2+} od Sr^{2+} jako układ rozpuszczalników zastosowano metanol + woda + $2n \text{ HCl}$ (80:10:10). Chromatogramy rozwijano w ciągu 24 godzin. Po ich wyschnięciu wywołano je rodizonianem sodowym, pod wpływem którego pojawiły się różowoczerwone plamy rodizonianu barowego ($R_f = 0,15$) i rodizonianu strontowego ($R_f = 0,33$).

Anion chromianowy przygotowano do analizy w podobny sposób jak poprzednio. Chromatogram z anionem chromianowym rozwijano w układzie n-butanol nasycony 20% kwasem octowym w ciągu 24 godzin. Po rozwinięciu wywołano go 0,1 n azotanem srebra w celu ujawnienia anionu chromianowego — CrO_4^{2-} . Po wywołaniu chromatogram przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru odczynnika. R_{ff} anionu chromianowego wynosi 0,09.

Badanie mieszaniny złożonej z zieleni malachitowej — $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ i błękitu pruskiego — $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$

Próbkę mieszaniny barwników rozpuszczono najpierw w $2n \text{ HNO}_3$ na gorąco, niebieski roztwór zdekantowano i naniesiono na kilkupaskowy arkusz bibuły chromatograficznej Whatman nr 1. Na drugim pasku obok jako wzorzec naniesiono 0,02-molowy roztwór chlorku miedziowego — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Niebieską pozostałość, będącą błękitem pruskim, przemyto w probówce wielokrotnie wodą destylowaną aż do całkowitego usunięcia azotanu miedziowego i przemyty osad przeniesiono do parownicy, następnie wyprażono go aż do uzyskania barwnika o zabarwieniu brunatnym (brunat pruski), który po ostudzeniu rozpuszczono na gorąco w $2n \text{ HCl}$. Uzyskany roztwór o zabarwieniu żółtawym naniesiono w odpowiedniej ilości na trzeci z kolei pasek arkusza. Na czwartym pasku naniesiono roztwór wzorcowej soli żelazowej — FeCl_3 .

Czteropaskowy arkusz rozwijano w układzie n-butanol nasycony $3n \text{ HCl}$. Po rozwinięciu całość spryskano roztworem żelazocyjanku potasowego $\text{K}_4[\text{Fe(CN)}_6]$. Po wywołaniu stwierdzono na chromatogramie dwie plamy:

a) plamę o zabarwieniu czerwonobrunatnym o $R_f = 0,1$, będącą żelazocyjankiem miedziowym — $\text{Cu}_2[\text{Fe(CN)}_6]$;

b) plamę o zabarwieniu niebieskim i $R_f = 0,20$, będącą żelazocyjankiem żelazowym — $\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$.

W ten sposób zidentyfikowano kationy Cu^{2+} i Fe^{3+} , pochodzące z obydwóch badanych barwników, występujących w mieszaninie.

Badania mieszaniny złożonej z zieleni kobaltowej (zieleni Rinmanna) — $\text{Co}(\text{ZnO}_2)$ i czerwieni Van Dycka — $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Z uwagi na skład mieszaniny do badań przygotowano dwie oddzielne próbki barwników. Jedną z nich rozpuszczono na gorąco w 2n HCl (rozpuszczenie zieleni kobaltowej), drugą zaś w 10% wodorotlenku amonu (wodzie amoniakalnej) na zimno (rozpuszczenie żelazocyjanku miedziowego — czerwieni Van Dycka).

Przygotowane w ten sposób roztwory naniesiono na wielopaskowy arkusz w następujący sposób:

a) pasek pierwszy z naniesionym badanym roztworem, zawierającym kationy Co^{2+} i Zn^{2+} , przeznaczono do wywołania obydwóch kationów za pomocą dwóch różnych odczynników na jednym pasku;

b) pasek drugi — z naniesionym 0,02-molowym roztworem soli kobaltowej $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jako wzorcem, w ilości odpowiadającej 20 mikrogramom kationu Co^{2+} ;

c) pasek trzeci — z naniesionym 0,02-molowym roztworem soli cynkowej (ZnCl_2) jako wzorcem, w ilości odpowiadającej ca 20 mikrogramom kationu Zn^{2+} ;

d) pasek czwarty — z naniesionym amoniakalnym roztworem zawierającym kationy Cu^{2+} ;

e) pasek piąty — z naniesionym 0,02-molowym roztworem soli miedziowej ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jako wzorcem, w ilości odpowiadającej ca 20 mikrogramom kationu Cu_2^+ .

Cały pięciopaskowy arkusz rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n kwasem solnym w ciągu 24 godzin. Po rozwinięciu i wysuszeniu bibuły poszczególne paski wywołano w następujący sposób:

a) pierwszy pasek — dolną połowę paska odcięto od górnej i wywołano za pomocą rodanku potasu — KSCN. Uzyskano niebieską plamę $\text{Co}(\text{SCN})_2$ o $R_f = 0,04$. Górną połowę paska wywołano przez spryskanie roztworem żelazocyjanku potasowego. Nadmiar odczynnika przemyto w kuwecie pod bieżącą wodą, wysuszono i spryskano ponownie 5% wodnym roztworem siarczanu miedziowego. Na chromatogramie uzyskano czerwono-brunatną plamę $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, odpowiadającą kationowi Zn^{2+} o wartości $R_f = 0,86$;

b) drugi pasek wywołano roztworem rodanku potasu. Otrzymano wynik jak wyżej, uzyskując $R_f \text{ Co} = 0,05$;

c) trzeci pasek wywołano metodą żelazocyjankową analogicznie jak wyżej, uzyskując $R_f \text{ Zn} = 0,85$;

d) czwarty pasek wywołano 10% roztworem żelazocyjanku potasowego. Uzyskano czerwono-brunatną plamę $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, odpowiadającą położeniu kationu Cu^{2+} , o wartości $R_f = 0,10$;

e) piąty pasek wywołano analogicznie jak pasek czwarty, uzyskując $R_f \text{ Cu}_2^+ = 0,09$.

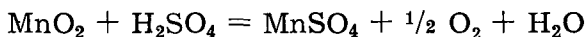
Badanie mieszaniny złożonej z bieli cynkowej — ZnO i umbry palonej $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2$

Próbkę mieszaniny rozpuszczono na gorąco w 2n kwasie solnym — HCl, pod wpływem którego rozpuściła się całkowicie biel cynkowa, przechodząc do roztworu jako chlorek cynkowy — ZnCl_2 .

Dwutlenek manganu — MnO_2 , występujący w umbrze⁷², w trakcie rozpuszczania barwnika w 2n HCl na gorąco ulega redukcji, a mianowicie Mn^{4+} redukuje się do Mn^{2+} w myśl reakcji:



W czasie tej reakcji wydziela się wolny chlor. Podobnie przebiega reakcja z kwasem siarkowym, przy czym w tym przypadku nie wydziela się wolny chlor, lecz tlen. Reakcja ta przebiega w następujący sposób:



Badane roztwory zawierające ZnCl_2 i MnCl_2 , FeCl_3 oraz roztwory wzorcowe z kationami Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} nanoszono na bibułę chromatograficzną w następujący sposób:

a) na pierwszym pasku naniesiono w odpowiedniej ilości badany roztwór otrzymany z rozpuszczenia mieszaniny barwników w 2n HCl (biel cynkowa i umbra palona), do identyfikacji kationu cynkowego Zn^{2+} ;

b) na drugim pasku naniesiono wzorcowy roztwór soli cynkowej — ZnCl_2 , o stężeniu 0,02 molowym w ilości 0,02 ml, zawierający około 25 mikrogramów Zn^{2+} ;

c) na trzecim pasku naniesiono w odpowiedniej ilości badany roztwór, otrzymany z rozpuszczenia mieszaniny barwników w 2n HCl (biel cynkowa + umbra palona) do identyfikacji kationu Mn^{2+} ;

d) na czwartym pasku naniesiono wzorcowy roztwór soli manganowej — MnCl_2 , o stężeniu 0,02 molowym w ilości 0,01 mililitra, zawierający około 20 mikrogramów Mn^{2+} ;

e) na piątym pasku naniesiono, podobnie jak na pasku trzecim, w odpowiedniej ilości badany roztwór, otrzymany z rozpuszczenia mieszaniny barwników w 2n HCl (biel cynkowa + umbra palona) do identyfikacji kationu Fe^{3+} (Fe_2O_3 występujący obok MnO_2 w umbrach — naturalnej i palonej);

f) na szóstym pasku naniesiono wzorcowy roztwór soli żelazowej — FeCl_3 o stężeniu 0,02 molowym, w ilości 0,02 mililitra, zawierający około 20 mikrogramów Fe^{3+} .

Cały sześciopaskowy arkusz bibuły Whatman nr 1 z naniesionymi badanymi i wzorcowymi roztworami rozwijano w ciągu 24 godzin w

układzie n-butanol nasycony 3n HCl. Po rozwinięciu i wysuszeniu bibuły poszczególne paski wywołano w następujący sposób:

1. Pierwsze dwa paski (a i b) dla ujawnienia kationu Zn^{2+} wywołano metodą żelazocyjankową⁷³. Chromatogramy spryskano najpierw 10% roztworem żelazocyjanku potasowego — $[K_4(Fe)CN]_6$, wypłukano dobrze z nadmiaru odczynnika pod strumieniem bieżącej wody i osuszono. Na chromatogramie, na paskach pojawiła się niebieska plama $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, odpowiadająca położeniu kationu Fe^{3+} i posiadająca wartość $R_f = 0,20$. Na pasku drugim nie ujawniła się żadna plama.

Obydwa paski spryskano drugim odczynnikiem, a mianowicie 5% roztworem siarczanu miedziowego. Nadmiar tego odczynnika wymyto również z bibuły bieżącą wodą i wysuszono. Pierwotnie ujawniona niebieska plama na pierwszym pasku nie uległa zmianie w sensie barwy, natomiast po drugim wywołaniu ujawniły się w górnej strefie obydwóch pasków brązowe plamy, odpowiadające położeniu kationów Zn^{2+} o wartościach $R_f = 0,83$ i $0,85$.

2. Następne dwa paski (c i d) dla ujawnienia kationów Mn^{2+} wywołano mieszaniną 2n NH_4OH i 5% roztworu nadtlenku wodoru — H_2O_2 , połączonych w stosunkach objętościowych 1:2. Obydwa te paski spryskano wymienionym odczynnikiem. W najniższej strefie obydwóch pasków pojawiły się dwie plamy o zabarwieniu ugrowym (pasek c), brunatnym (pasek d), odpowiadające położeniu kationów Mn^{2+} . Bardziej intensywna plama o zabarwieniu brunatnym wystąpiła na pasku, na który naniesiono wzorcową sól manganową — $MnCl_2$.

Należy zauważyć, że intensywność barwna produktów reakcji uzależniona jest w prostej linii od ilości Mn^{2+} naniesionego na bibułę⁷⁴.

Wartość R_f obydwu plam przedstawiają się następująco:

a) plama Mn^{2+} z badanego roztworu pochodzącego z mieszaniny barwnika 0,08;

b) plama Mn^{2+} z soli wzorcowej $MnCl_2$ 0,09⁷⁵.

Po wywołaniu chromatogramów mieszaniną wody utlenionej i amoniaku plamy, które pojawiają się na bibule, należy po jej przeschnięciu obrysować miękkim ołówkiem, gdyż po kilku godzinach plamy te są już słabo widoczne i wreszcie zanikają.

Pod wpływem odczynnika ponad plamą, odpowiadającą położeniu Mn^{2+} , pojawiła się druga plama o zabarwieniu ugrowym, odpowiadająca położeniu Fe^{3+} ⁷⁶. Jej wartość R_f wynosiła 0,20.

3. Ostatnie dwa paski (e i f) spryskano 10% roztworem żelazocyjanku potasowego — $K_4[Fe(CN)_6]$, chromatogramy lekko osuszono bibułą chromatograficzną i wypłukano w wodzie bieżącej w celu usunięcia nadmiaru odczynnika. Wartości R_f dwóch niebieskich plam, odpowiadających kationem Fe^{3+} z umbry i z soli wzorcowej, wynosiły kolejno: 0,19 i 0,20.

Badanie mieszaniny dwóch fioletów — fioletu kobaltowego — $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ i różu kobaltowego — $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$

Niewielką ilość mieszaniny rozpuszczono na ciepło w wodzie królewskiej, roztwór przeniesiono do parownicy i odparowano do sucha. W czasie zagęszczania dodawano kroplami wodę destylowaną i ponownie odparowywano. Suchą pozostałość rozpuszczano w 2n HNO_3 . Uzyskany roztwór naniesiono na kilku paskach bibuły chromatograficznej Whatman nr 1 łącznie z wzorcami, zawierającymi kation Co^{2+} i aniony AsO_4^{3-} i PO_4^{3-} .

Chromatogram rozwijano w układzie n-butanol nasycony 3n HCl . Po rozwinięciu i wysuszeniu chromatogramy wywołano następującymi odczynnikami:

a) rodankiem potasu — KSCN w celu ujawnienia kationów Co^{2+} w postaci $\text{Co}(\text{SCN})_2$ jako niebieskiej plamy. Uzyskano wartości $R_f = 0,05$ do $0,06$;

b) molibdenianem amonu — $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ zakwaszonym kwasem azotowym w celu ujawnienia na chromatogramach anionów AsO_4^{3-} i PO_4^{3-}

Spryskane chromatogramy ogrzano w suszarce w 105°C w ciągu 10 min. Uzyskane żółte plamy molibdenianoarsenianu amonowego i molibdenianofosforanu amonowego o wartościach R_f : dla $\text{AsO}_4^{3-} = 0,86$, dla $\text{PO}_4^{3-} = 0,74$.

Badanie mieszaniny dwóch barwników: czerwieni Van Dycka — $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i błękitu pruskiego — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

Niewielką ilość mieszaniny wyprażono do uzyskania odpowiednich tlenków — czarnego CuO i brązowego — Fe_2O_3 .

Uzyskane produkty rozpuszczono na gorąco w 2n HCl . Roztwory CuCl_2 i FeCl_3 naniesiono w odpowiedniej ilości na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1. Obok nich, na dodatkowych paskach, naniesiono sole wzorcowe o odpowiednich stężeniach i ilościach, zawierających na bibule ca 20 mikrogramów kationów Cu^{2+} i Fe^{3+} .

Chromatogramy rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n HCl .

Po rozwinięciu i wysuszeniu wszystkie paski spryskano roztworem żelazocyjanku potasowego. Uzyskano:

a) czerwoną plamę Cu_2^{+} o $R_f = 0,10$,

b) niebieską plamę Fe^{3+} o $R_f = 0,20$.

Badanie mieszaniny trzech czerwieni: cynobru — HgS , czerwieni kadmowej — $\text{CdS} + \text{CdSe}$ i czerwieni żelazowej — Fe_2O_3

Niewielką ilość próbki rozpuszczono w wodzie królewskiej na gorąco, roztwór odparowano do sucha i pozostałość rozpuszczono na zimno w 2n HCl . W ten sposób wszystkie związki przygotowano do badań w postaci chlorków — HgCl_2 , CdCl_2 i FeCl_3 .

Badane roztwory naniesiono na dwa paski. Na pozostałe trzy paski naniesiono wzorcowe kationy Hg^{2+} , Cd^{2+} i Fe^{3+} w ilościach ca po 20 mikrogramów. Do tego celu użyto odpowiednie sole tych kationów, a mianowicie: $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ i $[\text{FeCl}_3]$. Chromatogramy rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n HCl. Po rozwinięciu i wysuszeniu wywołano je następującymi odczynnikami:

- a) Hg^{2+} i Cd^{2+} — siarczkiem sodowym — Na_2S ;
- b) Fe^{3+} — KSCN.

Pierwszy pasek zasłonięto w górnej połowie, a dolną wywołano żelazocyjankiem potasowym. Ujawniono w ten sposób Fe^{3+} w postaci niebieskiej plamy ($R_f = 0,20$).

W dalszej kolejności zasłonięto dolną połowę paska, a górną spryskano siarczkiem sodowym. Ujawniono w ten sposób Hg^{2+} w postaci czarnej plamy ($R_f = 0,94$) i Cd^{2+} w postaci żółtej plamy ($R_f = 0,85$). Dolną półkę drugiego paska spryskano rodankiem potasu — KSCN, uzyskując krwistoczerwoną plamę $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ o wartości $R_f = 0,21$.

Górną część paska spryskano Na_2S podobnie jak w wywoływaniu pierwszego paska.

Paski wzorcowe spryskano w następujący sposób: pierwsze dwa paski roztworem siarczku sodowego (I — Hg^{2+} , II — Cd^{2+}), trzeci zaś żelazocyjankiem potasowym (Fe^{3+}).

Na paskach z roztworami wzorcowymi uzyskano następujące wartości R_f :

- a) $\text{Fe}^{3+} = 0,21$,
- b) $\text{Cd}^{2+} = 0,83$,
- c) $\text{Hg}^{2+} = 0,95$.

Badanie mieszaniny trzech żółcieni: żółcieni kadmowej — CdS, żółcieni barytowej — BaCrO_4 i ugru — $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Do badań przygotowano dwie próbki mieszaniny barwników. Jedną z nich rozpuszczono na gorąco w 2n kwasie azotowym — HNO_3 , drugą zaś również na gorąco — w 2n kwasie solnym — HCl. W obydwóch przypadkach w trakcie rozpuszczenia barwników wydzielal się siarkowódór, pochodzący z rozkładu żółcieni kadmowej.

W formie azotanów przygotowano żółcień kadmową i żółcień barytową, a w formie chlorków — ugru. Z roztworów żółcieni barytowej, rozpuszczonej na gorąco w 2n kwasie azotowym, identyfikowano ponadto jeszcze chromiany — CrO_4^{2-} . Obok roztworów badanych nanoszono na bibułę chromatograficzną wzorcowe sole poszczególnych kationów w odpowiednich stężeniach.

Badane roztwory, zawierające $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ i FeCl_3 oraz roztwór azotanowy dwóch pierwszych barwników, zawierający chromiany — CrO_4^{2-} nanoszono na bibułę chromatograficzną w następującej kolejności:

a) na pierwszym pasku naniesiono w odpowiedniej ilości badany roztwór, otrzymany z ropuszczenia mieszaniny barwników w 2n HNO₃ na gorąco, do identyfikacji kationu kadmowego — Cd²⁺;

b) na drugim pasku naniesiono wzorcowy roztwór soli kadmowej — Cd(NO₃)₂ o stężeniu 0,01-molowym, w ilości 0,02 mililitra, zawierający około 20 mikrogramów Cd²⁺;

c) na trzecim pasku naniesiono w odpowiedniej ilości badany roztwór, otrzymany z rozpuszczenia mieszaniny barwników w 2n HNO₃ na gorąco, do identyfikacji kationu barowego — Ba²⁺;

d) na czwartym pasku naniesiono wzorcowy roztwór soli barowej — BaCl₂·2H₂O o stężeniu 0,01 molowym, w ilości 0,02 mililitra, zawierający około 27 mikrogramów Ba²⁺;

e) na piątym pasku naniesiono w odpowiedniej ilości badany roztwór mieszaniny barwników w postaci chlorków, a więc z rozpuszczenia mieszaniny na gorąco w 2n HCl, do identyfikacji kationu Fe³⁺;

f) na szóstym pasku naniesiono wzorcowy roztwór soli żelazowej — FeCl₃ o stężeniu 0,02 molowym w ilości 0,02 ml, zawierający około 20 mikrogramów Fe³⁺.

Cały ten sześciopaskowy arkusz rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n kwasem solnym w ciągu 24 godzin. Po rozwinięciu i wysuszeniu paski wywołano następującymi odczynnikami:

1. Pierwsze dwa paski (a i b) z jonami kadmowymi — Cd²⁺ wywołano przez spryskanie siarczkiem sodowym — Na₂S. Na obydwóch paskach zidentyfikowano Cd²⁺ w postaci dwóch żółtych plam, odpowiadających siarczkiowi kadmowemu — CdS. Wartości R_f dla obydwu plam wyniosły kolejno: 0,83 i 0,86.

2. Następne dwa paski (c i d) z jonami barowymi — Ba²⁺ wywołano przez spryskanie rodizonianem sodowym. Na obydwóch chromatogramach stwierdzono różowo-czerwone plamy rodizonianu barowego, o wartościach R_f = 0,01.

3. Inne dwa paski (e i f) wywołano 10% roztworem żelazocyjanku potasowego. Na obydwóch chromatogramach pojawiły się niebieskie plamy Fe₄[Fe(CN)₆]₃, odpowiadające położeniu kationów Fe³⁺.

Na oddzielnym pasku naniesiono roztwór badanej mieszaniny barwników po rozpuszczeniu jej w 2n HNO₃ na gorąco. Pasek niniejszy przeznaczono do identyfikacji chromianów — CrO₄²⁻ pochodzących z rozpuszczonej w kwasie azotowym żółcieni barytowej. Na drugim pasku naniesiono jako wzorzec roztwór soli zawierającej anion chromianowy — CrO₄²⁻. Obydwa paski rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 20% kwasem octowym w ciągu 24 godzin. Po wysuszeniu chromatogramy wywołano 0,1 normalnym azotanem srebra — AgNO₃, po czym dokładnie wypłukano je w wodzie destylowanej w celu usunięcia nadmiaru odczynnika.

Czynność tę wykonano wielokrotnie⁷⁷. W wyniku reakcji, jaka zaszła w trakcie wywoływania chromatogramów, na bibule pojawiła się na każdym pasku jedna czerwono-brunatna plama o wartości $R_f = 0,11$, będąca Ag_2CrO_4 — chromianem srebra. W ten sposób zidentyfikowano w badanej mieszaninie barwników anion chromianowy, będący składnikiem żółcieni barytowej.

ANALIZA CHROMATOGRAFICZNA MIESZANIN BARWNIKÓW POCHODZĄCYCH Z ZABYTKOWYCH WARSTW MALARSKICH

Dla ostatecznego sprawdzenia, jaką przydatność i zastosowanie może mieć bibułowa chromatografia rozdzielcza w badaniach barwników malarskich, pochodzących z dawnych obrazów sztalugowych, podjęto analizę olejnych warstw malarskich z obiektów pochodzących z XIX i XX w. Z uwagi na trudności w uzyskaniu materiału badawczego bardziej reprezentatywnego, a więc o większej i skomplikowanej złożoności co do barwy i składu barwników, musiano się zadowolić nieomal przypadkowymi próbkami, darowanymi niekiedy okazjonalnie z racji wykonywanych konserwacji.

Ogółem dysponowano czterema obrazami, w tym trzema z XIX w. i jednym z XX w.

Sposób postępowania, jaki przyjęto w badaniach, to przede wszystkim ustalenie w rozmazie⁷⁸ rodzaju cząsteczek barwników pod względem ich barwy oraz — o ile to możliwe ze względu na wielkość próbki — wykonanie wstępnych badań przy zastosowaniu najprostszych odczynników, takich jak np. kwas, zasady itp.

OBRAZ XIX-WIECZNY, DESTRUKT, NIEZNAJĄCY AUTORA PRZEDSTAWIAJĄCY POSTACIE ŚWIĘTYCH

Do badań⁷⁹ pobrano 3 próbki warstw malarskich o zabarwieniu żółtym, zielonym i niebieskim.

a) żółcień z tła

Wstępne badania mikroskopowe rozmazu warstwy malarskiej wykazały jednorodność barwną warstwy malarskiej, przede wszystkim w zakresie struktury i barwy cząsteczek barwników. Próba z Na_2S , wykonana na przekroju warstwy malarskiej, wypadła negatywnie, nie stwierdzono bowiem czarnych siarczków, w tym przede wszystkim PbS . Wykluczyło to możliwość występowania wszystkich barwników ołowio-owych. Perła boraksowa dała zabarwienie zielonkawe, co wskazywało na występowanie chromianów — CrO_4^{2-} (Cr^{VI} — Cr^{III}).

Do badań przygotowano dwie próbki warstwy malarskiej — jedną z nich rozpuszczono na gorąco w $2n$ HCl , drugą zaś — również na gorąco w $2n$ HNO_3 . W obydwóch przypadkach próbki warstwy malar-

skiej rozpuściły się całkowicie bez pozostawienia żadnego osadu. Nie stwierdzono również wydzielania się H_2S (papierek ołowiawy), co wyklucza obecność litoponu i żółcieni kadmowej.

Uzyskane w ten sposób roztwory barwników w formie chlorkowej i azotanowej naniesiono na bibułę w następujący sposób:

- a) pasek pierwszy — badany roztwór w formie azotanowej;
- b) pasek drugi — wzorcowe roztwory soli strontowej (0,015 mol) i barowej (0,01 mol) w ilościach po 0,02 ml ⁸⁰;
- c) pasek trzeci — badany roztwór w formie chlorkowej;
- d) pasek czwarty — wzorcowe roztwory soli żelazowej i cynkowej o stężeniach 0,02 molowych, w ilościach po 0,02 ml ⁸¹.

Chromatogramy rozwijano w ciągu 24 godzin w układzie metanol + woda + 2n HCl (80:10:10). Wyszuszone paski bibuły wywołano następującymi odczynnikami:

1. Pasek pierwszy i drugi rodizonianem sodowym. Na chromatogramie pierwszym (pasek pierwszy) stwierdzono różowo-czerwoną plamę rodizonianu barowego o $R_f = 0,16$. Rodizonianu strontowego nie stwierdzono. Na drugim pasku pod wpływem tego odczynnika ujawniły się obydwie kationy Ba^{2+} (0,15) i Sr^{2+} (0,34).

2. Pasek trzeci i czwarty wywołano najpierw roztworem żelazocyjanku potasowego. Nie pojawiła się niebieska plama $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, co wyklucza obecność kationu Fe^{3+} , a więc i pośrednio żółtych barwników żelazowych. Następnie chromatogram wypłukano bieżącą wodą, osuszono i górną połowę paska spryskano 5% roztworem siarczanu miedziowego. W strefie, gdzie według podziału kationów w tym układzie rozpuszczalników winien znajdować się kation cynkowy — Zn^{2+} (strefa 0,95—0,99) nie pojawiła się żadna czerwono-brunatna plama. Wykluczyło to możliwość występowania kationu Zn^{2+} , a więc pośrednio również i żółcieni cynkowej — $ZnCrO_4$.

W dalszym ciągu wykonano jeszcze identyfikację jonu chromianowego — CrO_4^{2-} . W tym celu azotanowy roztwór z badanej próbki warstwy malarskiej naniesiono na oddzielny pasek bibuły. Obok na drugim pasku naniesiono roztwór soli, zawierający jon chromianowy. Chromatogramy rozwijano w układzie n-butanol nasycony 20% kwasem octowym w ciągu 24 godzin.

Suche paski bibuły spryskano 0,1 n azotanem srebrowym. Pojawiła się czerwono-brunatna plama Ag_2CrO_4 . Chromatogram bardzo dokładnie wymyło wodą destylowaną w celu usunięcia nadmiaru azotanu srebrowego.

Analiza chromatograficzna wykazała, że żółtym barwnikiem, występującym w tle obrazu, jest chromian baru — żółcień barytowa — $BaCrO_4$.

b) błękitny fragment szaty

Wstępne badania niebieskiej warstwy malarskiej przeprowadzono w rozmazie pod mikroskopem⁸². Stwierdzono, że warstwa ma zabarwienie niebiesko-szarawe i jest rozbiąłem, i że zawiera poza tym drobne cząsteczki intensywnie niebieskiego barwnika o cząsteczkach niezbyt obłych.

Perła boraksowa zarówno w płomieniu utleniającym, jak i redukującym okazała się niebieska. W próbce z zabarwieniem płomienia zaobserwowano charakterystyczne niebieskozielonkawe zabarwienie. Nie zaobserwowano w okruchach niebieskiej warstwy malarskiej wyraźnego brunatnienia pod wpływem 2n NaOH, co mogłoby wskazywać na błękit pruski.

Po wyprażeniu warstwy malarskiej pozostały okruchy o niezmienionej barwie niebieskiej i nieliczne okruchy brunatno-czarne oraz czerwone.

Po dodaniu na szkiełku 2n HCl, ogrzaniu i odparowaniu do sucha, dodano rodanortęcianu amonu — $[\text{NH}_4(2\text{Hg})\text{SCN}]_4$. W wyniku reakcji uzyskano liczne, charakterystyczne kryształy $\text{Pb}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ oraz fioletowe kryształy o nietypowej budowie, prawdopodobnie pochodzące z mieszaniny Cu^{2+} i Zn^{2+} . Próbkę warstwy po dodaniu 2n HCl potraktowano roztworem żelazocyjanku potasowego. W wyniku tej reakcji stwierdzono czerwono-brunatne zabarwienie od powstałego $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Wynik świadczyć może o występowaniu w warstwie malarskiej barwnika miedziowego. Na podstawie wstępnych badań ustalono, co następuje: w skład badanej warstwy malarskiej wchodzić mogą dwie biele — biel ołowiana — $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ i biel cynkowa oraz dwa błękity — błękit kobaltowy — $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i bliżej nieznaną błękit miedziowy, być może błękit bremeński⁸³ — $\text{Cu}(\text{OH})_2$, bądź też błękit Payena⁸⁴.

W związku ze wstępnym rozpoznanie barwników, występujących w badanej warstwie malarskiej, przebieg analizy chromatograficznej przebiegał w następujący sposób: do badań pobrano dwie próbki, z których jedną rozpuszczono na gorąco w 2n HNO_3 , drugą zaś ze względu na występowanie błękitu kobaltowego — $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ — stopiono z sodą — Na_2CO_3 i uzyskany stop rozpuszczono w temperaturze pokojowej w 2n HCl. Roztwory otrzymane przez rozpuszczenie warstwy malarskiej w 2n HNO_3 naniesiono w odpowiedniej ilości na trzy oddzielne paski z przeznaczeniem do identyfikacji kationów: Pb^{2+} , Cu^{2+} i Zn^{2+} . Na oddzielnych trzech paskach naniesiono roztwory wzorcowe soli wymienionych kationów. Chromatogramy rozwijano w ciągu 24 godzin w układzie etanol + 20% obj. 2n CH_3COOH .

Ujawniono Cu^{2+} , wywołując pasek roztworem żelazocyjanku potasowego ($R_f = 0,52$), Pb^{2+} wywołano siarczkiem sodowym ($R_f = 0,30$). Chromatogramy z kationami Al^{3+} i Co^{2+} rozwinięto w układzie lod. $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{pirydyna} + \text{HCl}$ ($d = 1,19$) (80:6:20) w ciągu 24 godzin. Paski wywołano dwoma odczynnikami: alizaryną S — Al^{3+} i rodankiem

potasu — KSCN — Co^{2+} . W obydwóch przypadkach otrzymano pozytywne wyniki. Zidentyfikowano kation Co^{2+} ($R_f = 0,65$) i Al^{3+} ($R_f = 0,23$). W ten sposób potwierdziły się więc ostatecznie badania wstępne. W próbce zidentyfikowano: biel ołowiawą $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$, biel cynkową — ZnO , błękit kobaltowy — $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i bliżej nieokreślony błękit miedziowy.

c) zielen z liścia

Na podstawie obserwacji mikroskopowych rozmazu próbki stwierdzono występowanie żółcieni, błękitu i czerni. Ten ostatni barwnik występował w stosunkowo niewielkiej ilości. Wstępne obserwacje i próby wykonane pod mikroskopem (próbka z 2n HCl) wykazały, że niebieskim barwnikiem jest ultramaryna. Pod wpływem 2n NaOH niebieski barwnik nie zmienił się, a perła boraksowa pozostała bezbarwna. W ten sposób wykluczono błękit pruski i błękit kobaltowy. Z uwagi na to, że perła boraksowa okazała się bezbarwna, wykluczono również obecność wszystkich czterech żółcieni chromianowych. Biorąc pod uwagę barwę żółtych cząsteczek, dobrze widocznych w rozmazie, wstępnie ustalono, że barwnikiem żółtym powinien być ugier.

Do analizy chromatograficznej wzięto dwie próbki, które przygotowano w następujący sposób:

a) próbkę pierwszą stopiono z kwaśnym siarczanem potasowym KHSO_4 . Otrzymany stop rozpuszczono w 2n HCl i przeznaczono do identyfikacji kationu Al^{3+} , występującego w ultramarynie;

b) próbkę drugą rozpuszczono w 2n HCl na gorąco i zastosowano do identyfikacji kationu Fe^{3+} .

Obydwa te roztwory naniesiono w odpowiedniej ilości na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1. Obok na sąsiednich paskach naniesiono roztwory wzorcowych soli tych kationów. Wszystkie 4 paski chromatografowano w układzie: etanol + izopropanol + 5n HCl (45:45:10) w ciągu 24 godzin.

Chromatogramy wywołano następującymi odczynnikami:

a) alizaryną S — uzyskano różowoczerwoną plamę alizarynianu glinu ($R_f = 0,14$);

b) roztworem żelazocyjanku potasowego — uzyskano niebieską plamę żelazocyjanku żelazowego — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ($R_f = 0,96$)⁸⁵.

Ostatecznie ustalono, że w skład zielonej warstwy malarskiej wchodzi ultramaryna (prawdopodobnie sztuczna) i ugier — $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Czerni ze względu na niewielką jej ilość w badanej próbce nie udało się zidentyfikować. Analiza chromatograficzna fosforanów dała wynik negatywny.

PORTRET NIEZNANEGO MĘŻCZYZNY, SYGN. ROSA POLZEL 1885 R.

Z obrazu tego⁸⁶ pobrano tylko jedną próbkę, z brunatnego tła. Obserwacje mikroskopowe rozmazu w olejku goździkowym wykazały wystę-

powanie w badanej warstwie malarskiej dwóch barwników — brązu i czerni. Częsteczek czerwonych nie stwierdzono. Ponieważ z obserwacji wynikało, że brązowym barwnikiem może być jedna z umbr, próbkę rozpuszczono na gorąco w 2n HCl i poddano analizie chromatograficznej w celu zidentyfikowania Mn^{4+} i Fe^{3+} , występujących w umbrach w postaci MnO_2 i Fe_2O_3 .

Badany roztwór naniesiono na dwa paski obok, z przeznaczeniem do identyfikacji kationu Mn^{2+} i Fe^{3+} . Na dwóch paskach obok naniesiono w odpowiedniej ilości wzorcowe roztwory soli tych kationów. Paski rozwijano w układzie n-butanol nasycony 3n kwasem solnym. Chromatogramy wywołało:

1. 10% roztworem żelazocyjanku potasowego — $[K_4(Fe)CN]_6$. Na chromatogramach z badanym roztworem oraz z wzorcową solą stwierdzono niebieskie plamy żelazocyjanku żelazowego — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ — $R_f = 0,21$, świadczące o występowaniu w badanym roztworze kationów Fe^{3+} .

2. Amoniakalnym roztworem 10% wody utlenionej⁸⁷. Na chromatogramach z badanym roztworem oraz z wzorcową solą stwierdzono brązowe plamy MnO_2 świadczące o występowaniu w badanym roztworze kationów Mn^{4+} . Identyfikacja anionów PO_4^{3-} , których obecność świadczyłaby o występowaniu w badanej próbce czerni kostnej, wykonana również metodą chromatograficzną, dała wynik negatywny, co ostatecznie wyklucza możliwość jej użycia w badanej warstwie malarskiej.

Przeprowadzona analiza chromatograficzna pozwoliła ostatecznie ustalić, że brązowym barwnikiem występującym w badanej warstwie malarskiej jest jedna z umbr — $Fe_2O_3 + MnO_3$.

OBRAZ XIX-WIECZNY — WNIEBOWSTĄPIENIE, AUTOR NIEZNANY

Do badań⁸⁸ pobrano następujące próbki:

a) biel z rękawa szaty Chrystusa

Obserwacja mikroskopowa rozmazu w olejku goździkowym wykazała obecność tylko białych barwników. Pod mikroskopem zaobserwowano, że jedna z bieli rozpuszczała się pod wpływem 2n HNO_3 , wydzielając pęcherzyki gazu. Wydzielania się H_2S nie stwierdzono (papierek ołowiu), co wyklucza występowanie litoponu. Próbkę białej warstwy malarskiej rozpuszczono na gorąco w 2n HNO_3 i w postaci azotanów przygotowano do chromatografowania. Badany roztwór naniesiono na jednym pasku bibuły chromatograficznej Whatman nr 1. Obok na dwóch paskach naniesiono wzorcowe sole kationów Pb^{2+} i Zn^{2+} .

Chromatogramy rozwijano w układzie n-butanol nasycony 3n kwasem solnym w ciągu 24 godzin, następnie wywołało je w dolnej połówce siarczkiem sodowym, w górnej zaś roztworem żelazocyjanku potasowego.

W trakcie wywoływania jedną z połówek zawsze przysyłano papierem, spryskując odczynnikami drugą połówkę. Po spryskaniu obydwoma odczynnikami pasek wymyto wodą bieżącą dla usunięcia nadmiaru odczynników, po czym osuszono go i górną połówkę spryskano dodatkowo 5% roztworem siarczanu miedziowego⁸⁹, chromatogram przemyto ponownie wodą i osuszono. W rezultacie wywołania dwoma odczynnikami na jednym chromatogramie uzyskano dwie plamy:

- a) średnią — PbS, świadczącą o występowaniu kationu Pb^{2+} ,
- b) czerwonobrunatną, świadczącą pośrednio o obecności kationu Zn^{2+} .

Biorąc pod uwagę zarówno badania wstępne, jak i wyniki analizy chromatograficznej, można było ostatecznie stwierdzić, że w badanej warstwie malarskiej występują dwie biele⁹⁰.

1. biel ołowiawa — $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$,
2. biel cynkowa — ZnO.

b) żółcień nad głową Chrystusa

Próbka charakteryzowała się dużym rozbieleniem, jasnością i stosunkowo dużą jaskrawością. Przypominała rozbielony jasny kadm lub jeszcze bardziej rozbieloną żółcień barytową.

Na przekroju pod wpływem Na_2S warstwa ta wyraźnie barwiła się na czarno. W rozmazie⁹¹ właściwie nie stwierdzono obecności drobnych cząsteczek żółtego barwnika. Warstwa okazała się jednorodnie bardzo jasnożółta.

Cząsteczka warstwy malarskiej pod wpływem kwasu wydzielala pęcherzyki gazu (CO_2 lub H_2S). Ponieważ próba z papierkiem ołowiawym wypadła pozytywnie, uznano, że w warstwie malarskiej znajdować się powinien litopon — $BaSO_4 + ZnS$. Reakcja z perlą boraksową wypadła negatywnie, co wykluczyło obecność chromianów. Do badań próbkę rozpuszczono na gorąco w $2n HNO_3$. Roztwór ten oddzielono od rozpuszczonego białego osadu, który pozostał w niewielkiej ilości.

Roztwór naniesiono w odpowiedniej ilości na 2 paskach bibuły chromatograficznej Whatman nr 1. Na następnych dwóch paskach obok naniesiono roztwory sol⁹² wzorcowych kationów Pb^{2+} i Zn^{2+} . Chromatogramy rozwijano 24 godziny w układzie n-butanol nasycony 3n HCl, następnie wywołano je podobnie jak poprzednio:

a) pierwszy pasek wywołano siarczkiem sodowym — Na_2S . Na chromatogramie pojawiła się czarna plama PbS odpowiadająca położeniem Pb^{2+} ($R_f = 0,08$). W górnej strefie paska nie stwierdzono żółtej plamy CdS, co wyklucza obecność tego barwnika w mieszaninie;

b) drugi pasek wywołano najpierw 10% roztworem żelazocyjanku potasowego, a po wypłukaniu nadmiaru odczynnika spryskano go 5% siarczanem miedziowym. W górnej strefie paska pojawiła się czerwonobrunatna plama, odpowiadająca położeniu kationu Zn^{2+} ($R_f = 0,85$).

Białe osady pozostały w minimalnej ilości po rozpuszczeniu mieszaniny barwników wystarczył jedynie do wykonania próby barwienia płomienia. Zwilżono go 2n HCl i na uszku drucika platynowego wprowadzono do płomienia utleniającego, w którym stwierdzono zielonkawe świecenie wskazujące na prawdopodobieństwo występowania bieli barytowej⁹² lub bieli permanentnej⁹³.

W przypadku, gdyby pozostałości tej było więcej, można byłoby osad ten stopić z sodą — Na_2CO_3 , stop rozpuścić w 2n HCl, roztwór nanieść na bibułę chromatograficzną, rozwinąć w układzie metanol + woda + 2n HCl (80:10:10) i wywołać je rodizonianem sodowym (R_f dla Ba^{2+} w tym układzie rozpuszczalników wynosi 0,16).

W wyniku przeprowadzonych analiz, w tym również analizy chromatograficznej, ostatecznie ustalono, że w skład warstwy malarskiej wchodzi następujące barwniki:

1. Litopon $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$;
2. Biel ołowiana $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

Mieszanina o takim zestawieniu barwników nie daje efektu barwnego jasnej żółci, jaki występuje w obrazie. Obecność litoponu bądź też siarczany baru i litoponu można w tym przypadku rozpatrywać w następujący sposób:

1. Siarczan baru mógł być substratem⁹⁴ dla barwnika organicznego, tworząc z nim zarazem odpowiedni lak. Litopon natomiast mógł być w tym przypadku dodany jako „rozcieńczalnik” barwy.

2. Litopon może być traktowany jako dodatek do laków w przypadku otrzymywania ich tzw. sposobem suchym, tzn. przez wymieszanie pigmentu organicznego (barwnika rozpuszczalnego) ze szpatem ciężkim, tzn. z mielonym barytem BaSO_4 z dodatkiem litoponu — $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ jako „rozcieńczalnika” barwy⁹⁵.

Czy w przypadku badanego barwnika użyto szpat ciężki czy też blanc fixe — trudno na to odpowiedzieć⁹⁶. Ogólnie reasumując można przyjąć, że w badanej warstwie malarskiej występuje żółty lak pochodzenia syntetycznego (w tym $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$) z dodatkiem bieli ołowianej — $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

c) żółcień z płaszcza Chrystusa

Ponieważ barwa warstwy malarskiej była bardzo zbliżona do barwy próbki omówionej poprzednio, wykonano analogiczne badania zarówno wstępne, jak i chromatograficzne.

Uzyskano całkowicie te same wyniki, a więc chromatograficznie stwierdzono obecność dwóch kationów, to znaczy Pb^{2+} i Zn^{2+} . Wykluczono obecność żółtych barwników chromianowych i kadmowych. Ze względu na zbyt małą ilość próbki nie zidentyfikowano chromatograficznie kationu barowego — Ba^{2+} . Podobnie jak w próbce poprzedniej

oznaczono go jedynie metodą znacznie prostszą, to znaczy przez określenie barwy płomienia, jaką dają rozpuszczalne, lotne sole baru — BaCl_2 , wprowadzone w uszku drucika platynowego do płomienia utleniającego palnika gazowego. Również i w tym przypadku uzyskano wynik pozytywny.

d) czerwień z szaty klęczącego apostoła, z prawej strony Chrystusa

Czerwień tejże warstwy malarskiej była bardzo intensywna, stosunkowo ciemna i wyraźnie wskazywała na użycie barwnika organicznego, bowiem przy ogólnej swojej intensywności i ciepłocie w pewnych partiach, szczególnie w półtonach, wpadała w odcień „bordo”. W ramach prób wstępnych wykonano najpierw rozmarz warstwy malarskiej w olejku goździkowym. Po dokładnym roztarciu próbki warstwy malarskiej stwierdzono występowanie w niej dwóch rodzajów czerwieni, a mianowicie:

1. Cząsteczek czerwonych z wyraźnym odcieniem brązowym, charakterystycznych dla barwników żelazowych.

2. Cząsteczek czerwonych bardzo intensywnych w barwie, bardziej chłodnych niż poprzednie, z wyraźnym odcieniem „bordo”.

3. Cząsteczek białych o różnej wielkości i o różnej intensywności barwnej, co nasunęło przypuszczenie, że nie są one jednorodne i pochodzić muszą z różnych bieli.

Niektóre z nich wyraźnie czerniały pod wpływem Na_2S . Nie stwierdzono natomiast cząsteczek czerwonych, intensywnie jaskrawych, charakterystycznych dla cynobru (dotyczy punktu 2).

W dalszym ciągu badań wstępnych wykonano próbę działania 2n HCl na ciepło na warstwę malarską. W wyniku tych prób ustalono wydzielenie się siarkowodoru (dodatnia próba z papierkiem ołowiawym), co mogło sugerować występowanie litoponu — $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$ lub też czerwieni kadmowej — $\text{CdS} + \text{CdSe}$. Ultramaryny w tych przypuszczeniach nie uwzględniono, ponieważ nie stwierdzono jej w rozmarzu pod mikroskopem. Perła boraksowa nie wykazała żadnego zabarwienia, co pozwoliło wykluczyć występowanie czerwieni chromowej — $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ (1809) oraz fioletów kobaltowych — fosforanu kobaltowego (1859) i arsenianu kobaltowego (1880).

Niewielką ilość próbki wyprażono w tygielku nad palnikiem gazowym. Stwierdzono wyraźną zmianę barwy warstwy malarskiej na bardziej czerwono-brunatną.

Biorąc pod uwagę wszystkie wykonane badania wstępne, ustalono, że w ramach analizy chromatograficznej należy wykonać następujące badania:

- a) identyfikację kationu Hg^{2+} (cynober),
- b) identyfikację kationu Fe^{3+} (czerwień żelazowa),

- e) identyfikację kationu Cd^{2+} (czerwień kadmowa),
- d) identyfikację kationu Zn^{2+} (litopon),
- e) identyfikację kationu Ba^{2+} (biel barytowa i litopon),
- f) identyfikację kationu Pb^{2+} (biel ołowiana).

Do analizy przygotowano 3 próbki z czerwonej warstwy malarskiej, które rozpuszczono w następujący sposób:

1. W 2n HCl na gorąco — roztwór do identyfikacji Fe^{3+} , Cd^{2+} i Zn^{2+} .
2. W 2n HNO_3 na gorąco — roztwór do identyfikacji Pb^{2+} .
3. W wodzie królewskiej⁹⁷, po jej odparowaniu w temp. otoczenia i rozpuszczeniu w HCl — roztwór do identyfikacji Hg^{2+} .
4. Próbkę stopiono z sodą — Na_2CO_3 , stop rozpuszczono w 2n HCl — roztwór do identyfikacji Ba^{2+} .

Otrzymane roztwory naniesiono na bibułę w następujący sposób:

1. Na pasku pierwszym — roztwór w 2n HCl (Fe^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}).
2. Na pasku drugim roztwór w 2n HCl (Hg^{2+}).
3. Na pasku trzecim roztwór w 2n HNO_3 (Pb^{2+}).
4. Na pasku czwartym roztwór w 2n HCl (Ba^{2+}).

Paski: pierwszy, drugi, trzeci oraz paski z wzorcowymi solami tych kationów (Fe^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}) rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n HCl. Pasek czwarty rozwinięto w układzie metanol + woda + 2n HCl (80:10:10).

Chromatogramy wywołano odpowiednimi odczynnikami w sposób ogólnie już znany. Stwierdzono na nich występowanie następujących kationów: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} i Zn^{2+} . Obecność Pb^{2+} świadczy o występowaniu w badanej warstwie malarskiej bieli ołowianej, Ba^{2+} — siarczanu barowego, Fe^{3+} — czerwieni żelazowej, Zn^{2+} — siarczku cynkowego w litoponie.

Nie stwierdzono natomiast plam Cd^{2+} i Hg^{2+} , co wyklucza obecność czerwieni kadmowej i cynobru. Analiza kontrolna wykonana za pomocą spektrografii potwierdziła w pełni analizę chromatograficzną. Ustalono występowanie w dużej ilości pierwiastków: Ba, Fe, Zn oraz w niedużej ilości Al, Mg, Ca, Mn. Te ostatnie pierwiastki można odnieść do czerwieni żelazowej. Nie stwierdzono Sr^{2+} , co wyklucza obecność celestynu SrSO_4 .

Reasumując można stwierdzić, że w skład czerwonej warstwy malarskiej wchodzi następujące barwniki:

1. czerwień żelazowa Fe_2O_3 ,
2. czerwony lak (w tym BaSO_4 + ZnS).

e) zieleń z szaty apostoła z prawej strony Chrystusa

Zieleń jako barwa, występująca w tej warstwie malarskiej, była bardzo intensywna i „gorąca”. Robiła wrażenie, że użyto w niej zieleni chromowej z dodatkiem bardzo intensywnych barwników organicznych.

W rozmazie stwierdzono występowanie cząsteczek bardzo intensywnej zieleni, żółtych i żółtawo-czerwonych barwników, według wstępnej oceny — żelazowych oraz cząsteczek intensywnie niebieskich, w świetle odbitym prawie czarnych. Cząsteczek białych w tej próbie warstwy malarskiej nie ustalono. Pod wpływem 2n HCl zaobserwowano wydzielanie się H_2S (pozytywny wynik z papierkiem ołowiawym), co sugerowało obecność ultramaryny, żółcieni kadmowej i litoponu. Pod wpływem 2n HCl niebieskie cząsteczki barwnika nie odbarwiały się, co eliminowało możliwość występowania ultramaryny.

Perła boraksowa nie wykazała żadnego zabarwienia, co wykluczało obecność żółcieni chromianowych, zieleni chromowej i szmaragdowej oraz błękitu kobaltowego. Na skutek działania 2n NaOH niebieskie cząsteczki wyraźnie odbarwiały się przechodząc w zabarwienie żółtawe — $Fe(OH)_3$. Na skutek badań wstępnych ustalono, że w próbce zielonej warstwy malarskiej występować mogą następujące barwniki:

1. Biel barytowa — $BaSO_4$.
2. Litopon — $BaSO_4 + ZnS$
(obydwa barwniki związane z zielonym lakiem).
3. Żółty barwnik żelazowy — $Fe(OH)_3$.
4. Błękit pruski — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.
5. Żółcień kadmowa — CdS .

Szczegółowa analiza chromatograficzna, wkonana na zasadach podobnych jak poprzednie oraz w analogicznym zakresie, nie wykazała obecności żółcieni kadmowej — CdS . Na chromatogramach rozwiniętych i wywołanych analogicznie jak poprzednio (badania czerwonej warstwy malarskiej) stwierdzono występowanie następujących kationów:

1. Fe^{3+} , który wiązać można z występowaniem ugru i błękitu pruskiego.
2. Ba^{2+} , który wiązać można z występowaniem bieli barytowej i litoponu.
3. Zn^{2+} , który wiązać można tylko z litoponem.

Analiza spektrograficzna, wykonana jako kontrola naszych badań, w pełni je potwierdza.

Znaleziono następujące pierwiastki: Ba i Zn (dużo), Fe (dość dużo), Mg, Ca (w mniejszej ilości) oraz w śladowych ilościach Si, Mn i Al. Nie stwierdzono celestynu — $SrSO_4$, co wyklucza możliwość występowania minerału barytu (szpatu ciężkiego) jako barwnika. Ogólnie więc można stwierdzić, że w skład zielonej warstwy malarskiej wchodzi następujące barwniki:

1. Ugier — $Fe(OH)_3$.
2. Zielony lak — (w tym $BaSO_4 + ZnS$).
3. Błękit pruski — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

f) błękit z partii nieba

Próbkę warstwy malarskiej pobrano z intensywnej partii błękitu nieba. Pod mikroskopem widoczne były dwa błękity.

Badania wstępne, przeprowadzone na podobnej zasadzie jak poprzednio, wykluczały występowanie ultramaryny i błękitu kobaltowego — $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Błękit występujący w tej warstwie pod wpływem $2n \text{ NaOH}$ wyraźnie zmienia barwę, przechodząc w żółty $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Po spaleniu próbki uzyskuje się czerwono-brunatny Fe_2O_3 . Rozmaz wykonany ze spalanej próbki wykazał obecność białych i brunatnych cząsteczek (brunatu pruskiego).

Nie stwierdzono natomiast niebieskich cząsteczek z niebieskiego laku, bowiem uległy one spaleniu.

Pod wpływem $2n \text{ HCl}$ stwierdzono wydzielanie się H_2S (pozytywna próba z papierkiem ołowiowym). Wskazywało to na występowanie tylko litoponu, ponieważ ultramarynę wykluczono wcześniej, a to z tego względu, że niebieski barwnik nie uległ odbarwieniu.

Do analizy chromatograficznej pobrano 3 próbki błękitu z tej samej partii nieba, które do analizy przygotowano w następujący sposób:

1. Pierwszą próbkę rozpuszczono na gorąco w $2n \text{ HCl}$ i przeznaczono do identyfikacji Zn^{2+} .

2. Drugą próbkę, po jej wyprażeniu, rozpuszczono również w $2n \text{ HCl}$ na gorąco i przeznaczono do identyfikacji Fe^{3+} . W czasie prażenia błękit pruski przeszedł w brunat pruski — Fe_2O_3 , barwnik, który w dużym stopniu rozpuszcza się na gorąco w $2n \text{ HCl}$.

3. Trzecią próbkę stopiono z sodą, stop rozpuszczono w $2n \text{ HCl}$ i uzyskany roztwór przeznaczono do identyfikacji Ba^{2+} .

Pierwsze dwa roztwory naniesiono na paski oddzielnego arkusza. Obok na dwóch paskach naniesiono wzorcowe roztwory soli kationów Zn^{2+} i Fe^{3+} . Cały czteropaskowy arkusz rozwinięto w układzie n-butanol nasycony $3n \text{ HCl}$. Suche chromatogramy wywołano w następujący sposób:

- a) paski z kationami Zn^{2+} — metodą żelazocyjankową,
- b) paski z kationami Fe^{3+} — roztworem żelazocyjanku potasu.

W obydwóch przypadkach uzyskano wyniki pozytywne, a mianowicie odpowiednie zabarwienie plam:

1. Niebieskie dla Fe^{3+} o $R_f = 0,21$.
2. Czerwono-brązową dla Zn^{2+} o $R_f = 0,84$.

Paski z kationami Ba^{2+} rozwinięto w układzie metanol + woda + $2n \text{ HCl}$ (80:10:10) w ciągu 24 godzin i następnie wywołano je rodizonianem sodu. W wyniku reakcji uzyskano na chromatogramach różowo-czerwone plamy rodizonianu barowego o wartościach $R_f = 0,15$.

Reasumując uzyskane wyniki można ostatecznie stwierdzić, że w skład niebieskiej warstwy malarskiej wchodzi następujące barwniki:

1. niebieski lak (w tym $\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$),
2. błękit pruski — $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Nie stwierdzono w tej warstwie bieli ołowianej, która w innych partiach błękitu nieba mogła być użyta do rozjaśnienia. Ale nie wykluczone jest również i to, że w miejsce bieli ołowianej mogła być użyta biel cynkowa — ZnO , której, z uwagi na obecność litoponu, identyfikować się nie da.

Ponieważ wszystkie laki opóźniają wysychanie oleju, bardziej racjonalne w sensie malarskim byłoby użycie bieli ołowianej, a nie cynkowej. Dodatkowa wykonana analiza spektrograficzna, jako element kontrolny w badaniach tych próbek, potwierdziła w pełni analizę chromatograficzną. W wyniku tej analizy stwierdzono występowanie następujących pierwiastków: Ba i Zn (najwięcej), Fe (dość dużo); w niewielkich ilościach występują takie pierwiastki jak Mg i Ca, natomiast w śladowych ilościach występują Mn, Si, Pb, Cr i Al.

OBRAZ Z PIERWSZEJ POŁOWY XX W. SYGNOWANY PRZEZ Z. TETMAJERÓWNE

Do badań pobrano próbkę warstwy malarskiej o zabarwieniu fioletowo-szarawym, z lekkim odcieniem zielonkawym.

Wstępne obserwacje mikroskopowe rozmazu warstwy malarskiej wykazały obecność dużej ilości cząsteczek barwnika o zabarwieniu niebieskoszarawym, następnie cząsteczki bieli i dwie czerwienie — jasną i ciemną. Żółtych i zielonych cząsteczek nie stwierdzono. Badania wstępne wykluczyły możliwość występowania błękitu kobaltowego (perła boraksowa w płomieniu utleniającym i redukującym — negatywna)⁹⁸ oraz ultramaryny. Pod wpływem Na_2S wszystkie białe cząsteczki barwnika zabarwiły się na brunatnoczarny kolor, co w pewnym sensie wykluczało obecność bieli cynkowej. Działając na próbkę warstwy malarskiej 2n HCl stwierdzono zapach H_2S (pozytywna próba z papierkiem ołowiowym). Świadczyć to mogło o występowaniu siarczków kadmowych, a ściślej mówiąc czerwieni kadmowej. Pod wpływem 2n NaOH barwnik wyraźnie niebieszczał i rozpuszczał się, co wskazywało na barwnik miedziowy (obserwacje mikroskopowe). Do analizy chromatograficznej przygotowano dwie próbki. Jedną z nich rozpuszczono w wodzie królewskiej, po czym odparowano do sucha i pozostałość rozpuszczono w 2n HCl. Roztwór ten, przygotowany do identyfikacji kationów Hg^{2+} (cynober), naniesiono na jednym pasku bibuły. Następną próbkę rozpuszczono na gorąco w 2n HNO_3 . Roztwór zawierający kationy: Cu^{2+} , Cd^{2+} i Pb^{2+} naniesiono w odpowiedniej ilości na dwóch paskach bibuły chromatograficznej. Obok, na następnych paskach, naniesiono roztwory wzorcowe soli wyżej wymienionych kationów.

Wszystkie chromatogramy rozwinięto w układzie n-butanol nasycony 3n HCl. Wysuszone paski wywołano w następujący sposób:

1. Pierwszy pasek spryskano roztworem żelazocyjanku potasowego.

W miejscu występowania kationu Cu^{2+} pojawiła się czerwono-brunatna plama. (Nadmiar odczynnika wymyto wodą bieżącą.)

$\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — o $R_f = 0,10$.

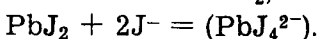
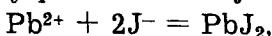
2. Drugi pasek spryskano roztworem siarczku sodowego. W wyniku reakcji na chromatogramie pojawiły się następujące plamy:

a) brunatnoczarna plama PbS , o $R_f = 0,08$ (kation Pb^{2+}),

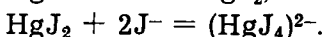
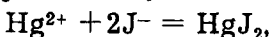
b) żółta plama CdS , o $R_f = 0,84$ (kation Cd^{2+}),

c) czarna plama HgS , o $R_f = 0,95$ (kation Hg^{2+}).

3. Trzeci pasek spryskano roztworem jodku potasowego KJ. Przy zastosowaniu tego odczynnika należy bardzo zwracać uwagę, aby chromatogramu nie spryskiwać zbyt obficie, bowiem przy jego nadmiarze żółty produkt reakcji PbJ_2 rozpuszcza się:



To samo dotyczy również jodku rtęciowego — HgJ_2 , który również rozpuszcza się w nadmiarze odczynnika ⁹⁹:



R_f wyżej wymienionych kationów po wywołaniu chromatogramu jodkiem potasowym wynosiły: dla Pb^{2+} — 0,08, a dla Hg^{2+} — 0,93. Plama jodku ołowianego — PbJ_2 zabarwiona była na kolor żółty, natomiast jodku rtęciowego — HgJ_2 na kolor jaskrawoczerwony.

Na podstawie przeprowadzonych badań chromatograficznych można było z dużym prawdopodobieństwem stwierdzić, że w skład badanej warstwy malarskiej wchodzi następujące barwniki:

1. Biel ołowiana — $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$.

2. Cynober — HgS .

3. Czerwień kadmowa — $\text{CdS} + \text{CdSe}$.

4. Błękit o odcieniu szarawym — prawdopodobnie błękit bremeński — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ¹⁰⁰.

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

W ramach przeprowadzonych badań określono najpierw przydatność 10 układów rozpuszczalników do chromatografowania kationów. Układy te wytypowano na podstawie literatury przedmiotu.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń ustalono, że najlepszymi układami rozpuszczalników, w których można uzyskać optymalne podziały kationów, są:

1. n-butanol nasycony 3n HCl.

2. Metanol + woda + 2n HCl (80:10:10).

3. Lodowaty CH_3COOH + metanol (75:25).

4. Lodowaty CH_3COOH + pirydyna + HCl ($d = 1,19$) (80:6:20).

Pozostałe układy rozpuszczalników, przy zastosowaniu odpowiednich odczynników wybiórczych i metod wywoływania chromatogramów, z wyjątkiem układu przedostatniego, mogą być również stosowane.

Układem, który nie spełnił oczekiwanych nadziei i który w badaniach barwników malarskich nie może być stosowany, jest n-butanol + aceton + amoniak ($d = 0,91$) (40:30:30). Wadą tego układu jest zbyt szybka migracja, jego brunatnienie, dobrze już zauważalne po 24 godzinach, oraz bardzo słaba migracja i niezadowalający podział kationów.

Na 15 chromatografowanych kationów 14 wykazuje wartości R_f w granicach od 0,00 do 0,08. Jedynie kation Hg^{2+} migruje w tym układzie dość wysoko, a jego wartość R_f wynosi 0,50.

Do rozdzielenia kationów Ba^{2+} i Sr^{2+} najbardziej przydatny jest układ rozpuszczalników metanol + woda + 2n HCl (80:10:10). Wartość R_f dla tych kationów wynosi: Ba^{2+} — 0,16 i Sr^{2+} — 0,33. Jest to najlepszy układ wśród przebadanych, nadający się szczególnie do identyfikacji dwóch żółcieni chromianowych — $BaCrO_4$ i $SrCrO_4$, trudnych do zidentyfikowania innymi metodami analitycznymi.

W układzie n-butanol nasycony 3 n HCl dobrze rozdzielają się kationy Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} . W ten sposób można bez specjalnych kłopotów zidentyfikować i odróżnić od siebie wszystkie barwniki miedziowe, żelazowe, kadmowe, cynkowe, rtęciowe. W układzie rozpuszczalników metanol + woda + 2n HCl (80:10:10), stosując odpowiednie odczynniki wywołujące, można na chromatogramach ujawnić kationy: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Sb^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} i Zn^{2+} . W ten sposób zidentyfikować można barwniki barytowe — biel i żółcień barytową, żółcień strontową, czerwień antymonową (cynober antymonowy — Sb_2S_3 i biel antymonowa — Sb_2O_3), barwniki kobaltowe, żelazowe, rtęciowe i cynkowe.

W układzie lodowaty kwas octowy + metanol (75:25), podobnie jak wyżej, stosując odpowiednie odczynniki i metody wywoływania można zidentyfikować następujące kationy: Pb^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} , Hg^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} i Fe^{3+} . Układ ten nadaje się szczególnie do rozdzielania kationów Ba^{2+} i Sr^{2+} . Przy użyciu tego układu rozpuszczalników można zatem zidentyfikować barwniki ołowiowe, dwie żółcienie chromianowe: barytową i strontową, barwniki miedziowe, rtęciowe, antymonowe (cynober antymonowy — Sb_2S_3 i biel antymonową — Sb_2O_3), barwniki zawierające cynę oraz barwniki żelazowe.

W układzie, w skład którego wchodzi lodowaty kwas octowy + pirydyna + HCl ($d = 1,19$) (80:6:20) udaje się dobrze rozdzielić między sobą następujące kationy: Sr^{2+} , Al^{3+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} i Fe^{3+} , można więc w ten sposób, podobnie jak w poprzednich układach rozpuszczalników, zidentyfikować dwa barwniki chromianowe — żółcień barytową — $BaCrO_4$ i żółcień strontową — $SrCrO_4$. Poza nimi można również zidentyfikować barwniki zawierające glin, barwniki ołowiowe, rtęciowe,

cynkowe, kadmowe i żelazowe, a więc w sumie większość znanych nam barwników.

Optymalnych układów rozpuszczalników, w których można byłoby uzyskać idealny podział kilkunastu kationów (15—18), nie stwierdzono zarówno w literaturze przedmiotu, jak i w badaniach własnych. Być może lepsze wyniki można byłoby uzyskać w chromatografii dwukierunkowej, ale to zagadnienie wymagałoby oddzielnego opracowania.

Bardzo istotnym elementem w chromatograficznej identyfikacji kationów, a zatem również barwników malarskich, jest dobór właściwych odczynników i metod wywoływania chromatogramów, szczególnie przy identyfikacji kationów o bliskich współczynnikach R_f .

Za najbardziej przydatne odczynniki należy uznać te, które z racji swojego organicznego powinowactwa do niektórych tylko kationów należy uznać za specyficzne lub inaczej wybiórcze; tych ostatnich jest niestety mało. Z przebadanych odczynników do grupy najbardziej wybiórczych należą w kolejności:

1. Azotyno-kobaltan sodowo-ołowiawy — $\text{NaPb}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, który reaguje tylko z kationem potasowym — K^+ , występującym w aureolinie $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, smalcie $\text{CoO} \cdot n\text{K}_2\text{SiO}_3$ oraz w ziemi zielonej $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Następnym odczynnikiem jest:

2. Rodizonian sodowy, który wchodzi w reakcję przede wszystkim z kationami Ba^{2+} i Sr^{2+} oraz z kationem ołowiawym — Pb^{2+} . Odczynnik ten nadaje się więc do identyfikacji następujących barwników: bieli barytowej, litoponu, żółcieni barytowej, błękitu manganowego (przy jednoczesnej identyfikacji Mn^{2+} po redukcji Mn^{6+} do Mn^{2+}) — $\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaSO}_4$, zieleni manganowej BaMnO_4 (tok postępowania analogiczny jak przy błękitie manganowym), zieleni permanentnej $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{BaSO}_4$.

Selektywność pozostałych odczynników jest następująca:

1. Tiomocznik reaguje z kationami Co^{2+} i Bi^{3+} . W stosunku do kationów Sn^{2+} i Sn^{4+} jest odczynnikiem mało czułym.

2. Aluminon + NH_3 jest odczynnikiem bardziej selektywnym od alizaryny S. Za pomocą aluminonu można zidentyfikować kationy: Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} (alizaryna S + NH_3 — 10 kationów), występujące w barwnikach żelazowych, cynkowych, kobaltowych, miedziowych. Kation glinowy występuje również w barwnikach organicznych jako substrat, następnie w ultramarynie, w błękitie kobaltowym, w niebieskim tlenku chromowym — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ i w zieleni turkusowej — $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

3. Kwas rubeanowodorowy jest specyficznym odczynnikiem przede wszystkim do wykrywania kationów Co^{2+} i Cu^{2+} . Reakcja z kationami Fe^{3+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} jest mniej typowa, stąd też odczynnik ten powinno się stosować przede wszystkim do kationów Co^{2+} i Cu^{2+} , występujących w barwnikach kobaltowych i miedziowych,

4. Jodek potasowy reaguje z sześcioma kationami, a mianowicie z: Fe^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} i Sb^{3+} , z tym, że najbardziej przydatny jest do wykrywania czterech pierwszych kationów. Wywoływanie wymaga jednak pewnej ostrożności, ponieważ wytrącone jodki rozpuszczają się pod wpływem nadmiaru odczynnika.

5. Aluminon + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — ten sposób wywoływania służy do ujawnienia na chromatogramie kationów Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} . Wynik reakcji z kationem Cd^{2+} jest niepewny, stąd też nie powinno się go uwzględniać w analizie chromatograficznej.

6. Chromian sodowy — Na_2CrO_4 służy przede wszystkim do wywoływania następujących kationów: Ba^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} i Bi^{3+} . Reakcja z kationem Sb^{3+} jest mniej czuła i mało charakterystyczna. Odczynnik ten można więc stosować do identyfikacji wyżej wymienionych kationów w barwnikach barowych, żelazowych, rtęciowych, ołowiwych, miedziowych i do identyfikacji bieli bizmutowej.

7. Benzydyna, będąca dobrym odczynnikiem do wykrywania kationu Au^{3+} , nie nadaje się do identyfikacji innych kationów. Daje ona produkty reakcji mało charakterystyczne i w sumie niepewne, dlatego też w analizie chromatograficznej kationów, a zatem i barwników malarskich, nie powinna być stosowana.

8. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3$ ¹⁰¹ — to podwójne wywoływanie chromatogramów, zaproponowane przez A. Lewandowskiego¹⁰², zwane przez autora „metodą żelazocyjankową”, pozwala na wykrycie dziewięciu kationów, a mianowicie: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} . Nie uzyskano natomiast pozytywnego wyniku w przypadku kationu Bi^{3+} , mimo że w analizie chromatograficznej tworzy on z żelazocyjankiem potasowym biało-żółty $\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{Cn})_6]$. Ze względu na mało zróżnicowane produkty barwne, uzyskane na chromatogramach w wyniku ich wywoływania metodą żelazocyjankową, należy uznać, że metoda jest mało specyficzna i niezbyt selektywna. Nadaje się tylko do wywoływania mieszaniny kationów o wyraźnie zróżnicowanych wartościach R_f (np. Cu^{2+} — 0,10, Fe^{3+} — 0,20), Cd^{2+} — 0,85 i Hg^{2+} — 0,94 w układzie n-butanol nasycony 3n HCl).

9. NH_3 + alizaryna reaguje z dziesięcioma z przebadanych piętnastu kationów. Jest uznana za odczynnik specyficzny do identyfikacji kationu Al^{3+} . Z pozostałymi kationami: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} daje produkty barwne wyraźnie odbiegające barwą od alizarynianu glinu. Jedynie tylko alizarynian bizmutowy podobny jest swoją barwą do alizarynianu glinu. Obydwa alizaryniany posiadają barwę różowo-czerwoną.

10. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{CuSO}_4$ — również i to podwójne wywołanie chromatogramów, zaproponowane przez A. Lewandowskiego¹⁰³, zwane także „metodą żelazocyjankową”, umożliwia wykrycie na chromatogramie dziesięciu następujących kationów: Fe^{3+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ,

Cd^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} . O ile w poprzedniej metodzie żelazocyjankowej ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{FeCl}_3$) nie udało się uchwycić barwnych produktów reakcji z kationem Bi^{3+} , o tyle w tym przypadku uzyskano płamę jasnobrązową, co prawda niezbyt intensywną, ale dobrze widoczną w świetle białym. Metoda, podobnie jak poprzednia, jest mało selektywna i nadaje się do identyfikacji kationów w mieszaninach, charakteryzujących się dużymi różnicami w wartościach R_f .

11. Na_2S — siarczek sodowy jest typowym odczynnikiem grupowym, daje on bowiem z dziesięcioma kationami z piętnastu przebadanych barwne siarczki, najczęściej czarne. Nadaje się on więc do identyfikacji kationów w mieszaninach tylko wtedy, gdy kationy w odpowiednim układzie rozpuszczalników różnią się między sobą wartościami R_f .

12. 8-oksychinolina + NH_3 jest odczynnikiem grupowym, bowiem z jedenastoma kationami z piętnastu przebadanych daje barwne produkty reakcji, zabarwione najczęściej na kolor żółty. Jedynie z Sb^{3+} odczynnik ten nie daje barwnych plam, widocznych w świetle białym. W promieniach U.V. kation Sb^{3+} daje z tym odczynnikiem ciemną płamę bez wyraźnej fluorescencji. Niektóre kationy dają z tym odczynnikiem żółtawą lub żółto-zielonkawą fluorescencję w promieniach U.V. (Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} i Sn^{4+}). Inne kationy, mimo że w świetle białym dają z tym odczynnikiem żółtawe plamy, w promieniach U.V. nie wykazują takiej fluorescencji, jak wyżej wspomniane. Należą do nich: Co^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} i Bi^{3+} .

Żadnych barwnych produktów reakcji z tym odczynnikiem nie dają kationy: K^+ , Ba^{2+} i Sr^{2+} . Jak wynika z powyższego opisu badań, odczynnik ten, z uwagi na specyficzną żółto-zielonkawą fluorescencję w promieniach U.V., nadaje się szczególnie do identyfikacji kationów: Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} i Sn^{4+} . Aby zidentyfikować je na jednym chromatogramie, musi on być rozwinięty w odpowiednim układzie rozpuszczalników, w którym ich wartości R_f będą wyraźnie zróżnicowane.

13. Alizaryna S + $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$ wydaje się być w sumie metodą bardziej czułą niż poprzedni sposób wywoływania kationów przy użyciu NH_3 (przeprowadzenie kationów w wodorotlenki) i właściwego odczynnika — alizaryny S. W tym przypadku, w postaci alizarynianów, ujawniono dodatkowo na chromatogramie Pb^{2+} i Cd^{2+} , które w poprzednim wywoływaniu alizaryną, po przeprowadzeniu kationów w wodorotlenki, nie zostały na chromatogramach zidentyfikowane.

Druga metoda wywoływania alizaryną S z zastosowaniem opryskiwania węglanem amonu i kwasem octowym pozwoliła zidentyfikować na chromatogramach dwanaście kationów spośród piętnastu przebadanych. Ten sposób wywoływania może być zastosowany na jednym chromatogramie tylko wtedy, gdy kationy występujące w mieszaninie wykazują dobry rozdział i zdecydowane różnice w wartościach R_f .

14. Dwufenylokarbazyd + NH_3 pozwala wykryć 12 kationów. Nie

reagują z nim tylko kationy: K^+ , Ba^{2+} i Sr^{2+} . Pozostałe kationy dają barwne produkty reakcji od jasnoróżowej (Bi^{3+}), poprzez różowofioletową (Al^{3+}) i różowofioletową (Pb^{2+}), fioletową (Zn^{2+}) aż do brązowofioletowej (Cu^{2+}).

Jest to typowy odczynnik grupowy, który może być zastosowany do identyfikacji mieszaniny kationów na jednym chromatogramie jedynie w tym przypadku, gdy ich wartość R_f jest wyraźnie zróżnicowana.

Z grupy anionów wybrano do analizy następujące:

- a) anion fosforanowy — PO_4^{3-} ,
- b) anion arsenianowy — AsO_4^{3-} ,
- c) anion chromianowy — CrO_4^{2-} ,
- d) anion azotowy — NO_2^- .

Najpierw wykonano analizę chromatograficzną anionów występujących w odpowiednio dobranych roztworach soli. Wszystkie wymienione aniony rozwijano w tych samych układach rozpuszczalników, jakie zastosowano do chromatografowania kationów. Dla anionów PO_4^{3-} okazały się przydatne tylko dwa układy rozpuszczalników, a mianowicie n-butanol nasycony 3n HCl, w którym wartości R_f dla tych obydwóch anionów wynosiły kolejno: 0,74 i 0,89. Drugim układem rozpuszczalników, w którym uzyskano dobry rozdział wyżej wymienionych anionów, okazała się mieszanina złożona z lodowatego CH_3COOH , pirydyny i stężonego kwasu solnego ($d = 1,19$) w proporcjach objętościowych 80:6:20. Wartości R_f , jakie uzyskano w tym układzie dla obydwóch tych anionów, były następujące: PO_4^{3-} — 0,90 i AsO_4^{3-} — 0,77. W jednym i drugim układzie rozpuszczalników uzyskano więc w sumie dobry rozdział tych anionów i wyraźne zróżnicowanie wartości R_f .

Dla anionów CrO_4^{2-} i NO_2^- nie znaleziono odpowiednich układów rozpuszczalników wśród tych, które użyto do rozwijania kationów. Po różnych próbach dla każdego z tych anionów użyto oddzielnych układów rozpuszczalników, a mianowicie:

- a) dla anionu CrO_4^{2-} — n-butanol nasycony 20% kwasem octowym (wartość $R_f = 0,11$),
- b) dla anionu NO_2^- — n-butanol + pirydyna + amoniak ($d = 0,91$) w proporcjach objętościowych 40:20:40 (wartość $R_f = 0,25$).

Do wywołania poszczególnych anionów zastosowano:

- a) molibdenian amonu — $(NH_4)_2MoO_4$ do wywołania PO_4^{3-} i AsO_4^{3-} ,
- b) azotan srebra — $AgNO_3$ do wywołania anionu chromianowego CrO_4^{2-} ,
- c) zakwaszony roztwór jodku potasowego — KJ do wywoływania anionu azotowego — NO_2^- ¹⁰⁴.

We wszystkich przypadkach uzyskano wyniki godne polecenia w chromatograficznej analizie barwników malarskich.

Zanim przystąpiono do sprawdzenia metody bibułowej chromatografii rozdzielczej w badaniach wzorcowych mieszanin barwników malarskich, oraz próbek z zabytkowych obiektów, dokonano na podstawie doświadczeń własnych i danych z literatury podziału najbardziej znanych barwników malarskich według ich rozpuszczalności w odpowiednich kwasach lub stapiania ich z różnymi topnikami na 9 grup. Założono, że przygotowanie barwników malarskich do chromatografowania w postaci roztworów ma w całym procesie analitycznym bardzo istotne znaczenie.

W następnej kolejności wykonano analizę pojedynczych barwników i ich mieszanin stosując przy tym najpierw badania wstępne, a dopiero po tym właściwą analizę chromatograficzną. Pokazano również sposób przygotowania barwników do analizy w postaci roztworów poprzez rozpuszczenie ich w różnych kwasach, bądź też stapianie ich z odpowiednimi topnikami.

W badaniach tych wykonano dodatkowo analizę bieli tytanowej i umbry palonej, zawierającej obok tlenku żelazowego również dwutlenek manganu — MnO_2 . Ponieważ kationów Ti^{4+} i Mn^{2+} nie badano razem z innymi kationami, postanowiono w tej części pracy pokazać sposób przygotowania tych barwników do analizy (przygotowanie roztworów), dobór układów rozpuszczalników oraz sposób ich wywoływania na chromatogramach. We wszystkich przypadkach uzyskano pozytywne wyniki i ustalono, że obydwa te kationy można z powodzeniem identyfikować metodą bibułowej chromatografii rozdzielczej.

W następnej kolejności wykonano badania próbek warstw malarskich pochodzących z zabytkowych obiektów i zawartych w nich mieszanin barwników. W trakcie tych badań wykazano niezbicie potrzebę stosowania badań wstępnych, które odpowiednio ukierunkowane pozwalają w sensie analitycznym na najbardziej trafne ustalenie właściwego sposobu rozpuszczania warstw malarskich, doboru układu rozpuszczalników do rozwijania chromatogramów oraz metod ich wywoływania. Ustalono, że badania te powinny się rozpocząć od obserwacji mikroskopowych rozmazów warstw malarskich w celu ustalenia według barwy rodzaju barwników malarskich. W następnej kolejności stosowano próby rozpuszczania w kwasach, określano zachowanie się barwników pod wpływem Na_2S , ustalono barwienie płomienia i perły boraksowej, wydzielanie się H_2S pod wpływem kwasów. Wykonano również próby spalania warstw malarskich w celu ustalenia ewentualnego występowania barwników organicznych oraz zmian, jakie zachodzą mogą w tych warunkach w niektórych barwnikach nieorganicznych. Uznano, że wyżej wymienione zadania mają bardzo istotne znaczenie dla dalszych badań chromatograficznych. W kilku próbkach obrazu „Wniebowstąpienie” znaleziono barwniki organiczne zawierające $BaSO_4$ (biel permanentna) i litopon $BaSO_4 + ZnS$. Jest to ewenement w naszych dotychczasowych badaniach barwników pochodzących z zabytkowych obrazów XIX w., ewenement,

który pozwoli nam zwrócić większą niż dotychczas uwagę na specyfikę warstw malarskich z tego okresu i charakterystyczne barwniki organiczne pochodzenia syntetycznego, jakie w tych obrazach z końca XIX w. mogą występować.

WNIOSKI KOŃCOWE

Badania wykonane w ramach niniejszej pracy wykazały, że stosując odpowiedni tok postępowania można poprzez analizę chromatograficzną uzyskać wyniki prawidłowe i w pełni adekwatne do składu barwników występujących w określonych warstwach malarskich. Na maksymalny obiektywizm wyników badań składa się wiele elementów i rygorów, które powinny być przez analityka bezwzględnie przestrzegane.

Na początku należy wspomnieć o sprawie ogólnej, a mianowicie o właściwym i trafnym datowaniu zabytkowego obiektu malarskiego i jego proveniencji, ponieważ analityk powinien dokładnie wiedzieć, z jakim obiektem ma do czynienia. Z tym bowiem łączy się zakres badań barwników występujących w określonym okresie historycznym. Od badacza powinno się wymagać znawstwa barwników malarskich zarówno dawnych, jak i współczesnych i to w szerokim zakresie, obejmującym nie tylko datowanie barwników, ale również i znawstwo ich wszelkich właściwości. Słowem — w zakresie materiałoznawstwa barwników malarskich analityk musi być dobrym znawcą.

W obrębie samej metodyki badań nasuwa się wiele istotnych wniosków. Bardzo ważna jest między innymi umiejętność pobrania próbki do badań. Jeśli pobiera się je np. ze sztalugowych obrazów olejnych, należy w pierwszym rzędzie z miejsca pobrania próbki usunąć dokładnie werniks i w pełni odsłonić warstwę malarską. Pobierając próbkę należy również zwrócić uwagę, aby wraz z nią nie wziąć do badań warstwy zaprawy, ponieważ wypełniacze w niej występujące mogą zaciemnić w dużym stopniu obraz wyników badań samej warstwy malarskiej. Pobrane próbki powinny być nie tylko zarejestrowane na zdjęciu, ale również dokładnie opisane i scharakteryzowane makroskopowo (faktura, barwa itp.). Dopiero po tym część z nich można przeznaczyć do wykonania rozmazu i oględzin mikroskopowych. Pod mikroskopem powinno się wyraźnie ustalić skład mieszaniny pod względem barwnym. Na tej podstawie można następnie wykonać cały szereg prób wstępnych mających na celu właściwe ukierunkowanie szczegółowych badań chromatograficznych. Od tych ustaleń uzależniony będzie sposób przeprowadzenia próbki w stan rozpuszczalny, wybór odpowiedniego układu rozpuszczalników do chromatografowania i dopasowania takiego odczynnika i metody wywoływania, które pozwolą w sposób jak najbardziej obiektywny ustalić rodzaj barwników, występujących w badanych warstwach malarskich.

Szczegółową analizę kationów i anionów należy wykonywać zawsze w towarzystwie związków wzorcowych, naniesionych na sąsiednie paski w odpowiednich ilościach mikrogramowych i zawierających składniki, występujące w badanych próbkach. Ten sposób postępowania jest w praktyce analitycznej niezbędny, ponieważ w zależności od wielu czynników wartości R_f mogą ulegać wahaniom, stąd też na chromatogramach wywołanych przy użyciu mało selektywnych odczynników bezbłędne ustalenie rodzaju kationu może okazać się trudne. W obecności soli wzorcowej lokalizacja plamy poszukiwanego kationu jest znacznie łatwiejsza.

Niewątpliwie trudnym zadaniem jest również właściwa i bezbłędna interpretacja wywołanych chromatogramów zarówno z kationami, jak i anionami. Wyciągnięcie ostatecznych wniosków uzależnione jest przede wszystkim od zasobu wiedzy z zakresu technologii i technik malarskich, jaką dysponuje badacz.

Interpretacja chromatogramów z próbkami barwników pobranych z obrazów XIX i XX-wiecznych będzie zawsze znacznie trudniejsza niż chromatogramów z próbkami warstw malarskich pochodzących z XVI—XVIII w. Wieloletnie nasze doświadczenia wykazują, że bibułowa chromatografia rozdzielcza jest jedną z metod, którą łącznie z innymi można z powodzeniem stosować do identyfikacji barwników malarskich. I w takim właśnie rozumieniu należy ją traktować, nigdy zaś jako jedyną i wyłączną w trudnych badaniach barwników malarskich i tych dobrze znanych i tych, które kiedyś stosowano, a o których milczą dawne źródła pisane. Mamy tu na myśli przebogate możliwości wykorzystania przez dawnych malarzy różnych barwnych minerałów w ich dziełach malarskich. Od czasu do czasu badacze informują nas jeszcze — co prawda sporadycznie — o wykrytych w obiektach barwnikach malarskich, o których istnieniu nie mieliśmy dotychczas pojęcia.

Identyfikacja barwników malarskich nie jest tak prosta i łatwa, jak się na pozór wydaje. Jest to problem bardzo złożony, dlatego też bibułową chromatografię rozdzielczą należy traktować jako jeszcze jedną metodę uzupełniającą i potrzebną w kompleksowym całokształcie badań, tak samo potrzebną, jak wszelkie analizy mikrochemiczne, instrumentalne itp. Im bardziej kompleksowy charakter będą miały badania analityczne, tym wyniki tych badań będą bardziej obiektywne i wiarygodne, będą bliskie prawdy naukowej, a przecież o tę prawdę naukową tak bardzo nam zawsze chodzi.

BIBLIOGRAFIA

1. Belenkij E. F., Riskin I. W., *Chimia i technologia pigmentow*, Leningrad 1960.
2. Błok N., *Jakościowa analiza chemiczna*, PWN, Warszawa 1955.

3. Bolewski A., *Mineralogia szczegółowa*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1955.
4. Brochwicz Z., *Zastosowanie bibułowej chromatografii rozdzielczej do badań zabytkowych dzieł sztuki*, Materiały Zachodniopomorskie, t. XI, Szczecin 1965.
5. Brochwicz Z., Mirowska E., *Zastosowanie bibułowej chromatografii rozdzielczej do identyfikacji folii pozłotniczych w zabytkowych obiektach polichromowanych*, Materiały Zachodniopomorskie, t. XX, Szczecin 1974.
6. Cramer F., *Papierchromatographie*, wyd. 4, Verlag Chemie, Weinheim 1959.
7. Doerner M., *Malmaterial und seine Verwendung im Bilde*, Stuttgart 1965.
8. Görlich Z., *Metody chromatograficzne w analizie minerałów*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1957.
9. Gusiew W. N., Rerberg F. I., Tiutiunnik W. W., *Živopisnye kraski i ich proizvodstvo*, Moskva 1936.
10. Hais I. K., Macek K., *Handbuch der Papierchromatographie*, VEB, Gustav Fischer Verlag, Jena 1958.
11. Hopliński J., *Farby i spoiwa malarskie*, Wrocław—Kraków 1959.
12. Kiplik D. I., *Technika živopisi*, Moskva—Leningrad 1950.
13. Lederer E., Lederer M., *Chromatography*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam—London—New York—Princeton 1957.
14. Lewandowski A., *Dwa ogólne sposoby zabarwiania plam kationów na chromatogramach bibułowych*, *Chemia analityczna* 4, 1959.
15. Lewandowski A., Tomińska M., *Mikrochromatograficzne oznaczanie ilościowe srebra i miedzi w obiektach zabytkowych*, *Ochrona Zabytków* 1/60/XVI, 1963.
16. Linskens H. F., *Papierchromatographie in der Botanik*, wyd. 2, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1959.
17. Marzenko Z., *Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1959.
18. Masschelein-Kleiner L., Heylen J. B., *Analyse des laques anciennes*, *Studies in Conservation*, vol. 13, 1968.
19. Praca zbiorowa, *Chromatografia*, PWN, Warszawa 1957.
20. Slansky B., *Technika malarstwa*, t. 2 (rozd. II w oprac. K. Macka), Warszawa 1965.
21. Stiepanow B. I., *Podstawy chemii i technologii barwników organicznych*, WNT, Warszawa 1980.
22. Tananajew N., *Analiza kroplowa*, PWN, Warszawa 1956.
23. Wehlte K., *Werkstoffen und Techniken der Malerei*, Ravensburg 1967.
24. Winner A. W., *Materiały maslanoj živopisi*, Moskva 1950.
25. Wróbel E., *Zastosowanie metody chromatografii cienkwarstwowej do oznaczania pigmentów nieorganicznych*, *Ochrona Zabytków*, 3—4, Warszawa 1981.

Praca niniejsza wykonana została w ramach prac umownych koordynowanych przez koordynatora I stopnia — Politechnikę Krakowską im. T. Kościuszki oraz koordynatora II stopnia — Wydział Konserwacji Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie (Problem resortowy MR. I 6).

PRZYPISY

¹ *Chromatografia*, pod red. J. Opieńskiej-Blauth, A. Waksmundzkiego i M. Kańskiego, PWN, Warszawa 1957, s. 689—693, rozdz. XXV oprac. przez A. Lewandowskiego.

² Tamże, s. 689.

³ Tamże, s. 689.

⁴ Tamże, s. 689.

⁵ Tamże, s. 689.

⁶ Tamże, s. 690.

⁷ Tamże, s. 690.

⁸ N. Tananajew, *Analiza kroplowa*, PWN, Warszawa 1956. Wcześniej, bo w 1939 r., ukazała się tego samego autora książka w języku rosyjskim *Kapelnyj metod*, Moskwa 1939.

⁹ *Chromatografia*, rozdz. XXV oprac. przez A. Lewandowskiego, s. 690.

¹⁰ Tamże, s. 690; M. Lederer jest współautorem książki *Chromatography*, Amsterdam—London—New York—Princeton 1957.

¹¹ *Chromatografia*, s. 690.

¹² Tamże.

¹³ Tamże.

¹⁴ Tamże.

¹⁵ Tamże.

¹⁶ Tamże.

¹⁷ Tamże, s. 691.

¹⁸ Tamże, s. 691 i 726.

¹⁹ Tamże.

²⁰ Tamże, s. 691 i 727.

²¹ Tamże, s. 691 i 726.

²² Tamże, s. 728 i 729.

²³ Tamże.

²⁴ Tamże.

²⁵ Tamże, s. 728.

²⁶ B. Slansky, *Technika malarstwa*, t. 2 (rozdz. II, Badanie i konserwowanie obrazów), Warszawa 1965, s. 92—120.

²⁷ Tamże, s. 105—110.

²⁸ E. Wróbel, *Zastosowanie metody chromatografii cienkowarstwowej do oznaczania pigmentów nieorganicznych*, *Ochrona Zabytków* 3—4, 1981, s. 188—196.

²⁹ Do instrumentalnych metod badawczych stosowanych w badaniach zabytkowych dzieł sztuki przy identyfikacji nieorganicznych barwników malarskich zalicza się: spektrofotometrię (U. V. i I. R.), spektralną analizę emisyjną, rentgenowską analizę dyfrakcyjną, analizę x-fluorescencyjną, neutronową analizę aktywacyjną, wg oprac. pod red. W. Slesińskiego, *Metody badawcze stosowane w identyfikacji i diagnostyce dzieł sztuki*, Zeszyty Naukowe Akademii Sztuk Pięknych w Krakowie, 11, 1980.

³⁰ O stosowaniu instrumentalnych metod badawczych do identyfikacji nieorganicznych barwników wzmiankują m.in.: J. Gettens and E. West Fitzhugh, *Azurite and Blue Verditter*, *Studies in Conservation* 2, vol. 11, May 1966, s. 54—61; J. Plesters, *Ultramarine Blue, Natural and Artificial*, *Studies in Conservation* 2, vol. 11, May 1966, s. 62—91; R. J. Gettens, Kühn and W. T. Chase, *Lead White*, *Studies in Conservation* 4, vol. 12, November 1967, s. 125—139; H. Kühn, *Lead-Tin Yellow*, *Studies in Conservation*, vol. 13, 1968, s. 7—33; B. Mühlethaler and J. Thissen, *Smalt*, *Studies in Conservation*, vol. 14, 1969, s. 47—61; B. Keisch, *On the use of isotope mass spectrometry in identification of artists pigments*, *Studies in Conservation*, vol. 15, 1970, s. 1—11; H. Kühn, *Verdigris and copper resinate*, *Studies in Conservation*, vol. 15, 1970, s. 12—36; R. Giovanoli and B. Mühlethaler, *Investigation*

and G. H. Riley, *Chemical analysis of paint samples using the Weisz ring of discoloured smalt*, Studies in Conservation, vol. 15, 1970, s. 37—44; D. C. Locke *oven technique*, Studies in Conservation, vol. 15, 1970, s. 94—101; R. J. Gettens and R. L. Feller and W. T. Chase, *Vermilion and cinnabar*, Studies in Conservation, vol. 17, 1972, s. 45—69; R. J. Gettens and E. West Fitzhugh, *Malachite and green verditer*, Studies in Conservation, vol. 17, 1972, s. 2—23; R. J. Gettens, E. West Fitzhugh and R. L. Feller, *Calcium carbonate whites*, Studies in Conservation, vol. 19, 1974, s. 157—184; M. K. Talley, J. R. and K. Croen, *Thomas Bardwell and his Practice of Painting*, Studies in Conservation, vol. 20, 1975, s. 103—107; E. L. Richter and H. Härlin, *Scientific examination of the pigments and paint layers of medieval playing cards*, Studies in Conservation, vol. 21, 1976, s. 18—24; S. Profi, L. Weier and S. E. Filippakis, *X-ray analysis of Greek Bronze age pigments from Knossos*, Studies in Conservation, vol. 21, 1976, s. 34—39; S. E. Filippakis, B. Perdikatsis and T. Paradellis, *An analysis of blue pigments from Greek Bronze age*, Studies in Conservation, vol. 21, 1976, s. 143—153; S. Profi, B. Perdikatsis and S. E. Filippakis, *X-ray analysis of Greek Bronze age pigments from Thera (Santorini)*, Studies in Conservation, vol. 22, 1977, s. 107—115; S. E. Filippakis, B. Perdikatsis and K. Assimenos, *X-ray analysis of pigments from Vergina, Greece (second tomb)*, Studies in Conservation, vol. 24, 1979, s. 54—58; H. Kühn, *Möglichkeiten und grenzen der Untersuchung von Gemälden mit Hilfe von naturwissenschaftlichen Methoden*, Maltechnik-Restaur. 3, Juli 1974, s. 149—162.

³¹ Z. Brochwicz i E. Mirowska, *Zastosowanie bibułowej chromatografii rozdzielczej do identyfikacji folii pozłotniczych w zabytkowych obiektach polichromowanych*, Materiały Zachodniopomorskie, t. 20, Szczecin 1974, s. 509—572.

³² L. Masschelein-Kleiner i J. B. Heylen, *Analyse des laques rouges anciennes*, Studies in Conservation, vol. 13, 1968, s. 87—97.

³³ Jako nośnik stosowano acetylocelulozę Mn 30 Ac. Chromatogramy rozwijano w układzie: octan etylu + czterohydrofuran + woda (6:35:47). Identyfikację składników poszczególnych czerwonych laków (koszenila, garancja, lac-dye, czerwień brazylijska i in.) przeprowadzono w promieniach U.V. (fluorescencja).

³⁴ M. Broekman-Bokstijn, J. R. J. Asperen de Boer, E. H. van't Hul-Ehrnreich i C. N. Verduyn-Groen, *The scientific examination of the polychromed sculpture in the Herlin altarpiece*, Studies in Conservation, vol. 15, 1970, s. 370—400.

³⁵ J. H. Hofenk-de Graaff, *A simple method or the identification of Indigo*, Studies in Conservation, vol. 19, 1974, s. 54—55.

³⁶ Jedna kreska podziałki tej mikropipety odpowiada 0,0002 ml roztworu.

³⁷ F. H. Burstall, G. R. Davies, R. P. Linstead i R. A. Wells, *J. Chem. Soc.*, 1950, s. 516 (na podst. E. Lederer i M. Lederer, *Chromatography*, s. 494).

³⁸ W. R. Walker i M. Lederer, *Anal. Chim. Acta*, 1951, s. 195 (na podst. E. Lederer i M. Lederer, *Chromatography*, s. 487).

³⁹ Tamże.

⁴⁰ H. F. Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik*, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg 1959, s. 74, tab. 11.

⁴¹ H. Erlenmayer, H. von Hahn i E. Sorkin, *Helv. Chim. Acta*, 1951, 34, 1419 (na podst. E. Lederer i M. Lederer, *Chromatography*, s. 500).

⁴² F. Cramer, *Papierchromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim 1958, s. 196.

⁴³ Wg A. Lewandowskiego i M. Tomińskiej, *Mikrochromatograficzne oznaczanie ilościowe srebra i miedzi w obiektach zabytkowych*, Ochrona Zabytków 1/60/XVI, 1963, s. 19.

⁴⁴ H. F. Linskens, *Papierchromatographie in der Botanik*, Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1959, s. 74.

⁴⁵ Wg A. Lewandowskiego i T. Tomińskiej, *Mikrochromatograficzne oznaczanie*, s. 19.

⁴⁶ I. M. Hais i K. Macek, *Handbuch der Papierchromatographie*, Jena 1958, s. 703.

⁴⁷ 8-oksychinolina jest białą lub lekko żółtawą substancją krystaliczną, o charakterystycznym zapachu, temperaturze topnienia 74—75°C i temperaturze wrzenia 267°C. Rozpuszcza się w alkoholu etylowym, acetonie, kwasie octowym, chloroformie, benzenie, a także w rozcieńczonych kwasach mineralnych oraz w alkaliach. W wodzie oraz w eterze rozpuszczalność odczynnika jest bardzo mała. Roztwory 8-oksychinoliny w środowisku bezwodnym są bezbarwne. Nawet bardzo małe ilości wody w roztworze 8-oksychinoliny powodują, że odczynnik przybiera żółte zabarwienie. Roztwory odczynnika wykazują znaczną absorpcję promieniowania w ultrafiolecie. 8-oksychinolina należy do najbardziej znanych i rozpowszechnionych odczynników organicznych w nieorganicznej analizie ilościowej. Odczynnik ten reaguje z wieloma kationami, dając trudno rozpuszczalne osady. Związki te mają charakter soli wewnątrzkompleksowych. Skład oksynianów, bez uwzględnienia wody krystalizacyjnej, odpowiada ogólnemu wzorowi: $\text{Me}(\text{C}_8\text{H}_6\text{OH})_n$, w którym n odpowiada wartościowości metalu Me. Większość oksynianów strąca się w postaci osadów zawierających wodę krystalizacyjną. Oksyniany metali dwuwartościowych krystalizują z dwiema cząsteczkami wody. Wśród oksynianów metali trójwartościowych tylko oksynian talu krystalizuje z wodą. Glin wytrąca się bez wody krystalizacyjnej. Większość oksynianów metali rozpuszcza się w chloroformie i niektórych innych rozpuszczalnikach organicznych, nie mieszających się z wodą, wg Z. Marczenki, *Odczynniki organiczne w analizie nieorganicznej*, PWN, Warszawa 1959, s. 299—300.

⁴⁸ Stосуje się amoniak stężony ($d = 0,91$). Czynność tę najlepiej wykonać w dygestorium posiadającym dobry wyciąg. Amoniak należy wlać do kuwety fotograficznej o rozmiarach 24×30 cm. Na kuwecie układa się dwie płytki szklane, na których następnie układa się chromatogram wywołany 8-oksychinoliną. Ażeby opary amoniaku działały równomiernie na cały chromatogram, należy go przesuwac co jakiś czas na szklanych płytkach, tak, aby cała powierzchnia chromatogramu była poddana bezpośredniemu działaniu oparów amoniaku. Czas trwania tego zabiegu, w zależności od długości chromatogramu, wynosi od 10 do 20 minut.

⁴⁹ Alizaryna S posiada jeszcze następujące synonimy: alizarynosulfonian sodowy; 1,2-dwuhydroksyantrachino-3-sulfonian sodowy.

⁵⁰ Czynność tę wykonuje się w analogiczny sposób, jak opisano w przyp. 48.

⁵¹ 100 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ rozpuszcza się w mieszaninie 100 ml stężonego (25%-owego) amoniaku i 500 ml wody, następnie rozcieńcza się wodą do litra, wg N. Błok, *Jakościowa analiza chemiczna*, PWN, Warszawa 1955, s. 599.

⁵² Aluminon ma postać czerwonobrunatnego proszku, rozpuszcza się w wodzie oraz w rozcieńczonych roztworach amoniaku i wodorotlenków alkalicznych, nieco rozpuszcza się w gorącym alkoholu, natomiast w acetonie i w chloroformie jest prawie nierozpuszczalny. Roztwór wodny ma zabarwienie żółto-pomarańczowe. Aluminon jest barwnikiem dającym z szeregiem metali intensywnie zabarwione, przeważnie czerwone, trudno rozpuszczalne laki. Najsilniej są zabarwione związki z glinem, berylem i żelazem. Obecnie uważa się połączenia aluminonu z metalami za normalne związki wewnątrzkompleksowe. Do niedawna sądzono, że aluminon daje raczej związki adsorpcyjne, w których barwnik jest zaadsorbowany przez koloidowe rozproszone wodorotlenki metali, wg Z. Marczenki, *Odczynniki organiczne*, s. 78—79.

⁵³ Czynność tę wykonuje się analogicznie jak w przyp. 48.

⁵⁴ Wg najnowszych badań benzydynie przypisuje się właściwości rakotwórcze.

⁵⁵ Rozpuszcza się w 100 g w 1 litrze wody.

⁵⁶ Metoda podwójnego wywoływania kationów na chromatogramach opracowana została przez A. Lewandowskiego. Praca na ten temat, zatytułowana *Dwa ogólne sposoby zabarwiania plam kationów na chromatogramach bibułowych*, ukazała się w *Chemii Analitycznej* 4, 1959, s. 539—544. Metoda ta zwana jest jeszcze inaczej „metodą żelazocyjankową”.

⁵⁷ Tamże.

⁵⁸ Tamże.

⁵⁹ Kwas rubeanowodorowy jest substancją krystaliczną, posiadającą zabarwienie pomarańczowoczerwone. Ogrzewany powoli — sublimuje. Rozpuszcza się dobrze w acetonie i alkoholu na gorąco. Alkoholowe roztwory kwasu rubeanowodorowego są bardzo trwałe. W wodzie kwas rubeanowodorowy nie rozpuszcza się. Kwasy mineralne rozkładają go już na zimno. Amoniak nie działa na odczynnik, stąd też może być stosowany jako jego rozpuszczalnik, wg Z. Marczenki, *Odczynniki organiczne*, s. 354—355.

⁶⁰ Tamże.

⁶¹ Tamże. Produkt ten jest podstawą kolorymetrycznego oznaczania miedzi.

⁶² Czynność tę należy wykonać w sposób analogiczny do podanego w opisie dotyczącym wywoływania chromatogramów za pomocą alizaryny S i aluminium.

⁶³ Dwufenylokarbazyd jest białą, krystaliczną substancją, przy dłuższym przechowywaniu różowiejącą. Odczynnik ten w wodzie rozpuszcza się trudno, lepiej natomiast w acetonie, etanolu, octanie etylu i w lodowatym kwasie octowym. Roztwory w rozpuszczalnikach organicznych są trwalsze niż roztwory zawierające wodę lub ślady zanieczyszczeń zasadowych, wg Z. Marczenki, *Odczynniki organiczne*, s. 207—208.

⁶⁴ Istotnym momentem przy oznaczaniu chromu (III) dwufenylokarbazydem jest utlenienie do chromianu (Cr VI).

⁶⁵ Czynność tę należy wykonać w sposób analogiczny do podanego w opisie dotyczącym wywoływania chromatogramów za pomocą alizaryny S i aluminium.

⁶⁶ 80 g soli na litr wody, wg N. Błok, *Jakościowa analiza chemiczna*, s. 602.

⁶⁷ N. Tananajew, *Analiza kroplowa*, s. 103.

⁶⁸ Tamże, s. 100.

⁶⁹ N. Błok, *Jakościowa analiza chemiczna*, s. 424.

⁷⁰ Odczynnik do wykrywania kationu K^+ — ołowiawo-sodowy azotynokobaltan $NaPb[Co(NO_2)_6]$ przygotowuje się w następujący sposób: w porcelanowym moździerzu rozpuszcza się 22 g azotynu sodowego w niedużej ilości gorącej wody, następnie dodaje się 3 g $Co(NO_2)_2$ i 5 g $Pb(NO_2)_2$. Mieszaninę rozciera się starannie tłuczkiem, rozcieńcza wodą do 80 ml, dodaje 5 ml stężonego kwasu octowego i po zamieszaniu odstawia się na 8—10 godzin. W tym czasie wytrąca się nieco żółtego osadu $KPb[Co(NO_2)_6]$, ponieważ azotyn sodowy zawiera zwykle nieznaczną domieszkę azotynu potasowego. Przezroczysty roztwór zlewa się do odczynnikowej butelki z doszlifowanym korkiem. Odczynnik ten czułością i trwałością roztworu przewyższa znacznie znany odczynnik na kation potasowy — K^+ azotynokobaltan sodowy — $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (w ciągu miesiąca roztwór azotynokobaltanu ołowiawo-sodowego reaguje z jonem potasowym jeszcze dostatecznie wyraźnie), wg N. Tananajewa, *Analiza kroplowa*, s. 246.

⁷¹ J. M. Hais i Macek K., *Handbuch der Papier chromatographie*, s. 710, tab. 147.

⁷² Typowy skład chemiczny umbry naturalnej i palonej (w %) wg *Słownika Towaroznawczego* t. 8, Pol. Wyd. Gospod. Warszawa 1959, s. 1455—1458 przedstawia się następująco:

Lp.	Właściwości	Umbra naturalna	Umbra palona
1	Tlenek żelazowy — Fe_2O_3	50	57
2	Dwutlenek krzemu — SiO_2	15	18
3	Tlenek glinu — Al_2O_3	3	6
4	Tlenek magnezu — MgO	2	1,5
5	Tlenek wapnia — CaO	5	3,5
6	Dwutlenek manganu — MnO_2	15,5	9,5
7	Ubytek po suszeniu w 110°C	4	—
8	Ubytek po spalaniu	13	5,5

⁷³ Wg A. Lewandowskiego, *Dwa ogólne sposoby*, s. 539—544.

⁷⁴ Odczynnik ten z uwagi na obecność czynnika utleniającego, jakim jest w tym przypadku woda utleniona — H_2O_2 , powoduje przejście Mn^{2+} na wyższy stopień wartościowości — Mn^+ . Powstaje w ten sposób MnO_2 o zabarwieniu brunatnym.

⁷⁵ E. Lederer i M. Lederer, *Chromatography*, s. 486 (tab. 143): R_f dla Mn^{2+} w układach butanolowych nasyconych kwasem solnym o różnym stężeniu przedstawia się następująco:

- a) n-butanol nasycony 1n HCl — $R_f = 0,09$,
- b) n-butanol nasycony 2n HCl — $R_f = 0,08$,
- c) n-butanol nasycony 4n HCl — $R_f = 0,24$,
- d) n-butanol nasycony 6n HCl — $R_f = 0,48$,
- e) n-butanol nasycony 8n HCl — $R_f = 0,43$,
- f) n-butanol nasycony 10n HCl — $R_f = 0,44$,
- g) n-butanol nasycony 12 n HCl — $R_f = 0,36$.

Dla tych samych układów rozpuszczalników wartości R_f dla kationu Fe^{3+} mają kolejno następujące wartości: 0,12, 0,18, 0,42, 0,72, 0,98, 0,98, 0,97. Kation Mn^{2+} można również dobrze rozdzielić od kationu Fe^{3+} w układzie n-butanol + aceton + HCl (c. wł. 116) (60:30:10). R_f dla wymienionych kationów wynosi: $\text{Mn}^{2+} = 0,14$, $\text{Fe}^{3+} = 1,00$ (*Chromatografia*, s. 702).

⁷⁶ Na skutek działania amoniaku, zawartego w odczynniku, na kation Fe^{3+} , tworzy się ugorwa plama wodorotlenku żelazowego — $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

⁷⁷ Jeśli nie wymyje się dokładnie nadmiaru odczynnika, wówczas z upływem krótkiego zresztą czasu na skutek rozkładu tego związku pod wpływem światła tło bibuły czernieje.

⁷⁸ Do przygotowania rozmazu olejnej warstwy malarskiej bardzo dobrze nadaje się olejek goździkowy, który dość szybko powoduje spęcznienie warstwy malarskiej i jej łatwą dezintegrację. Wszystkie cząsteczki barwników, a więc ich barwa i wielkość, są dobrze widoczne w rozmazie, między innymi również i z tego względu, że olejek goździkowy posiada właściwości imersyjne, dlatego też stosowany jest w badaniach mikroskopowych.

⁷⁹ Obraz był kiedyś własnością Muzeum Narodowego w Poznaniu, obecnie ze względu na duże jego zniszczenie znajduje się w posiadaniu Zakładu Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu, gdzie zarejestrowany jest w inwentarzu pod nr 553.

⁸⁰ Patrz tab. 2.

⁸¹ Tamże.

⁸² Rozmaz wykonano w olejku goździkowym. Próbkę na szkiełku przedmiotowym potraktowano kroplą olejku goździkowego i pozostawiono na 3 godziny

w temperaturze pokojowej. Po spęcznieniu warstwy malarskiej roz tarto ją na szkiełku przedmiotowym przy użyciu bagiety szklanej.

⁸⁸ Błękit bremeński — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ znany był już w malarstwie nowożytnym. Wspomina o nim de Mayerne. Po raz wtóry odkryty został przez Peligota w 1853 r. Nazwano go wówczas błękitem mineralnym i błękitem bremeńskim. Zawiera oprócz $\text{Cu}(\text{OH})_2$ również i CaSO_4 , jest bowiem otrzymywany przez działanie mleka wapiennego na roztwór siarczanu miedziowego. Posiada barwę jasnoniebieską z odcieniem zielonkawym. Z olejem nietrwały. W krótkim czasie może zzielenieć na skutek samorzutnego tworzenia się olejanu miedziowego. W końcu staje się brudnozielony. Jest w miarę trwały ze spoiwami wodnymi, choć może zmieniać z nimi swoją barwę, mianowicie szarzeć i w końcu ściemnieć zupełnie.

⁸⁴ Błękit ten odkrył w 1823 r. Payen. Nazywano go wówczas lazurem miedziowym lub niebieskim popiołem. Jest zasadowym chlorkiem miedziowym, przypominającym barwę błękitu górskiego. Między innymi miał zastosowanie w wyrobie tapet.

⁸⁵ Patrz przyp. 56.

⁸⁶ Obraz o numerze inwentarzowym 362 znajduje się aktualnie w posiadaniu Zakładu Konserwacji Malarstwa i Rzeźby Polichromowanej w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu.

⁸⁷ Roztwór ten przygotowuje się zawsze świeży. Składa się on z 2n NH_4OH i 5% H_2O_2 zmieszanych z sobą w stosunku 1:2.

⁸⁸ Obraz znajduje się w kościele parafialnym w Bytomiu (diecezja włocławska).

⁸⁹ Żelazocyjankowa metoda wywoływania kationów (patrz przyp. 56).

⁹⁰ Może to być „biel nowa” (n. Neuweisa) produkowana jako mieszanina bieli ołowianej i cynkowej w stosunku 1:1. Ulegała ona w mniejszym stopniu czernieniu niż czysta biel ołowiana. Stosowano ją zarówno w farbach olejnych, jak i temperowych.

⁹¹ Rozmaz wykonano w olejku goździkowym.

⁹² W bieli barytowej, otrzymanej ze zmielenia minerału barytu (szpatu ciężkiego), może występować inny minerał siarczanowy jako z reguły towarzyszący, a mianowicie celestyn, będący siarczanem strontu SrSO_4 . Innymi akcesorycznymi minerałami, występującymi w barycie, mogą być jeszcze: siarczan ołowiany — PbSO_4 (anglezyt) oraz siarczan wapniowy (anhydryt) — CaSO_4 .

⁹³ Biel permanentna, zwana jeszcze bielą kryjącą lub blanc fixe, otrzymana została sztucznie w 1830 r. przez Kuhlmana we Francji. Jest ona czystym siarczanem baru, bez żadnych akcesorycznych dodatków. Odróżnienie tych bieli możliwe jest przede wszystkim za pomocą analizy spektralnej, ale również i metodą chromatograficzną.

⁹⁴ Wg *Słownika Towaroznawczego*, t. 5, Warszawa 1956, s. 10—20, lakami nazywamy substancje otrzymywane z organicznych barwników rozpuszczalnych w wodzie, przez wytrącenie ich na włóknie lub innym podłożu przy użyciu odpowiednich środków osadzających. Pod nazwą lak barwny należy rozumieć nie barwnik osadzony, lecz związki barwnika z podłożem jako produkt ostateczny. Podłoża, na których osadzają się barwniki, są przeważnie substancjami nieorganicznymi, o pewnej zdolności adsorbowania barwników na swojej powierzchni. Do laków barwnych można zaliczyć barwniki osadzone na podłożu mineralnym nierozpuszczalnym, np. na glince. Nie należy jednak utożsamiać laków barwnych jako barwników nierozpuszczalnych z pigmentami organicznymi, pod mianem których rozumie się barwniki będące związkami nierozpuszczalnymi w wodzie. Większość pigmentów odznacza się bardzo dużą intensywnością krycia i zdolnością zabarwiania. Laki barwne natomiast jako barwniki, zawierające ciała obce (podłoża), mają znacznie mniejszą intensywność barwną od pigmentów. Powinny się

one odznaczać zupełną nierozpuszczalnością w wodzie oraz dużą odpornością przede wszystkim na światło, ale i temperaturę.

Przy wytwarzaniu laków barwnych stosuje się podłoża wykazujące określone pokrewieństwo z barwnikiem. Podłoże takie powinno mieć zdolność adsorbowania barwnika z jego roztworu wodnego (lakowanie bezpośrednie). W przypadku, kiedy podłoże takiego pokrewieństwa nie wykazuje, stosuje się chemiczne wytrącanie barwnika na podłożu za pomocą trzeciej substancji, która z barwnikiem daje osad nierozpuszczalny (jest to tzw. lakowanie pośrednie). Laki tego rodzaju otrzymane przez osadzanie pośrednie odznaczają się znacznie lepszą trwałością od pierwszych. Jako środki osadzające przy lakowaniu bezpośrednim stosuje się produkty naturalne z grupy glinokrzemianów o charakterze kwaśnym. Mają one zdolność adsorbowania barwników zasadowych. Przy lakowaniu pośrednim zasadniczy jest wodorotlenek glinowy — $\text{Al}(\text{OH})_3$, który często stosuje się z bielą barową (blanc fixe — produkt otrzymywany sztucznie — Z. B.).

Inne produkty stosowane przy lakowaniu, jak szpat ciężki (biel barytowa otrzymywana ze zmielenia minerału barytu — BaSO_4), gips i kreda, są raczej wypełniaczami lub środkami obciążającymi. Przy lakowaniu pośrednim, gdzie barwnik związany jest zasadniczo z użytym środkiem wytrącającym, a nie z podłożem, można stosować barwniki niemal wszystkich grup. W praktyce jednak stosowane są tylko te, które po lakowaniu wykazują dobrą odporność na światło i które dają pożądaną barwę.

Laki barwne osadzone bezpośrednio, ze względu na swoją niską cenę, są bardzo rozpowszechnione jako tzw. „farby wodne” (wapienne, klejowe, kazeinowe itp.). Są one stosowane głównie do malowania wewnątrz mieszkalnych.

Należy nadmienić, że niektóre laki barwne wytrąca się od razu w roztworze, w którym wytwarza się sam barwnik. W tym celu do roztworu dodaje się podłoże, na którym wytrąca się nierozpuszczalny barwnik. Przy wytwarzaniu laków barwnych przez lakowanie pośrednie rodzaj środka wytrącającego powinien być dostosowany do chemicznego charakteru barwnika. Do osadzania barwników kwasowych stosuje się chlorek barowy — BaCl_2 , który wytrąca z roztworu nierozpuszczalną sól barową barwnika. Czasem też stosuje się sole wapnia, żelaza lub glinu.

Przykłady ilościowego stosowania podłoża i środka wytrącającego dla otrzymania laku z barwników różnych grup:

Lp.	Rodzaje podłoża i środka wytrącającego	Barwniki kwasowe	Barwniki zasadowe	Barwniki bezpośrednie
1	Siarczan glinowy — $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	100 cz	100 cz	110
2	Siarczan baru — BaSO_4	200 cz	200 cz	200
3	Soda kalcynowana — Na_2CO_3	40 cz	50 cz	50
4	Barwnik	60 cz	15 cz	40
5	Chlorek barowy — BaCl_2	185 cz	125 cz	175
6	Tanina	—	20 cz	—
7	Emetyk	—	10 cz	—

Emetyk — winian antymonylowo-potasowy o wzorze $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ jest rozpuszczalny w wodzie, nie rozpuszcza się w alkoholu. W rozcieńczonych roztworach powoli hydrolizuje, przechodząc w trójtlenek antymonu — Sb_2O_3 . Pod wpływem kwasów i zasad szybko rozkłada się.

Poza wymienionymi w tabelce używa się również innych środków wytrącających, np. soli ołowiu (octan ołowiaowy). Do lakowania nadają się nie tylko

barwniki z grup kwasowych, zasadowych i bezpośrednich (rzadko stosowanych), lecz również kwasowochromowe oraz zaprawowe. Należy podkreślić, że wytrącanie barwnika jest reakcją chemiczną, wobec czego warunki wytrącania są uzależnione od właściwości chemicznych użytego barwnika. Często wytwarza się laki tzw. sposobem suchym, polegającym na zmieszaniu barwnika z gliną wprost na gniotownikach przy użyciu małej ilości wody lub alkoholu. Mieszaninę taką przepuszcza się wielokrotnie przez gniotownik dla otrzymania równomiernego zabarwienia glinki. Sposób ten można stosować tylko w przypadkach glinek mocno chłoniących wybrane barwniki. Sposobem suchym można też otrzymać laki barwne przez wymieszanie pigmentu (barwnika nierozpuszczalnego) ze szpatem ciężkim (minerałem barytem — BaSO_4 — Z.B.). Przy niektórych pigmentach z dodatkiem 5—10% litoponu lub szpatu lekkiego ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Tą metodą można przerobić niemal wszystkie pigmenty używane do farb klejowych, olejnych, a nawet różnego rodzaju lakierów (np. żółcienie Hansa, oranż litolowy, szkarłat litolowy, czerwień litolowa, czerwień permanentne, błękity indantrenowe i inne pigmenty), wg *Słownika Towaroznawczego*, t. 6, s. 1392. Większość pigmentów organicznych odznacza się znaczną intensywnością zabarwienia i dużą siłą krycia. Intensywność zabarwienia w porównaniu z pigmentami mineralnymi jest tak duża, że często pigmenty organiczne są rozcieńczone przez dodawanie odpowiedniej bieli (np. bieli cynkowej). Pigmenty mogą więc występować w postaci skoncentrowanej albo rozcieńczonej, to znaczy mogą zawierać większe lub mniejsze ilości substancji bezbarwnych lub słabo zabarwionych, które zmniejszają ich intensywność, ale nadają im pewne pożądane cechy i obniżają cenę. Do wielu celów wystarcza mniejsza intensywność pigmentu, co pozwala na stosowanie go w postaci obciążonej.

⁹⁵ Jak wyżej, *Słownik Towaroznawczy*, t. 5, s. 10—20.

⁹⁶ Rozróżnienie takie można przeprowadzić przez analizę spektralną, która powinna obok szpatu ciężkiego — barytu, wykazać również obecność akcesorycznego minerału — celestynu — SrSO_4 , występującego razem z barytem w złożach.

⁹⁷ Roztwór odparowano do sucha i pozostałość rozpuszczono na zimno w 2n HCl.

⁹⁸ W przypadku jednoczesnego występowania Cu i Co perła boraksowa jest zarówno w płomieniu utleniającym, jak i redukującym niebieska. Jeśli występuje tylko miedź, to perła w płomieniu utleniającym jest niebiesko-zielonkawa, a w redukującym czerwono-brunatna. Mówiąc o negatywnym wyniku z perłą boraksową mieliśmy na myśli przede wszystkim brak niebieskiego jej zabarwienia w płomieniu redukującym.

⁹⁹ Powinno się stosować co najwyżej 0,5 n roztwór KJ (80 g soli na litr wody). W chromatografii przy identyfikacji małych ilości kationów Pb^{2+} i Hg^{2+} można stężenie jodku potasowego jeszcze zmniejszyć do 0,21—0,1 n stężenia.

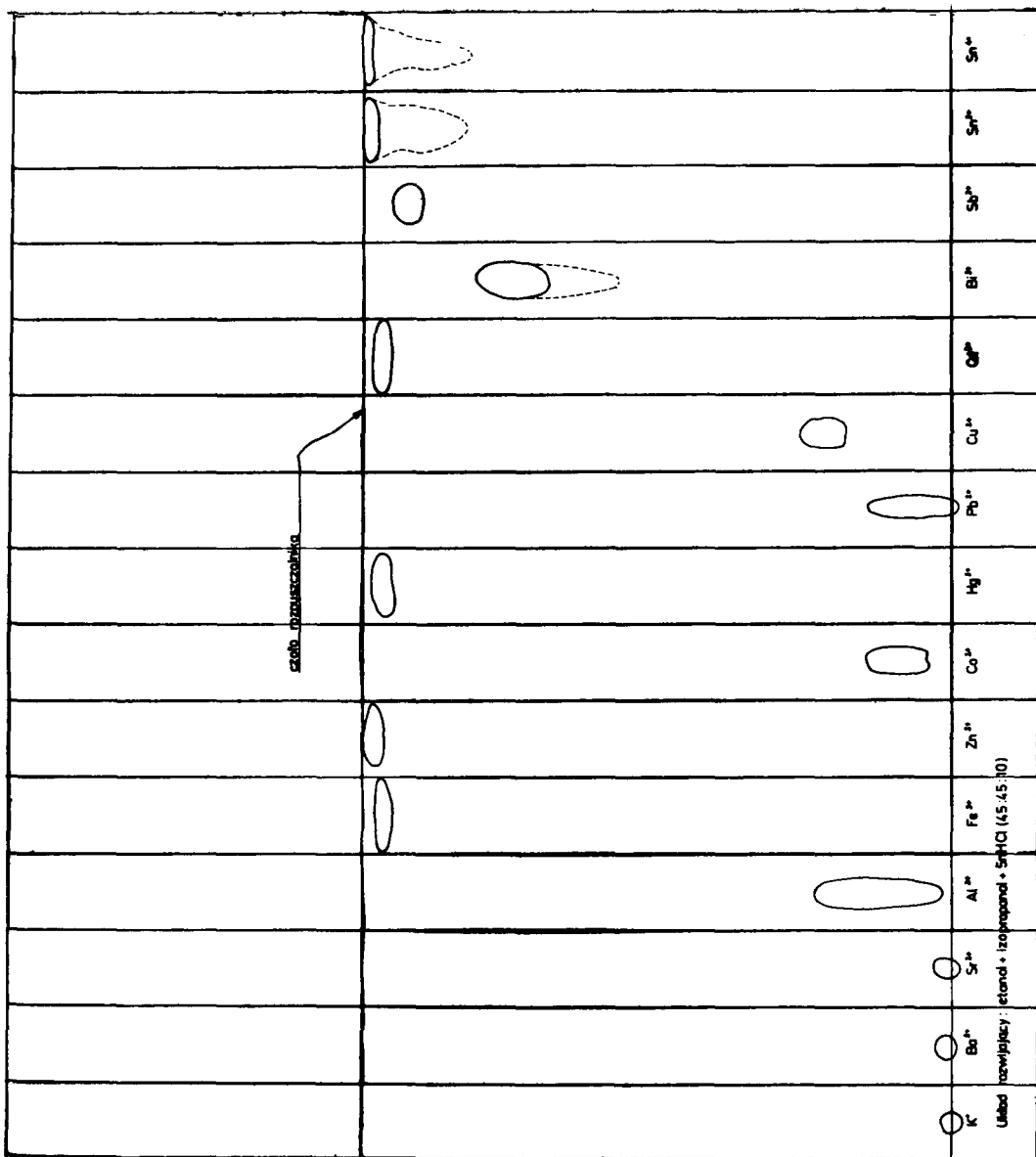
¹⁰⁰ Użycie błękitu bremeńskiego — $\text{Cu}(\text{OH})_2$ w olejnej warstwie malarskiej wydaje się być bardzo problematyczne, chyba że użyty on został ze spoiwem temperowym, w którym znacznie lepiej się zachowuje.

¹⁰¹ Żelazocyjanek potasowy daje między innymi białe żelazocyjaniki z następującymi kationami: Mg^{2+} — biały osad $\text{K}_2\text{Mg}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Ba^{2+} w obecności NH_4Cl biały osad $\text{Ba}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ze stężonych roztworów soli barowych, Sr^{2+} w obecności NH_4Cl biały osad $\text{Sr}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ze stężonych roztworów soli strontowych, Ca^{2+} w obecności NH_4Cl biały osad $\text{Ca}(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ze stężonych roztworów soli wapniowych, Mn^{2+} — biały osad $\text{Mn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Zn^{2+} — biały osad podwójnej soli $\text{K}_2\text{Zn}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, Hg^{2+} — białozłoty osad o nieznanym składzie, Pb^{2+} — biały osad $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Cd^{2+} — biały osad $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, Bi^{3+} — biało-żółtawy osad $\text{Bi}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, Sn^{2+} — biały osad $\text{Sn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

¹⁰² A. Lewandowski, *Dwa ogólne sposoby*, s. 539—544.

¹⁰³ Tamże.

¹⁰⁴ Nasze założenia, dotyczące możliwości identyfikacji anionu azotynowego NO_2^- w aureolinie $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, nie sprawdziły się. Barwnik ten, po rozpuszczeniu w 2n kwasie solnym HCl , naniesiono w postaci roztworu na bibułę chromatograficzną Whatman nr 1, następnie rozwijano w ciągu 24 godzin w układzie n-butanol + pirydyna + amoniak (40:20:40). Po rozwinięciu i wysuszeniu arkusza bibuły, jeden z pasków zawierających na starcie roztwór aureoliny w kwasie solnym wywołano roztworem jodku potasowego w wodzie, a następnie spryskano 2n kwasem octowym. Na bibule nie pojawiła się brunatna plama NO_2^- . Ujemny wynik reakcji świadczy o tym, że kompleks azotynokobaltowy $\text{Co}(\text{NO}_2)_3^-$, występujący w aureolinie, jest trwały i że anion azotynowy NO_2^- jest związany kompleksowo z kobaltem Co , stąd też identyfikacja NO_2^- jako samodzielnego anionu jest w tych warunkach niemożliwa.



Tablica III. Schematyczny rozdział kationów opracowany na podstawie chromatogramów rozdzielonych w układzie etanol + izopropanol + 5n HCl (45:45:10)

APPLICATION OF SEPARATION PAPER CHROMATOGRAPHY
TO IDENTIFICATION OF PIGMENTS

Summary

Identification of pigments is of great importance as far as investigation of polychromy of historical objects of art is concerned.

Among the most common methods, micro-chemical and instrumental analysis can be named, e.g. emission spectrography. If more than one pigment are used in the paint layer, micro chemical analysis does not give reliable results. In such cases separation chromatography is applied.

In the present work, separation of cations from anions was performed on Whatman 1 chromatographic paper. 12 developing systems were examined, where 17 cations and 4 anions the most commonly found in pigments were developed.

The results are presented in Table 1. Cationic and anionic spots after development in the systems examined are shown in Figs 1—12. This type of presentation is very helpful for verification of micro chemical analyses. After the R_f values for ions in particular developing systems, the optimum solution can be chosen for the kind of development of our interest. It should be underlined that in practice identification of spots on a chromatogram should be done by comparison with reference cationic or anionic pattern.

The method elaborated was applied to identification of pigments in preparation and paint layer of several 19th and 20th c. pictures.

This simple method of separation paper chromatography can be strongly recommended as a complementary method of resolving the difficult problem of pigment identification.