G 20641
Heft 5/59 · Juli 2010

Praxis der Naturwissenschaften

Chemie in der Schule

CHEMIE UND ARCHÄOLOGIE

Aulis Verlag

Arbeitsblatt_Herstellung von Schwefelsäure in Anlehnung an das Verfahren der Alchemisten

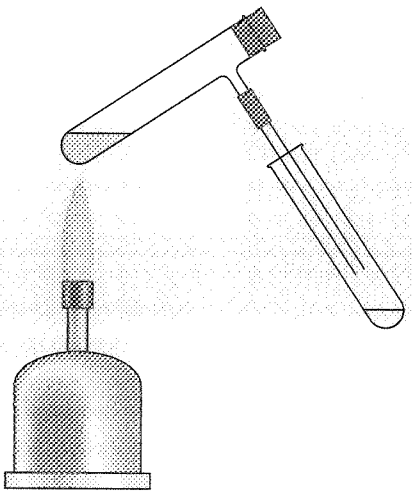
Beim Standardverfahren des 16. Jahrhunderts wurde kristallwasserhaltiges Eisen(II)-sulfat unter Luftzutritt zu Eisen(III)-sulfat und FeO „kalziniert" und anschließend in einer Destillationsapparatur hoch erhitzt, wodurch sich das entstehende SO_3 im Wasser, das im Rezipienten vorgelegt wurde, zu Schwefelsäure umsetzte. Ein solches Experiment ist in [1] bereits beschrieben worden. Hier folgt eine Versuchsvorschrift, bei der die Oxidation des Vitriols nicht durch den Luftsauerstoff erfolgt, sondern mit Hilfe von Wasserstoffperoxid.

Geräte und Chemikalien

Ein schwer schmelzbares RG mit Stopfen und seitlichem Ansatz;
ein weiteres RG;
Becherglas 250 mL
Glasrohr mit kurzem Schlauchstück;
Brenner;
8 g kristallwasserhaltiges Eisen(II)-sulfat;
4 mL Wasserstoffperoxid 30 %

Vorschrift

Im Abzug werden 8 g $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ in einem mittelgroßen Becherglas sehr vorsichtig, nämlich tropfenweise mit 4 mL 30 % H_2O_2 versetzt. Das dabei entstandene Gemisch wird in ein schwer schmelzbares Reagenzglas, das oben mit einem Stopfen verschließbar ist und einen seitlichen Ansatz aufweist, umgefüllt. Beim Ansatz wird ein Einleitungsrohr befestigt, dessen Ende in eine zweite Eprouvette hinabreicht. Wie aus der Skizze ersichtlich werden beide Reagenzgläser schräg an Stativen befestigt. Nun wird zunächst vorsichtig erwärmt, sodass das Wasser langsam überdestilliert. Sobald sich in der ersten Eprouvette nur noch Feststoff befindet, wird mit der heißest möglichen Flamme des Brenners erhitzt. Die zweite Eprouvette, die als Rezipient dient, wird so in der Höhe einreguliert, dass sich das in sie ragende Einleitungsrohr immer knapp über dem Flüssigkeitsspiegel befindet. Eine besondere Kühlung des Rezipienten ist normalerweise nicht notwendig. Sobald keine Gasbildung mehr feststellbar ist, lässt man abkühlen. Der pH-Wert des Destillats wird bestimmt und die Anwesenheit von Sulfationen mit Hilfe einer Bariumchloridlösung fest-gestellt. Die Hauptmenge des Destillationsrückstands ist roter Hämatit.



[1] *R. W. Soukup*, „Chemiehistorische Experimente. Erze als Ausgangstoffe für die Herstellung von Arzneimitteln", CHEMCON 6. 1999/4, S. 171–177

Bimsstein

Ein bedeutungsschwerer Leichtbaustoff

M. Bichler, J. H. Sterba und G. Steinhauser

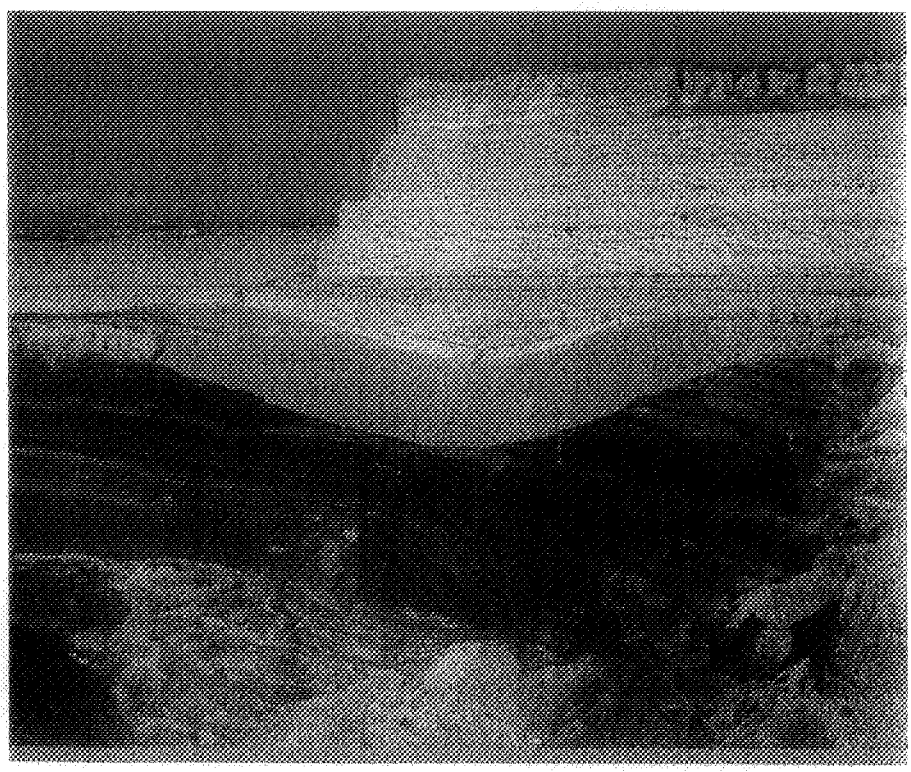
„Non praetermittenda est et pumicum natura ... laudatissimi sunt in Melo, Nisyro et Aeoliis insulis" – Worte des älteren *Plinius* [1], niedergeschrieben in seiner Naturgeschichte. Er brachte damit zum Ausdruck, dass man die bemerkenswerten Eigenschaften des Bimssteins nicht übergehen dürfe und verrät im Folgenden auch gleich die wichtigsten Quellen für dieses Material, nämlich die ägäischen Vulkaninseln Milos und Nisyros sowie die Äolischen Inseln im tyrrhenischen Meer. Eine erstaunliche Tatsache, dass er die großen und qualitativ guten Vorkommen auf Santorini und Giali keiner Erwähnung würdig befand. Kurz und prägnant gibt er dann wieder, wozu dieses einzigartige Gestein verwendet werden kann: es reicht von äußerlichen, medizinischen Anwendungen, die seine große Oberfläche und die damit verbundenen Absorptionsfähigkeiten nutzen, über die orale Applikation als nicht ungefährliches Doping zum Wett-Trinken bis zum Einsatz seiner abrasiven Eigenschaften sowohl für kosmetische als auch technisch-gewerbliche Zwecke. Alle diese Merkmale beruhen auf der Tatsache, dass Bimsstein eine zu Glas erstarrte, aufgeschäumte Schmelze ist. Er schwimmt auf Wasser und kann verhältnismäßig leicht gemahlen und weiterverarbeitet werden. Heute noch ist Bimssteinpulver ein wichtiger Bestandteil von Poliermitteln, es wird in der Bauindustrie als isolierendes Füllmaterial und in Kosmetikartikeln verwendet. Dass bimssteinproduzierende Vulkanausbrüche weit weniger segensreich sind als die Verwendung ihrer Eruptionsprodukte, erfuhr auch *Plinius* am eigenen Leib: Er fand den Tod in den erstickenden Gasen und dem Bimssteinhagel beim Ausbruch des Vesuvs am 24.8.79 A. D.

Die Auffindung einer größeren Menge von Bimssteinen in einem Werkstättenbereich der bronzezeitlichen Palastanlage von Avaris (Tell el Daba, Nildelta) durch *Manfred Bietak* und sein Team haben zu einer zehnjährigen Erfolgsstory auf dem Gebiet der Bimsstein-Provenienzforschung geführt. Auslöser war

Was ist Neutronenaktivierungsanalyse?
>> Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) ist ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung von Elementen. Entsprechend ihren charakteristischen Eigenschaften werden in der zu analysierenden Substanz Elemente durch Wechselwirkung mit Neutronen in Radionuklide umgewandelt, sie werden aktiviert. Diese Aktivierung wird mit einem Reaktor oder mit einer Neutronenquelle durchgeführt. Durch Messung der charakteristischen Strahlung, die beim Zerfall der erzeugten Radionuklide emittiert wird, kann die Konzentration der jeweils entsprechenden Elemente berechnet werden.
Die NAA zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass die Bestimmung der einzelnen Elemente unabhängig von deren chemischem Zustand erfolgt. Weiters können bei jeder Messung mehrere Elemente simultan bestimmt werden. Die Nachweisgrenzen hängen vom Wirkungsquerschnitt des zu aktivierenden Nuklides (σ), vom verfügbaren Neutronenfluss (Φ), der Intensität (Emissionswahrscheinlichkeit) der charakteristischen Strahlung und der Empfindlichkeit des Strahlungsdetektors ab. In vielen Fällen können damit Konzentrationen im Bereich von mg/kg nachgewiesen werden, für einige Elemente sind auch ng/kg erreichbar. Einige Beispiele aus eigener Forschung sind in der nachstehenden Literaturliste angeführt.

M. Bichler, *Purification of activated charcoal for use as sorbent in NAA of trace elements in volcanic exhalations, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – Letters 166 (1992) 31–40*
M. Bichler, C. Peltz, F. Sortino, *Comparing new techniques for the determination of minor and trace elements in volcanic gases by NAA Czechoslovak Journal of Physics 49/S1 (1999)*
G. Steinhauser, J. H. Sterba, K. Poljanc, M. Bichler, K. Buchtela, *Trace elements in rock salt and their bioavailability estimated from solubility in acid Journal of Trace Elements in Medicine and Biology 20/3 (2006) 143–153*
G. Steinhauser, J. H. Sterba, Michaela Foster, Friedrich Grass, M. Bichler, *Heavy metals from pyrotechnics in New Years Eve snow Atmospheric Environment 42, 2008, 8616–8622*
C. Vockenhuber, M. Bichler, A. Wallner, W. Kutschera, I. Dillmann, F. Käppeler, *Measurement of the thermal neutron capture cross section and the resonance integral of radioactive ^{182}Hf Physical Review C 77 (2008) 044608*
G. Steinhauser, W. Adlassnig, T. Lendl, M. Peroutka, Marieluise Weidinger, I. K. Lichtscheidl and M. Bichler, *Metalloid Contaminated Microhabitats and their Biodiversity at a Former Antimony Mining Site in Schlaining, Austria Open Environmental Sciences, 2009, 3, 26–41*

Abb. 1: Stillgelegter Abbau südlich von Phira, Santorini. Gut erkennbar der schichtige Aufbau der hier ca. 45 m mächtigen Ablagerungen des minoischen Ausbruchs. Zum Größenvergleich unser Mitarbeiter Heinz Huber in der Bildmitte.



ein heftiger und bis heute nicht beigelegter Disput in archäologisch-ägyptologischen Kreisen um die Datierung des sogenannten Minoischen Ausbruchs des Santorini-Vulkans [2, 3, 4]. Dieser Ausbruch fand an der Wende von der mittleren zur späten Bronzezeit statt und förderte enorme Mengen an Bimsstein und Bimsasche, nämlich um die 30 km^3 [5]. Unter diesen heute noch bis zu 45 m mächtigen Ablagerungen (Abb. 1) wurde ein Teil einer Stadt ausgegraben, deren kulturelles Niveau zu den gewagtesten Spekulationen (Atlantis!) Anlass bot. Da gab es zweistöckige Gebäude mit Wasserklosetts und künstlerisch hochstehende Fresken, aber keine Wertgegenstände. Die Bevölkerung hatte offensichtlich rechtzeitig das Weite gesucht. Mit seinem Buch „Feuer im Meer" hat *Walter Friedrich* eine wunderbar lesbare Zusammenfassung zu diesem Ausbruch und zur Naturgeschichte von Santorini geschaffen [6].
Angesichts der Bimssteinfunde im Nildelta lag nun die Vermutung nahe, dass dieses Material als Folge des Minoischen Ausbruchs frisch an der Küste angespült und für handwerkliche Zwecke gesammelt und aufbewahrt wurde. Dass Bimsstein von Meeresströmungen problemlos über große Distanzen schwimmend verfrachtet werden kann, ist hinlänglich belegt [7]. Was fehlte, war allerdings eine verlässliche Methode zur Bestimmung seiner Herkunft. Voraussetzung dafür war die geochemische Bestandsaufnahme der relevanten Vorkommen im Mittelmeerbereich (Abb. 2). Als matrix-unempfindliches Multielementverfahren bot sich die Neutronenaktivierungsanalyse an und so konnte die Arbeitsgruppe Radiochemie des Atominstitutes mit ihren vulkanologischen Erfahrungen zum Spezialforschungsbereich SCIEM2000 beitragen (Synchronisation of Civilisations in the Eastern Mediterrenean in the 2nd Millennium B. C. [8]). Die erste wesentliche Frage war natürlich, ob die verschiedenen Vorkommen auch tatsächlich aufgrund ihrer Zusammensetzung unterscheidbar sind. Die Grundvoraussetzung dafür ist, dass die natürliche Variation der elemetaren Zusammensetzung innerhalb eines Ausbruches geringer ist als die Unterschiede zwischen verschiedenen Vorkommen. Zu diesem Zweck wurde die Minoische Eruption auf Santorini eingehend untersucht und eine ausführliche Probenziehung über die gesamten Abfolge dieses Ausbruchs durchgeführt. Eine Änderung der Zusammensetzung im Verlauf des Ausbruchs wäre in der

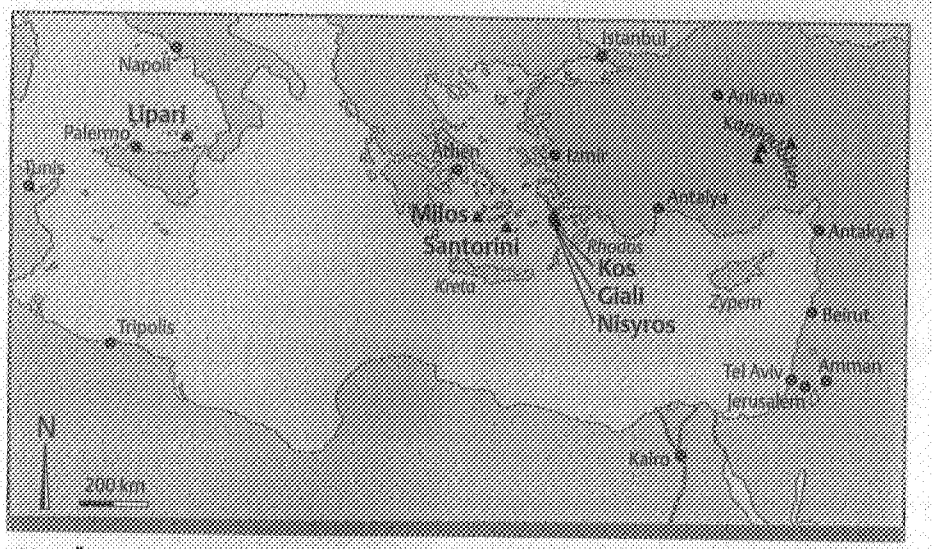


Abb. 2: Übersichtskarte mit den in der Datenbank erfassten Vulkanen

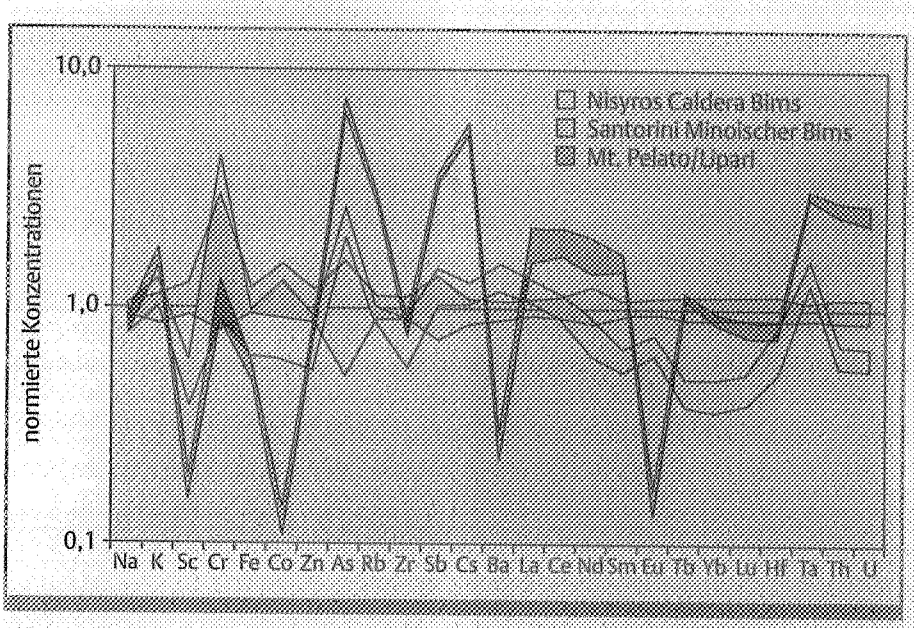
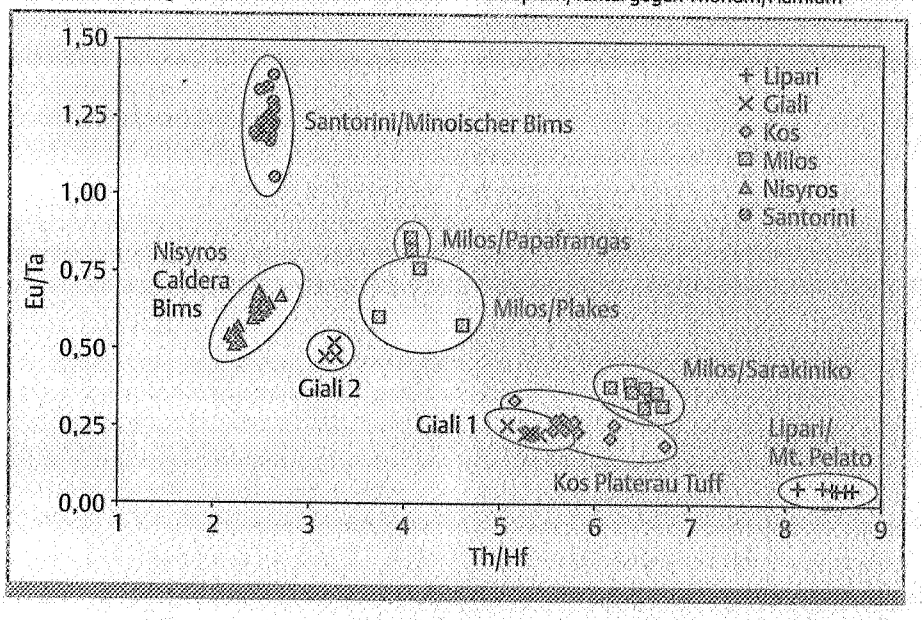


Abb. 3: Verteilungsmuster („chemischer Fingerabdruck") der Elementkonzentrationen in den Bimssteinvorkommen des Mt Pelato/Lipari (Italien) und Nisyros (Griechenland). Alle Werte sind auf die durchschnittliche Zusammensetzung des Minoischen Bimssteins von Santorini normiert.

Abb. 4: Darstellung der Konzentrationsverhältnisse von Europium/Tantal gegen Thorium/Hafnium



Tat nicht so ungewöhnlich, da Magmenkammern durch Schmelzdifferentiation eine Zonierung aufweisen können. Gleichwohl stellte sich heraus, dass dies nicht der Fall war, zumindest nicht in einem Ausmaß, dass es eine Unterscheidung von anderen Ausbrüchen verhindert hätte [9, 10, 11]. Zur Veranschaulichung dieser Unterschiede wurden in der Folge die analytischen Ergebnisse von allen anderen untersuchten Vorkommen auf die durchschnittliche Zusammensetzung der Bimssteine des Minoischen Ausbruches normiert. Abbildung 3 zeigt anhand der Bimssteine von Nisyros und Lipari, wie verblüffend einfach diese Methode des „chemischen Fingerabdruckes" funktioniert. Auch die Darstellung von Verhältnissen bestimmter, aktivierungsanalytisch besonders gut quantifizierbarer und geochemisch aussagekräftiger Elemente kann für eine Einordnung herangezogen werden (Abb. 4). Damit war erstmals eine zuverlässige Zuordnung von in archäologischen Grabungen gefundenen Bimssteinen zu ihren jeweiligen Ursprungsorten und -eruptionen möglich.

Zurück zum Datierungsproblem: Der Minoische Ausbruch von Santorini ist zwar mit Hilfe der Radiocarbonmethode weitgehend eindeutig auf den Zeitraum 1600–1627 BC datiert, trotzdem bestehen vor allem aus ägyptologischer Sicht schwere Zweifel an dieser Bestimmung [12, 13]. Hauptargument ist die Tatsache, dass die ersten Bimssteine aus besagter Eruption in den Grabungen frühestens mit dem Beginn der 18. Dynastie um ca. 1550–1500 auftreten [14, 15]. Und die Datierung dieser ersten Dynastie des Neuen Reichs ist durch schriftliche Zeugnisse gut belegt [4]. Da der Fund eines Bimssteins die entsprechende Schicht eindeutig auf ein *datum post quem*, also ein Maximalalter – den Eruptionszeitpunkt – festlegt, wurde die Suche vor allem in älteren Schichten aus den davorliegenden Dynastien der Hyksoszeit intensiviert. Mittlerweile wurden auch zahlreiche Stücke gefunden, welche aber ausnahmslos von älteren Ausbrüchen stammen. Offen bleiben daher die Fragen: lag der Bimsstein fast 100 Jahre unbenutzt an der Küste herum, gab es vielleicht wirtschaftlich oder religiös motivierte Gründe, dass er nicht gesammelt werden durfte, oder ist womöglich die ägyptische Zeitskala das Problem. Jedenfalls: der Minoische Bimsstein entstand aus einem etwa 1000 °C heißen Magma und ist trotz einer Abkühlzeit von ca. dreieinhalb Jahrtausenden noch immer ein heißer Stoff.

Dank
Diese Arbeit wurde im Rahmen des Spezialforschungsbereiches SCIEM2000 der österreichischen Akademie der Wissenschaften und mit Unterstützung des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF durchgeführt.

Literatur

[1] *C. Plinius Secundus* (+79 A.D.), Naturalis Historiae. liber XXXVI.
[2] *S. W. Manning*, A test of time. Oxbow Books, Oxford 1999.
[3] *D. A.Warburton* (Hrsg.), Time's Up! Dating the Minoan Eruption of Santorini. Acts of the Minoan Eruption Chronology Workshop, Sandbjerg November 2007. Aarhus University Press, Athens 2009
[4] *M. Bietak*, Science versus Archaeology: Problems and Consequences of High Aegean Chronology. In: *Bietak, M.* (Hrsg.), The Synchronisation of Civilisations in the Eastern Mediterranean in the Second Millenium BC II, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien, (2003) 23–33.
[5] *T. H. Druitt, L. Edwards, R. M. Mellors, D. M. Pyle, R. S. J. Sparks, M. Lanphere, M. Davies, B. Barriero, Santorini Volcano.* The Geological Society, London 1999
[6] *W. L. Friedrich*, Feuer im Meer – Der Santorin Vulkan, seine Naturgeschichte und die Atlantis Legenden, Elsevier – Spektrum Akademischer Verlag 2004
[7] *C. Risso, R. A. Scasso, A. Aparicio* (2002) Presence of large pumice blocks on Tierra del Fuego and South Shetland Islands shorelines, from 1962 South Sandwich Islands Eruption. Mar. Geol. 186 (2002) 413–422
[8] http://www.oeaw.ac.at/sciem2000/index.html
[9] *C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler*, INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings. J. Radioanal. Nucl. Chem. 242 (1999) 361–377
[10] *G. Steinhauser, J. H. Sterba, M. Bichler, H. Huber*, Neutron Activation Analysis of Mediterranean volcanic rocks – An ana-lytical database for archaeological stratigraphy Applied Geochemistry 21 (2006) 1362–1375
[11] *M. Bichler, B. Duma, H. Huber*, Application of INAA to reveal the chemical evolution of selected volcanic eruptiva from Santorini, Greece. J. Radioanal. Nucl. Chem. 262 (2004) 57–65
[12] *S. W. Manning, C. Bronk Ramsey, W. Kutschera, T. Higham, B. Kromer, P. Steier, E. M. Wild*, Chronology for the Aegean Late Bronze Age 1700–1400 B.C. Science 312, 5773 (2006) 565–569
[13] *W. L. Friedrich, B. Kromer, M. Friedrich, J. Heinemeier, T. Pfeiffer, S. Talamo*, Santorini Eruption Radiocarbon Dated to 1627–1600 B.C. Science 312 (2006) 548
[14] *G. Steinhauser, J. H. Sterba, E. Oren, M. Foster, M. Bichler*, Provenancing of archaeological pumice finds from North Sinai. Naturwissenschaften, 97/4 (2010) 403–410.
[15] *J. H. Sterba, K. Polinger Foster, G. Steinhauser, M. Bichler*, New light on old pumice: the origins of Mediterranean volcanic material from ancient Egypt Journal of Archaeological Science 36 (2009) 1738–1744

Anschrift des Verfassers
Ao. Univ. Prof. Dr. *Max Bichler*, TU Wien, Atominstitut, Stadionallee 2, A-1020 Wien, E-Mail: bichler@ati.ac.at

Archäometrische Untersuchungen von Malereien

R. Fuchs

1 | Untersuchung von Malmaterialien, Pigmente

Farbige Mineralien waren die ersten Farbmittel der Malereigeschichte. Schon etwa 25 000 v. Chr. verwendeten Höhlenmenschen natürlichen roten Ocker zum Bemalen von Höhlenwänden. Es dauerte dann längere Zeit, bis auch Pflanzenfarbstoffe und künstlich hergestellte Pigmente in der Malerei Einzug nahmen.

2 | Mineralien

Die häufigsten natürlichen Mineralien sind die verschieden gefärbten Ocker, allesamt Eisenoxide mit unterschiedlichem Wassergehalt. Gelbocker hat den höchsten Wassergehalt, und über Rotocker zu Braunocker nimmt der Wassergehalt zunehmend ab. Daher war es naheliegend, dass der Mensch irgendwann durch Erhitzen im Ofen aus Gelbocker Rotocker und Braunocker herstellen konnte (Abb. 1).
Neben dem Ocker gibt es weitere farbige Mineralien, die seltener in der Natur zu finden sind wie blauer Azurit ($2\ CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), grüner Malachit ($CuCO_3 \cdot CuOH_2$), beides Kupfercarbonate unterschiedlichen Wassergehaltes (Abb. 2). Gelber Auripigment (As_2S_3) und orangeroter Realgar (As_4S_4) sind Arsensulfide (Abb. 3), die u. a. in Kleinasien und Persien gefunden wurden. Das Quecksilbersulfid (HgS) Zinnober (Abb. 4) kommt in Spanien vor. Nicht selten mussten große Strecken überwunden werden, um die Farbpigmente aufzufinden. Eines der berühmtesten und teuersten Pigmente ist der Lapislazuli $(Na,Ca)_8[(S,SO_4,Cl_2)Al_6\ Si_6O_{24}]$, der bis heute fast ausschließlich aus Badachstan, einem Seitental im Hindukusch zwischen Afghanistan und Pakistan kommt (Abb. 5). Seine Reinigung wurde erst ab dem 7. Jahrhundert beherrscht.

3 | Pflanzenfarbstoffe

Farbstoffe aus Pflanzen und auch von Tieren sind nicht so beständig und wurden daher eher zum Färben von Textilien und zu kosmetischen Zwecken benutzt. Besonders bekannt ist hier Indigo, der aus der indischen Indigopflanze (*Indigofera tinct.* L.) oder aus europäischem Waid (*Isatis tinct.* L.) gewonnen wird (Abb. 6a–b). Dann Krapp aus den Wurzeln der Krapppflanze (*Rubia tinct.* L.) (Abb. 7) und Brasilholz (Abb. 8) aus dem Holz der Caesalpinabäume, die in Ceylon und Indien wachsen und die nach der Entdeckung großer Vorkommen in Südamerika Brasilien seinen Namen gaben. Auch aus Flechten (*Rocella tinct.* L.) (Abb. 9) und Schildläusen wird Farbstoff gewonnen. Eine Sonderstellung in der Bedeutung nimmt der aus Meeresschnecken (Abb. 10) extrahierte echter Purpur (6,6'-Dibromindigo) ein. Eine Schnecke enthält nur 10 mg des Farbstoffes, so dass man für 2 m^2 Textil 10 000 Schnecken benötigte.

4 | Künstliche Farbmittel

Schon bald kam der Mensch auf Farbmittel, die man nur künstlich erzeugen kann. So haben die alten Ägypter das Ägyptisch Blau ($CaCuSi_4O_{10}$) (Abb. 11) und Ägyptisch Grün (grüngefärbter Wollastonit) erfunden, die aus Sand, Natron und Kupfer erschmolzen werden mussten [2]. In der feuchten Atmosphäre von Essig oder Urin wächst auf Bleiplatten Bleiweiß ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) (Abb. 12) und auf Kupferplatten Grünspan (basische Cu-acetate [3]). Während die