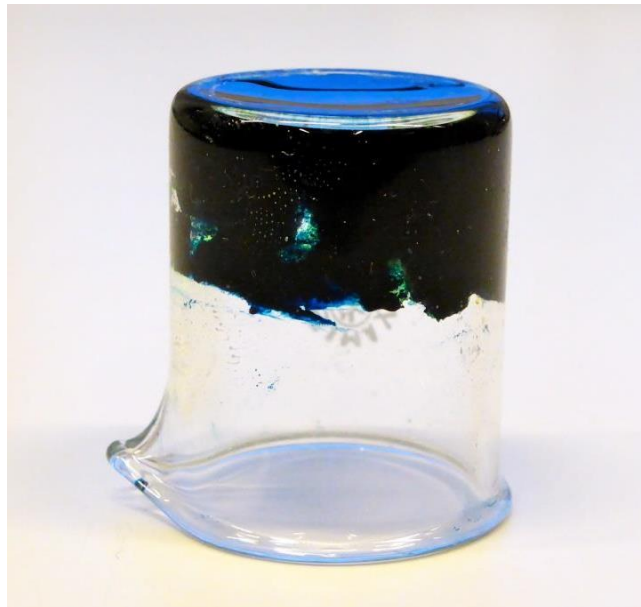


Sächsisches Landesgymnasium Sankt Afra

Besondere Lernleistung

Rheologische Untersuchungen des Berliner Blaus



Name: Celine Beier

Fach: Chemie

Interner Betreuer: Herr Dr. Viehweg

Externer Betreuer: Herr Prof. Dr. Odenbach

Abgabedatum: 15.12.2016

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| INHALTSVERZEICHNIS..... | 2 |
| 1 EINLEITUNG | 4 |
| 1.1 MOTIVATION..... | 4 |
| 1.2 RHEOLOGIE UND RHEOMETRIE | 5 |
| 1.3 BERLINER BLAU..... | 7 |
| 1.4 ZIELSETZUNG | 8 |
| 1.4.1 Fragestellung | 8 |
| 1.4.2 Vorgehensweise | 9 |
| 2 MATERIAL UND METHODEN..... | 10 |
| 2.1 HERSTELLUNG DER PROBEN | 10 |
| 2.1.1 Herstellung der Edukte | 10 |
| 2.1.2 Herstellung des Berliner Blaus | 10 |
| 2.2 RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 11 |
| 2.2.1 Untersuchung von Wasser | 12 |
| 2.2.2 Untersuchungen der Edukte | 12 |
| 2.2.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels | 12 |
| 2.2.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels | 13 |
| 2.2.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels | 13 |
| 2.2.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels..... | 13 |
| 2.2.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte..... | 13 |
| 3 ERGEBNISSE | 14 |
| 3.1 HERSTELLUNG DER PROBEN | 14 |
| 3.2 RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 16 |
| 3.2.1 Untersuchung von Wasser | 16 |
| 3.2.2 Untersuchungen der Edukte | 18 |
| 3.2.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels | 19 |
| 3.2.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels | 21 |
| 3.2.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels | 22 |
| 3.2.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels..... | 23 |
| 3.2.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte..... | 24 |
| 4 DISKUSSION..... | 26 |
| 4.1 HERSTELLUNG DER PROBEN | 26 |
| 4.2 RHEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN..... | 26 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4.2.1 | Untersuchung von Wasser | 26 |
| 4.2.2 | Untersuchungen der Edukte | 26 |
| 4.2.3 | Untersuchung des Berliner Blau-Gels | 27 |
| 4.2.4 | Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels | 28 |
| 4.2.5 | Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels | 29 |
| 4.2.6 | Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels..... | 30 |
| 4.2.7 | Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte..... | 30 |
| 4.3 | FEHLERQUELLEN | 31 |
| 4.4 | BEWERTUNG DER ERGEBNISSE HINSICHTLICH DER ZIELSTELLUNG | 32 |
| 5 | AUSBLICK | 34 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG | 35 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS | 36 |
| | DANKSAGUNG | 37 |
| | EIGENSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG | 38 |
| 8 | ANHANG | 39 |
| 8.1 | LISTE DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN..... | 39 |
| 8.2 | EINSTELLUNGEN DES VERWENDETEN VISKOSIMETERS..... | 39 |
| 8.2.1 | Untersuchung von Wasser | 39 |
| 8.2.2 | Untersuchungen der Edukte | 39 |
| 8.2.3 | Untersuchung des Berliner Blau-Gels | 39 |
| 8.2.4 | Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels | 39 |
| 8.2.5 | Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels | 39 |
| 8.2.6 | Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels..... | 40 |
| 8.2.7 | Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte..... | 40 |
| 8.3 | EINSTELLUNGEN DES VERWENDETEN MESSPROGRAMMES..... | 40 |
| 8.3.1 | Untersuchung von Wasser | 40 |
| 8.3.2 | Untersuchungen der Edukte | 40 |
| 8.3.3 | Untersuchung des Berliner Blau-Gels | 40 |
| 8.3.4 | Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels | 41 |
| 8.3.5 | Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels | 41 |
| 8.3.6 | Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels..... | 41 |
| 8.3.7 | Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte..... | 41 |

1 Einleitung

1.1 Motivation

Wolfgang Ostwald (1883-1943), der als Begründer der Kolloidchemie gilt, beschrieb in seinem 1915 erschienen Buch „Die Welt der vernachlässigten Dimensionen“ einen Versuch mit kolloidalem Berliner Blau, den er im Rahmen einer Vortragsreihe in Amerika vorführte:

„Ich habe in diesem ersten Standglas zwei sehr verdünnte Lösungen von Eisenchlorid und Ferrozyankalium zusammengegossen. Der entstehende Niederschlag von Berlinerblau ist so hoch dispers – er ist in der Tat kolloid, daß die Flüssigkeit zwar intensiv blau gefärbt, indessen mit dem bloßen Auge noch völlig klar erscheint. [...] Nun habe ich aber hier zwei noch konzentriertere, nämlich praktisch gesättigte Lösungen der zwei genannten Stoffe. Wenn ich nun diese zwei Flüssigkeiten zusammengebe und mit dem Glasstab umrühre, so nehmen Sie zunächst eine sehr bemerkenswerte äußere Erscheinung wahr. Die zwei Flüssigkeiten erstarren beim Umrühren zu einer käsigen Paste, die so steif ist, daß ich den Zylinder umkehren kann, ohne daß etwas herausläuft. Ich bitte, sich daran zu erinnern, daß diese Paste aus zwei vollkommen beweglichen Flüssigkeiten von nicht einmal übertrieben großer Viskosität entstanden ist.“ [1]

Dieses auch heute noch verblüffende Experiment motivierte mich in der 10. Klasse, die rheologischen Eigenschaften des gebildeten Gels genauer zu untersuchen. Im Rahmen eines Jugend-forscht-Projektes habe ich versucht, ein einfaches Viskosimeter zu konstruieren. Dieses konnte aber aufgrund der zur Viskositätsmessung verwendeten Kugelfallmethode, die nicht für die Untersuchung von nicht-newtonschen Fluiden geeignet ist, und der Konstruktion, welche nicht die erforderlichen Parameter erfassen konnte, für die Untersuchung der Viskosität und deren Änderungen nicht verwendet werden.

Im Rahmen meiner Besonderen Lernleistung möchte ich mit Unterstützung der TU Dresden die Untersuchungen am Lehrstuhl für Magnetofluidodynamik, Mess- und Automatisierungstechnik des Instituts für Strömungsmechanik fortführen.

1.2 Rheologie und Rheometrie

Das Wort „Rheologie“ leitet sich von den griechischen Wörtern *rheos* – *das Fließen* und *logos* – *die Lehre* ab und bezeichnet damit die „Lehre vom Fließen“ [2]. Als „Fließen“ einer Flüssigkeit definiert man die Deformation (Scherung) jedes Volumenelementes des Stoffes im Laufe der Zeit aufgrund einer auf das Fluid wirkenden Schubspannung ($\tau = \frac{F}{A}$). Dabei wird die Scherung des Volumenelements durch die Scherrate $\dot{\gamma}$, welche die zeitliche Änderung der Deformation angibt, beschrieben. Die dynamische Viskosität η stellt den Widerstand dar, den eine Flüssigkeit dieser Deformation, also ihrem Fließen, entgegensetzt. Es gilt:

$$\tau = \eta_{\dot{\gamma}} \cdot \dot{\gamma}$$

Die Viskosität¹ ist ein Stoffparameter, der den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate angibt (Abb. 1).

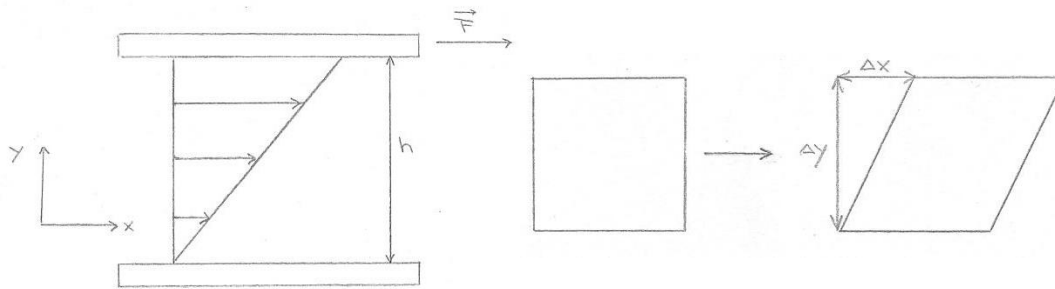


Abb. 1²: Zur Definition der Viskosität nach Newton nutzt man folgendes Gedankenexperiment: Eine Flüssigkeit mit der Höhe h befindet sich zwischen zwei unendlich weit ausgedehnten Platten, von denen die untere ruht und die obere durch eine auf sie wirkende Kraft parallel zur unteren Platte bewegt wird. Die Schubspannung beschreibt die Kraft pro Fläche, die die obere Platte mit der Geschwindigkeit v_0 bewegt. Die Flüssigkeit an der unteren ruhenden Wand ruht, die Flüssigkeit an der bewegten oberen Wand bewegt sich mit derselben Geschwindigkeit wie die Platte, dazwischen bildet sich in der Flüssigkeit ein lineares Strömungsprofil aus. Jede Schicht der Flüssigkeit erfährt eine Scherung, die beschrieben wird durch $\gamma = \frac{\Delta x}{\Delta y}$ beziehungsweise differenziell (bei „unendlich“ kleinen Flüssigkeitsschichten) durch $\gamma = \frac{dx}{dy}$. Die Änderung der Scherung über die Zeit bezeichnet die Scherrate ($\dot{\gamma} = \frac{\Delta \gamma}{\Delta t}$ bzw. $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt}$), die auch als Änderung der Geschwindigkeit bezogen auf Dicke der Flüssigkeitsschicht beschrieben werden kann: $\frac{\Delta \gamma}{\Delta t} = \frac{\Delta}{\Delta t} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta y} = \frac{\Delta}{\Delta y} \cdot \frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \dot{\gamma}$ (differenziell als $\frac{d\gamma}{dt} = \frac{dv}{dy} = \dot{\gamma}$). Die dynamische Viskosität ist der Proportionalitätsfaktor zwischen Schubspannung und Scherrate: $\frac{F}{A} = \eta \cdot \frac{v_0}{h}$ [4].

¹ Im Folgenden wird die dynamische Viskosität nur als Viskosität bezeichnet. Davon abzugrenzen sind die kinematische Viskosität, die den Quotienten aus dynamischer Viskosität und Dichte des Stoffes darstellt und die bei Schwingungsversuchen ermittelte komplexe Viskosität [3].

² Abbildung nach [4].

Die Viskosität ist stark von der Temperatur abhängig. Bei wachsender Temperatur fällt sie exponentiell ab [4].

Flüssigkeiten können nach der Änderung ihrer Viskosität in Abhängigkeit von verschiedenen Parametern unterteilt werden: Bei Newtonschen Flüssigkeiten (benannt nach Isaac Newton, der 1687 den Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate erkannte [2]) ist die Viskosität konstant und unabhängig von der Zeit und der Deformationsgeschwindigkeit. Beispiele sind Wasser und verschiedene Zuckerlösungen. Ist die Viskosität von der Scherrate abhängig, so bezeichnet man das Fluid als nicht-newtonsch. Wird bei steigender Scherrate die Viskosität größer, so ist die Flüssigkeit scherverdickend. Dieses Verhalten ist typisch für kolloidale Lösungen. Dagegen nimmt bei scherverdünnenden Fluiden die Viskosität bei steigender Scherrate ab, Beispiele sind verschiedene Polymerlösungen. Ein besonderes Verhalten zeigen Fluide mit einer Fließgrenze, die erst ab einer bestimmten mechanischen Belastung (Schubspannung) zu fließen beginnen. Die Viskosität einer Flüssigkeit kann außerdem von der Zeit abhängig sein [4].

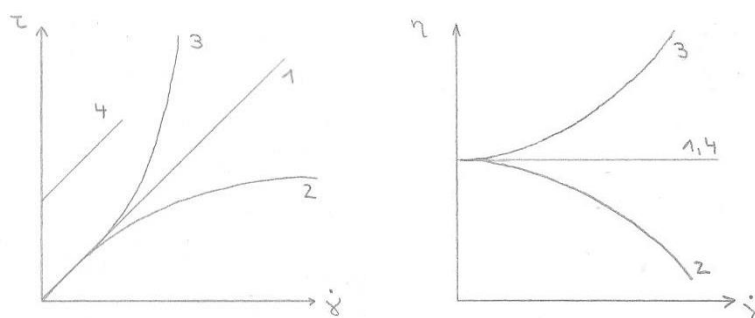


Abb. 2³: Abgebildet sind die qualitative Darstellung verschiedener Fließkurven (links) und der daraus resultierende Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate (rechts).
(1: newtonsches Fluid; 2: scherverdünnendes Fluid; 3: scherverdickendes Fluid; 4: Fluid mit Fließgrenze)

Stellt man den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Scherrate in einem Diagramm dar, entsteht eine Fließkurve (Abb. 2). Diese ist für jede Flüssigkeit charakteristisch und kann in einem dimensionslosen Zustand zum Vergleich verschiedener Flüssigkeiten verwendet werden. Zur Beschreibung der Fließfunktion gibt es verschiedene Fluidmodelle, die die entstehende Kurve bestmöglich modellieren sollen, um sie über verschiedene Parameter

³ Abbildung nach [4].

der mathematischen Funktion vergleichbar zu machen. Der Anstieg der Fließkurve ist nach $\tau = \eta_{\dot{\gamma}} \cdot \dot{\gamma}$ die Viskosität.

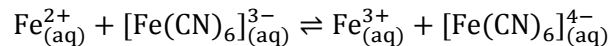
Ziel der Rheometrie, der Messung der rheologischen Eigenschaften, ist daher unter anderem die Aufnahme einer Fließkurve, das heißt, die Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Schubspannung und Scherrate, aus dem die Viskosität abgeleitet werden kann. Dazu können verschiedene Rheometertypen verwendet werden, beispielsweise Rotations-, Oszillations-, Kapillar- und Kugelfallviskosimeter, die jeweils für die Messung bestimmter Fließeigenschaften geeignet sind [3]. Mit Rotationsviskosimetern, welche sich durch einen rotierenden Teil des Messsystems auszeichnen, kann das viskose Verhalten einer Flüssigkeit bestimmt werden. Dazu wird meist die Drehzahl des Messkörpers vorgegeben und das wirkende Drehmoment gemessen werden. So kann die Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate bestimmt werden. Diese Messvariante bezeichnet man als scherratengesteuert. Bei schubspannungsgesteuerten Messungen wird dagegen über die Festlegung des Drehmoments und die Messung der Drehzahl die Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung bestimmt [4]. Zur Viskositätsbestimmung mit Rotationsviskosimetern können verschiedene Messgeometrien verwendet werden.

1.3 Berliner Blau

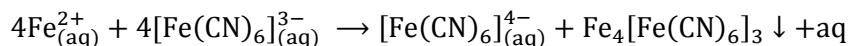
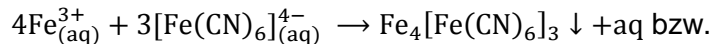
Berliner Blau (auch Preußischblau oder Turnbells Blau [5], [6]) ist ein zu Beginn des 18. Jahrhunderts von Johann Dippel und dem Farbenhersteller Diesbach entdecktes blaues Farbmittel, welches damals aus verunreinigter Pottasche und Vitriol (verunreinigtes Eisen(III)-sulfat) hergestellt wurde und das bis dahin als Pigment verwendete teure Aquamarinblau größtenteils ersetzte. Es fand und findet Verwendung in Tinten, Farben und Blaupausen. In der Analytik dient die Bildung als Nachweisreaktion für Eisen-, Hexacyanoferrat- und Cyanidionen [6], [7], [8].

Historisch wurden Turnbells Blau und Berliner Blau nach ihrer Herstellungsart unterschieden. Als Berliner Blau bezeichnete man das aus Eisen(III)-Ionen und Hexacyanoferrat(II)-Ionen gewonnene Farbmittel,

Turnbulls Blau wurde aus Eisen(II)-Ionen und Hexacyanoferrat(III)-Ionen hergestellt. Beide Stoffe sind jedoch identisch, da gilt [5]:



Außerdem existiert lösliches und unlösliches Berliner Blau. Dabei handelt es sich aus chemischer Sicht um unterschiedliche Verbindungen. Unlösliches Berliner Blau entsteht durch einen Überschuss der Eisen(III)- oder Eisen(II)-Ionen und fällt als Niederschlag aus [5]:



Lösliches Berliner Blau entsteht dagegen bei gleichem Stoffmengenverhältnis der beiden Edukte oder bei Überschuss der Hexacyanoferrat(II)-Ionen. Es handelt sich um einen anionischen Komplex der Zusammensetzung $[\text{FeFe}(\text{CN})_6]^-$, in den sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)-Ionen eingebunden sind und der mit verschiedenen Kationen (Na^+ , K^+ , NH_4^+) leicht lösliche Salze bildet [5], [9]. Lösliches Berliner Blau liegt als kolloidales Gel⁴ beziehungsweise als kolloidale Lösung vor [10].

Kolloid-disperse Systeme („kolloidale Lösungen“) sind Stoffgemische, bei denen die im Dispersionsmedium verteilten Teilchen, die Kolloide (abgeleitet vom griechischen Wort *kolloi – leimen*), eine mittlere Teilchengröße von etwa 1 – 500nm besitzen [11]. Damit stellen sie einen Zwischenzustand zwischen echten (homogenen) Lösungen und heterogenen Systemen dar. Charakteristisch ist der Tyndall-Effekt, die Streuung von Licht an den kolloidalen Teilchen des Systems [12].

1.4 Zielsetzung

1.4.1 Fragestellung

1. Unterscheidet sich das Berliner Blau-Gel in seinen rheologischen Eigenschaften von denen der Lösungen, aus denen es hergestellt wird?
2. Welche rheologischen Eigenschaften besitzt das Berliner Blau-Gel?
3. Besitzt das Mischungsverhältnis der Edukte einen Einfluss auf das rheologische Verhalten des Berliner Blau-Gels?

⁴ Als Berliner Blau-Gel wird im Folgenden die gelartige Substanz bezeichnet, welche sich beim Mischen der gesättigten Eduktlösungen bildet. Verdünnt mit Wasser ergibt sich daraus eine kolloidale Lösung.

1.4.2 Vorgehensweise

Als Vergleichsprobe wurde zunächst destilliertes Wasser auf die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate untersucht. Anschließend wurden gesättigte Lösungen von Eisen(III)-chlorid und Kaliumhexacyanoferrat(II) hergestellt und ihre Fließeigenschaften bestimmt. Durch Variation des Mischungsverhältnisses der Eduktlösungen wurden verschiedene kolloidale Berliner Blau-Gele synthetisiert. Das jeweilige Gel wurde auf die Abhängigkeit seiner Viskosität von der Zeit und von der Scherrate untersucht sowie auf das Vorhandensein einer Fließgrenze geprüft. Die so gewonnenen Daten wurden vergleichend ausgewertet.

2 Material und Methoden

2.1 Herstellung der Proben

2.1.1 Herstellung der Edukte

Es wurden gesättigte Lösungen von Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat⁵ ($\omega=47\%$ [12]) und Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat ($\omega=20\%$ [12]) hergestellt. Die entsprechende Masse an Reinstoff wurde mit einer Feinwaage abgewogen und in erwärmten destilliertem Wasser bestimmter Masse gelöst. Durch das Ausfallen einiger Kristalle beim Abkühlen der Lösung wurde kontrolliert, dass es sich um gesättigte Lösungen handelt.

2.1.2 Herstellung des Berliner Blaus

Das Berliner Blau-Gel wurde aus der gesättigten Eisen(III)-chlorid-Lösung und der gesättigten Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung, deren Volumina mit Feinpipetten bestimmt wurden, durch Zusammengeben der beiden Lösungen und anschließendes Umrühren mit einem Spatellöffel in einem Becherglas in den verschiedenen Mischungsverhältnissen 1:4, 1:5, 1:6 und 1:7 hergestellt.⁶ Eine Probe des Gels wurde über eine Zeit von 3 Stunden beobachtet.

Durch Verdünnen der Eduktlösungen mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:3 und Zusammengeben dieser wurde eine kolloidale Lösung des Berliner Blaus hergestellt. Diese wurde 3 Stunden auf makroskopische strukturelle Veränderungen beobachtet. Eine aus der kolloidalen Lösung entnommene, nochmals mit destilliertem Wasser verdünnte Probe wurde mit einem Laserstrahl auf einen Tyndall-Effekt geprüft.

⁵ Angaben zu den Herstellern der Chemikalien finden sich im Anhang auf Seite 39.

⁶ Die verwendete Bezeichnung für die Mischungsverhältnisse der Eduktlösungen bezieht sich auf das Verhältnis von 1 Volumenteil der Eisen(III)-chlorid-Lösung zum Gesamtvolumen. So bedeutet das Verhältnis 1:4, dass 1 Volumenteil der Eisen(III)-chlorid-Lösung und 3 Volumenteile der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung gemischt wurden.

2.2 Rheologische Untersuchungen

Für die rheologischen Untersuchungen wurden das Viskosimeter Physica MCR 301 der Firma Anton Paar und zur Auswertung der Daten am Computer das Programm RHEOPLUS/32 V3.61 benutzt.⁷ Das Viskosimeter wurde als Rotationsviskosimeter mit einer Kegel-Platte- und einer Platte-Platte-Geometrie verwendet (Abb. 3).

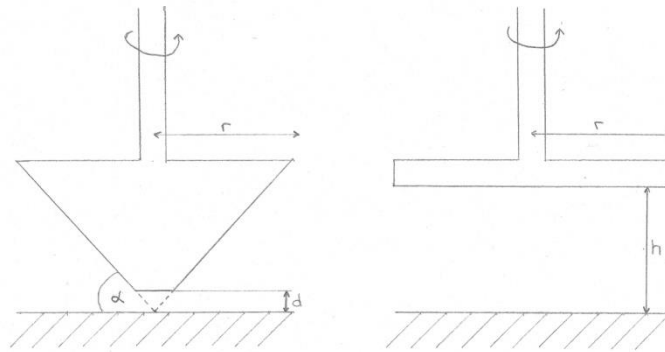


Abb. 3: Zu sehen ist der schematische Aufbau der beiden verwendeten Messgeometrien (links: Kegel-Platte-Geometrie, rechts: Platte-Platte-Geometrie). Eingezeichnet sind einige Größen, die in den nachfolgenden Tabellen genauer erläutert werden.

| Messgeometrie | Kegel-Platte |
|--|--|
| Radius r | $r=25\text{mm}$ |
| Öffnungswinkel α | $\alpha=1^\circ$ |
| Abstand d zwischen Kegel und Platte | $d=0,098\text{mm}$ |
| Beziehung zwischen ω und $\dot{\gamma}$ | $\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\alpha}$ |

Tab. 1: In der Tabelle sind einige charakterisierende Größen der verwendeten Kegel-Platte-Geometrie aufgeführt.

| Messgeometrie | Platte-Platte |
|--|-------------------------------------|
| Radius r | $r=25\text{mm}$ |
| Höhe h der Probe zwischen den Platten | $h=1\text{mm}$ (variabel) |
| Beziehung zwischen ω und $\dot{\gamma}$ | $\dot{\gamma} = \frac{\omega r}{h}$ |

Tab. 2: In der Tabelle sind einige charakterisierende Größen der verwendeten Platte-Platte-Geometrie aufgeführt.

Bis auf die Untersuchung der Fließgrenze wurde über das Computerprogramm die Scherrate eingestellt. Diese wird in eine Winkelgeschwindigkeit ω umgerechnet (Tab. 1 und Tab. 2), aus der dann eine Drehzahl bestimmt wird, mit der sich der obere Messkörper der Geometrie (Kegel oder Platte) dreht. Gemessen wird das übertragene Drehmoment, aus welchem die Schubspannung und die Viskosität errechnet

⁷ Im Folgenden werden nur einige für die Auswertung relevante Einstellungen des Rheometers und des Programmes zur Datenauswertung beschrieben. Die vollständigen zur Messung verwendeten Einstellungen sind im Anhang ab Seite 39 aufgeführt.

werden. Bei der Untersuchung der Fließgrenze wurde schubspannungsgesteuert gemessen. Vorgegeben wurde das Drehmoment die sich ergebende Drehzahl gemessen. So kann die Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung bestimmt werden.

Da die Viskosität stark temperaturabhängig ist, wurde die Temperatur während den Messungen mittels eines Peltier-Elements konstant auf 20 °C gehalten.

Zur Benetzung der gesamten Oberfläche der Messgeometrie wurde eine definierte Menge Probe verwendet.

2.2.1 Untersuchung von Wasser

Das destillierte Wasser wurde in einem Scherratenbereich von $\dot{\gamma}=100,0\ldots300,0\text{s}^{-1}$ auf die Abhängigkeit der Viskosität und der Schubspannung von der Scherrate untersucht. Dabei wurde eine Platte-Platte-Geometrie verwendet. Aus drei unabhängig voneinander aufgenommen Messreihen wurde ein Mittelwert bestimmt.

2.2.2 Untersuchungen der Edukte

Mit einer Kegel-Platte-Geometrie wurde der Scherratenbereich von $\dot{\gamma}=50,0\ldots1000,0\text{s}^{-1}$ auf die Abhängigkeit der Viskosität und der Schubspannung von der Scherrate untersucht.

2.2.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels

Das im Verhältnis 1:4 hergestellte Berliner Blau-Gel wurde unter Verwendung einer Platte-Platte-Geometrie auf die Abhängigkeit der Viskosität und der Schubspannung von der Scherrate in einem Scherratenbereich von $\dot{\gamma}=10,0\ldots1000,0\text{s}^{-1}$ untersucht. Es wurden 3 Messreihen, bei denen jeweils eine neue Probe des Berliner Blau-Gels verwendet wurde, aufgenommen. Aus diesen wurde der Mittelwert bestimmt.

2.2.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels

Das im Verhältnis 1:4 hergestellte Berliner Blau-Gel wurde schubspannungsgesteuert in einem Schubspannungsbereich von $\tau=20,0\ldots 50,0\text{ Pa}$ mit einer Platte-Platte-Geometrie untersucht. Bestimmt wurde dabei die Scherrate in Abhängigkeit von der Schubspannung. Aus drei Messreihen, für die jeweils eine neue Probe des Berliner Blau-Gel verwendet wurde, wurde der Mittelwert bestimmt.

2.2.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

Bei einer konstanten Scherrate von $\dot{\gamma}=400,0\text{ s}^{-1}$ wurde das im Verhältnis 1:4 hergestellte lösliche Berliner Blau-Gel über eine Zeit von 30 Minuten auf seine Viskosität untersucht. Dabei wurde eine Platte-Platte-Geometrie verwendet. Aus drei Messreihen, bei denen jeweils eine neue Probe von zuvor hergestelltem Berliner Blau-Gel verwendet wurde, wurde der Mittelwert bestimmt.

2.2.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

Bei den verschiedenen Scherraten $\dot{\gamma}_1=400,0\text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma}_2=525,0\text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma}_3=650,0\text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma}_4=775,0\text{ s}^{-1}$ und $\dot{\gamma}_5=900,0\text{ s}^{-1}$ wurde das im Verhältnis 1:4 hergestellte Berliner Blau-Gel mit einer Platte-Platte-Geometrie seine Viskosität in einer Zeit von 20 Minuten untersucht. Für jede Scherrate wurden 3 Messreihen aufgenommen, aus denen der Mittelwert gebildet wurde. Dabei wurde für jede Messreihe das als Probe verwendete Berliner Blau-Gel neu hergestellt.

2.2.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte

Die aus Eisen(III)-chlorid-Lösung und der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung in den Verhältnissen 1:4, 1:5, 1:6 und 1:7 hergestellten Proben wurden bei einer konstanten Scherrate von $\dot{\gamma}=650,0\text{ s}^{-1}$ unter Verwendung einer Platte-Platte-Geometrie auf ihre Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit ($t=10\text{ min}$) untersucht. Für jedes Mischungsverhältnis wurden 3 Messreihen aufgenommen, aus denen der Mittelwert bestimmt wurde. Für jede Messreihe wurde das Berliner Blau-Gel neu hergestellt.

3 Ergebnisse

3.1 Herstellung der Proben

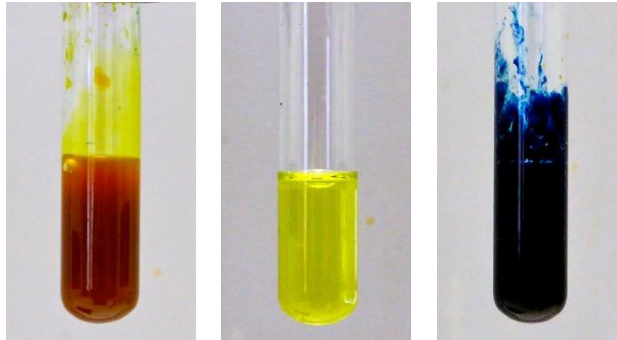


Abb. 4: Die Fotos zeigen die gesättigten Eduktlösungen von Eisen(III)-chlorid (links) und Kaliumhexacyanoferrat(II) (Mitte) und das daraus im Verhältnis 1:4 hergestellte kolloidale Berliner Blau-Gel (rechts).

Die gesättigte Lösung von Eisen(III)-chlorid war orange-gelblich und trüb, die gesättigte Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) dagegen klar und hellgelb. Beim Vermischen der gesättigten Eduktlösungen in den verschiedenen Verhältnissen entstand eine feste dunkelblaue gelartige Substanz (Abb. 4). Bei mehrmaliger Durchführung war makroskopisch kein Unterschied zwischen den hergestellten Proben erkennbar.

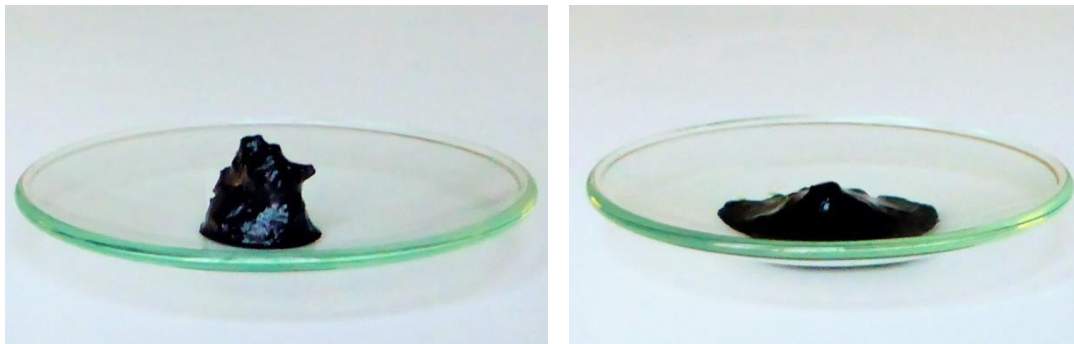


Abb. 5: Abgebildet ist das aus den gesättigten Eduktlösungen im Verhältnis 1:4 hergestellte Berliner Blau-Gel direkt nach der Herstellung (links) und nach 3 Stunden (rechts).

Das zunächst feste Berliner Blau-Gel war nach 3 Stunden deutlich flüssiger geworden (Abb. 5).

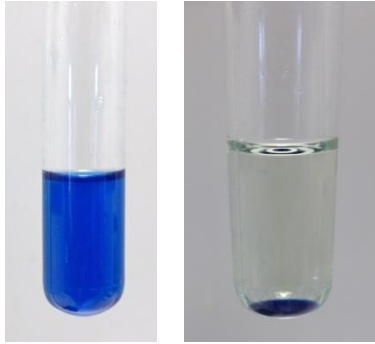


Abb. 6: Aus den im Verhältnis 1:3 vorverdünnten Eduktlösungen wurde eine kolloidale Berliner Blau-Lösung hergestellt. Die Fotos wurden direkt nach der Herstellung (links) und nach 3 Stunden (rechts) gemacht.

Die kolloidale Lösung des Berliner Blau war nach der Herstellung tiefblau und klar. Nach 3 Stunden war ein blauer Niederschlag ausgefallen und die wässrige Phase war fast farblos (Abb. 6).

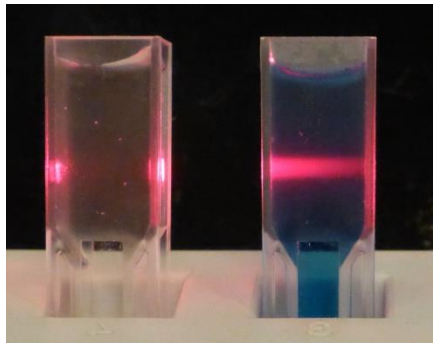


Abb. 7: Zu sehen sind mit destilliertem Wasser (links) und mit der verdünnten kolloidalen Berliner Blau-Lösung (rechts) gefüllte Küvetten. Ein von links kommender roter Laserstrahl ist im Wasser nicht sichtbar, in der Berliner Blau-Lösung dagegen streuen die kolloidalen Teilchen das einfallende Licht (Tyndall-Effekt) und der Strahl wird sichtbar.

Die nochmals mit destilliertem Wasser verdünnte kolloidale Lösung zeigte einen positiven Tyndalleffekt (Abb. 7).

3.2 Rheologische Untersuchungen

3.2.1 Untersuchung von Wasser

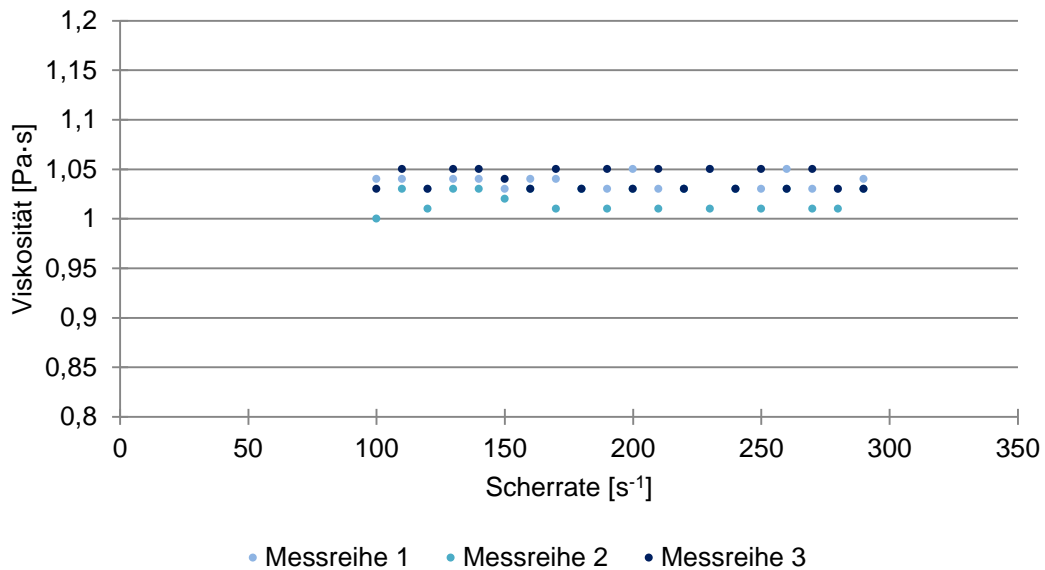


Abb. 8: Das Diagramm zeigt die Streuung der drei für die Viskosität von destilliertem Wasser in Abhängigkeit von der Scherrate aufgenommenen Messreihen.

Im Diagramm (Abb. 8) ist erkennbar, dass die einzelnen Messreihen für die Untersuchung von destilliertem Wasser nur sehr gering streuen.

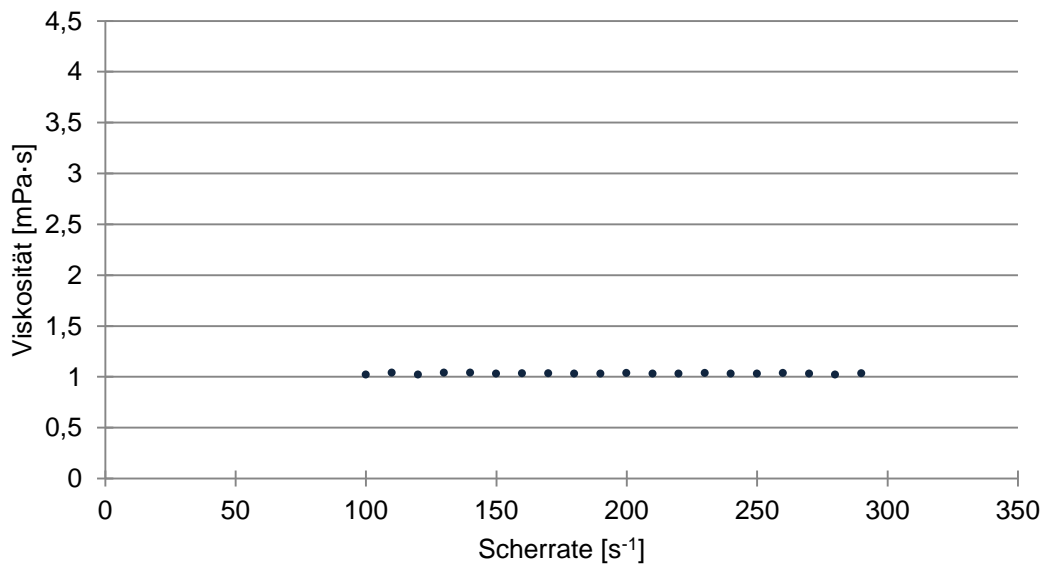


Abb. 9: Dargestellt ist der Mittelwert der drei Messreihen für die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bei destilliertem Wasser.

Im Viskositäts-Scherraten-Diagramm (Abb. 9) ist zu erkennen ist, dass die einzelnen gemittelten Werte eine zur Abszissenachse parallele Gerade

ergeben. Um diese streuen die einzelnen Punkte leicht. Der Mittelwert aller Messpunkte liegt bei $1,0\text{mPa}^8$.

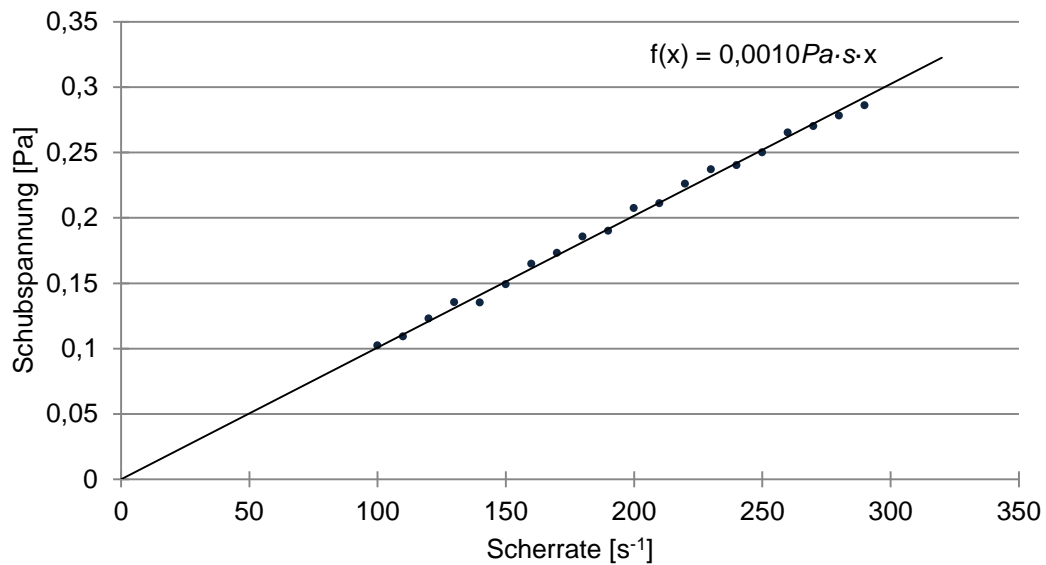


Abb. 10: Dargestellt ist die Fließkurve für destilliertes Wasser. Die Schubspannungswerte wurden aus den drei Messreihen gemittelt.

Im Diagramm (Abb. 10) ist die Fließkurve von destilliertem Wasser abgebildet. Erkennbar ist, dass sich durch Regression eine Ursprungsgerade mit der Steigung $1,0\text{mPa}\cdot\text{s}$ ergibt.

⁸ Die Viskosität wurde bis auf $0,1\text{mPa}\cdot\text{s}$, die Schubspannung auf $0,1\text{Pa}$ und Scherrate auf $0,1\text{s}^{-1}$ genau gemessen, daher werden im Folgenden auch entsprechend viele Nachkommastellen angegeben. Die vorgegeben Werte für die Scherrate beziehungsweise für die Schubspannung wurden ebenso genau eingestellt, für die bessere Lesbarkeit wird aber nur eine Nachkommastelle angegeben.

3.2.2 Untersuchungen der Edukte

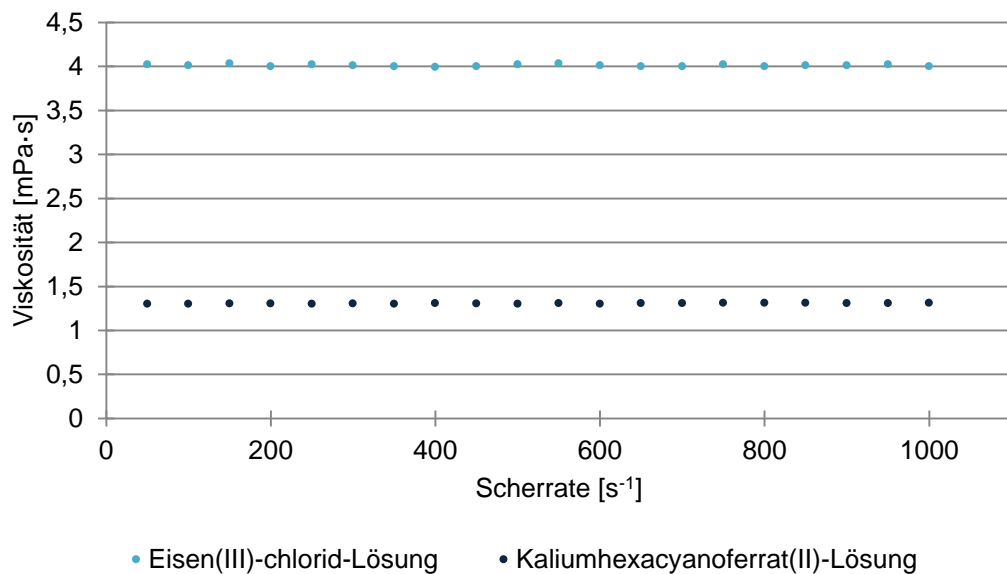


Abb. 11: Im Diagramm ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate bei gesättigter Eisen(III)-chlorid-Lösung und gesättigter Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung abgebildet. Die eingetragenen Punkte entsprechen den Mittelwerten aus drei Messreihen.

Im Viskositäts-Scherraten-Diagramm (Abb. 11) ist erkennbar, dass sich für die beiden Lösungen von Eisen(III)-chlorid und Kaliumhexacyanoferrat(II) im untersuchten Scherratenbereich von $\dot{\gamma} = 50,0 \dots 1000,0 \text{ s}^{-1}$ zwei zur Abszissenachse parallele Geraden ergeben. Die Viskosität der Eisen(III)-chlorid-Lösung ist mit $4,0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ größer als die der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung, welche $1,3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ beträgt.

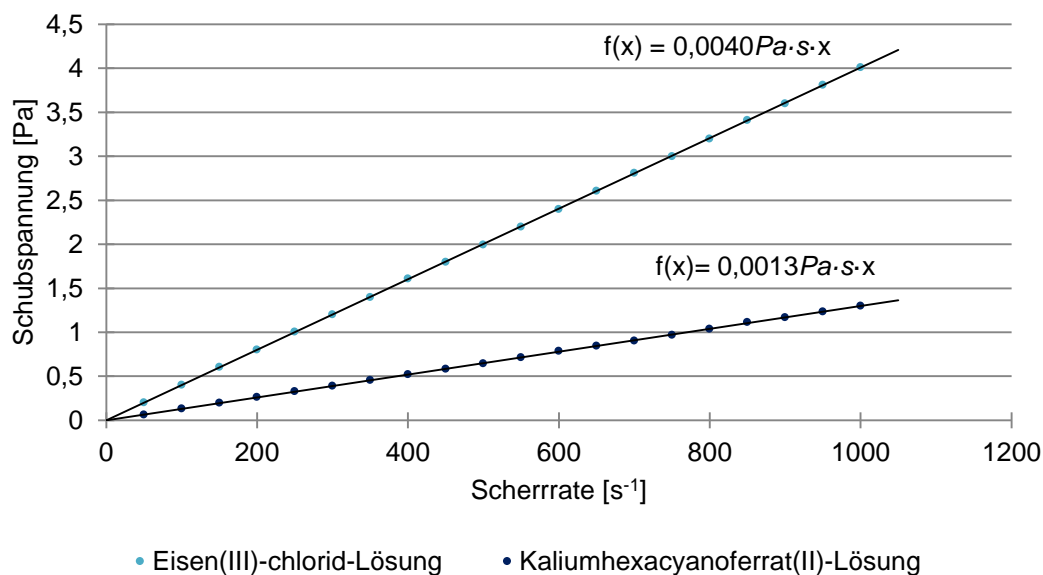


Abb. 12: Dargestellt sind die Fließkurven für Eisen(III)-chlorid-Lösung und Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung. Die Schubspannungswerte wurden aus drei Messreihen gemittelt.

Die beiden Fließkurven sind lineare Geraden, die durch den Koordinatenursprung verlaufen. Sie unterscheiden sich durch ihren Anstieg. Dieser ist bei der Eisen(III)-chlorid-Lösung $4,0\text{mPa}\cdot\text{s}$, bei der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung $1,3\text{mPa}\cdot\text{s}$.

3.2.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels

Die hergestellten Berliner Blau-Gele konnten, unabhängig vom Verhältnis der Edukte, aufgrund ihrer festeren elastischen Struktur nicht im Viskosimeter untersucht werden. Deshalb wurde das Gel mit einem Spatellöffel gerührt, bis es flüssiger geworden war und für die Untersuchungen verwendet werden konnte.

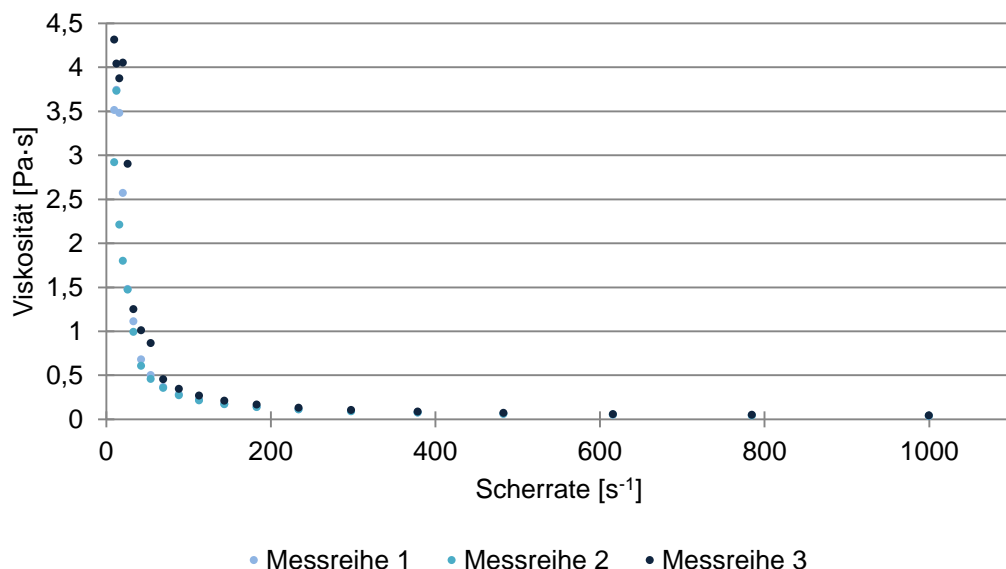


Abb. 13: Das Diagramm zeigt die Streuung der drei für die Viskosität von im Verhältnis 1:4 hergestellten Berliner Blau-Gel in Abhängigkeit von der Scherrate aufgenommenen Messreihen.

In Abb. 13 erkennt man, wie die einzelnen aufgenommenen Messreihen voneinander abweichen. Auffällig ist, dass die Abweichungen im kleinen Scherratenbereich größer sind als bei großen Scherraten, wo sie sich einander annähern. Vor allem die Anfangsviskositäten der Messreihen unterscheiden sich stark voneinander.

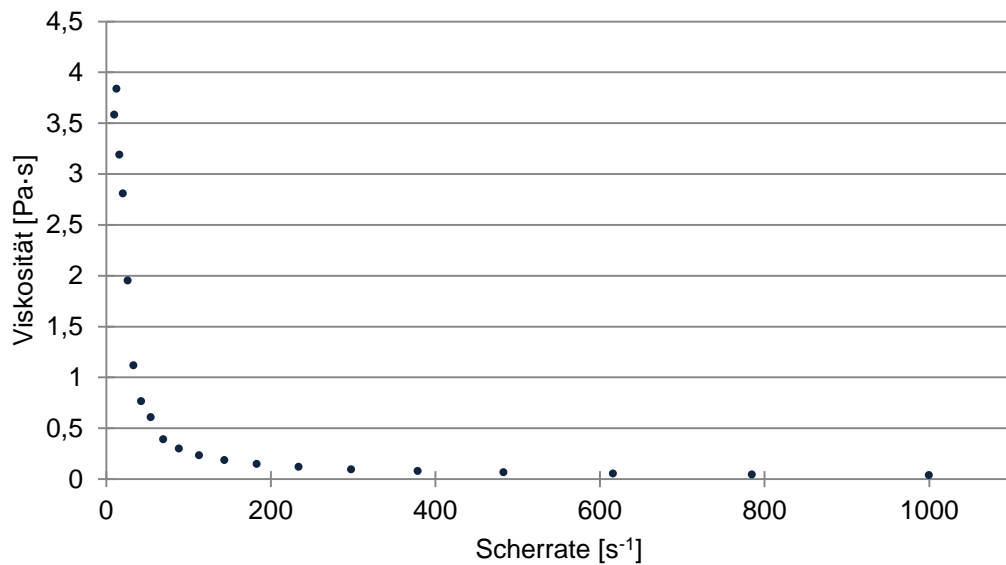


Abb. 14: Dargestellt ist der Zusammenhang zwischen Viskosität und Scherrate beim im Verhältnis 1:4 hergestellten Berliner Blau-Gel. Die eingetragenen Punkte sind Mittelwerte aus drei Messreihen.

Erkennbar ist, dass die Viskosität des Berliner Blau-Gels nicht konstant ist, sondern sich in Abhängigkeit von der Scherrate ändert. Zunächst wird die Viskosität nach einem Anfangswert von $3,5813 Pa \cdot s$ bei einer Scherrate von $10,0 s^{-1}$ größer, bis sie bei $12,7 s^{-1}$ ihr Maximum von $3,8367 Pa \cdot s$ erreicht. Anschließend wird mit zunehmender Scherrate die Viskosität kleiner, die Abnahme kann dabei durch eine Potenzfunktion mit der Funktionsgleichung $f(x)=57,37 Pa \cdot x^{-1,11}$ beschrieben werden. Die Viskosität ändert sich bei kleinen Scherraten am stärksten und nähert sich bei großen Scherraten einem Grenzwert an. Bei einer Scherrate von $1000,0 s^{-1}$ besitzt das Berliner Blau-Gel die kleinste gemessene Viskosität von $0,0369 Pa \cdot s$.

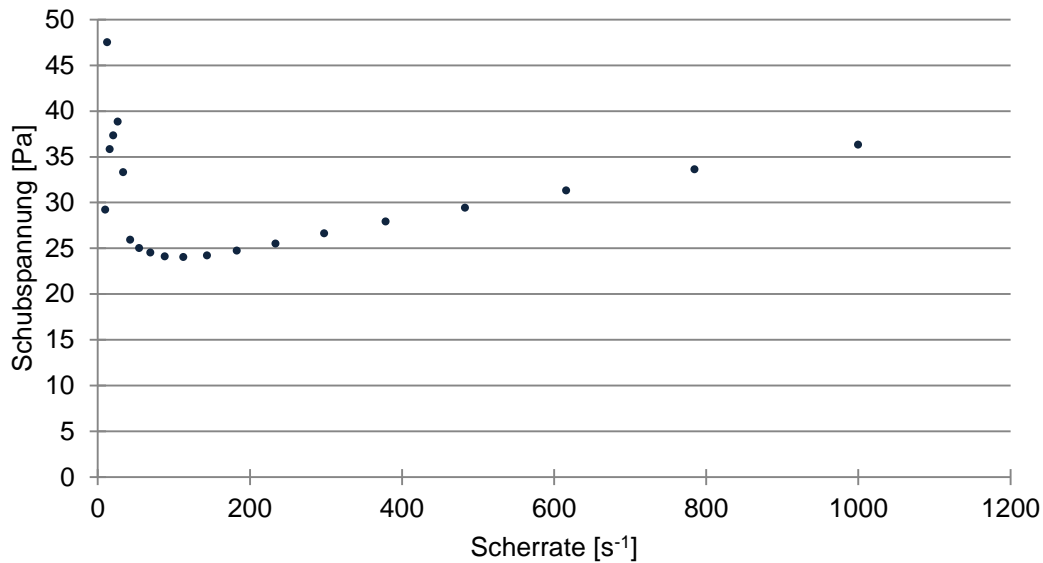


Abb. 15: Dargestellt ist die Fließkurven für im Verhältnis 1:4 hergestelltes Berliner Blau-Gel. Die Schubspannungswerte wurden aus drei Messreihen gemittelt.

Im Schubspannungs-Scherraten-Diagramm (Abb. 15) ist erkennbar, dass bei größer werdender Scherrate die Schubspannung zunächst bis zu einem Maximum bei $12,7s^{-1}$ zunimmt. Anschließend fällt bei steigender Scherrate die Schubspannung ab und erreicht bei $\dot{\gamma}=113,0s^{-1}$ ein Minimum von $24,0Pa$. Im Bereich von $\dot{\gamma}=113,0...1000,0s^{-1}$ steigt die Schubspannung gemäß einer quadratischen Funktion auf einen Endwert von $36,9Pa$ bei $1000,0s^{-1}$ an.

3.2.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels

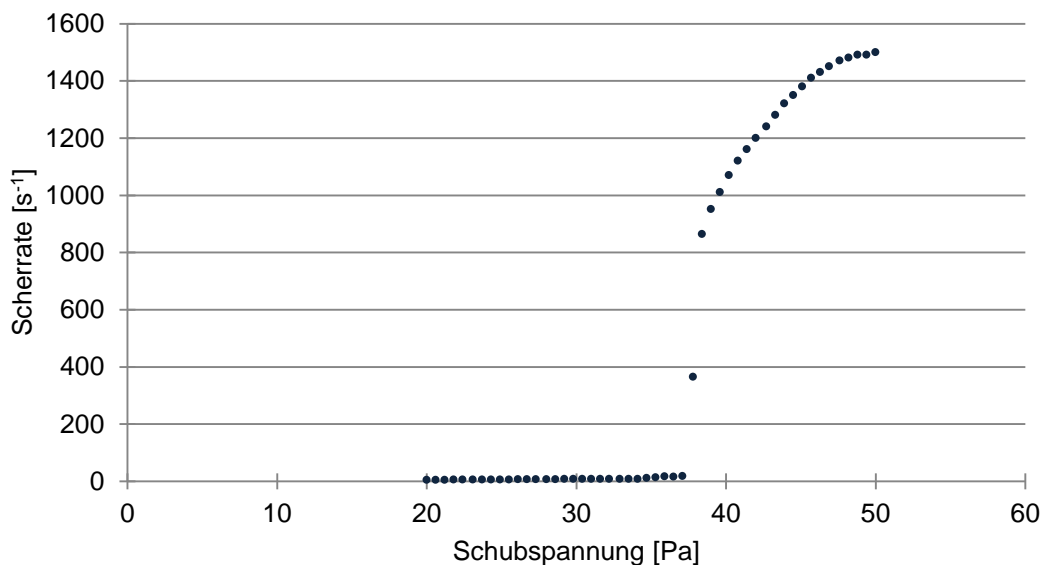


Abb. 16: Das Diagramm zeigt die Abhängigkeit der Scherrate von der Schubspannung im Schubspannungsbereich von $\tau=20...50Pa$ beim Berliner Blau-Gel (Verhältnis 1:4). Die dargestellten Punkte sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen.

Zu erkennen ist (Abb. 16), dass die Scherrate bei kleinen Schubspannung zwischen $\tau=20,0\ldots37,1\text{Pa}$ konstant ist. Zwischen den Messpunkten $\tau_1=37,1\text{Pa}$ und $\tau_2=37,8\text{Pa}$ steigt die Scherrate auf $364,3\text{s}^{-1}$ stark an. Anschließend wird bei weiter zunehmender Schubspannung die Scherrate gemäß einer quadratischen Funktion größer und erreicht am Ende der Messung bei $\tau=50,0\text{Pa}$ eine Scherrate von $1500,5\text{s}^{-1}$.

3.2.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

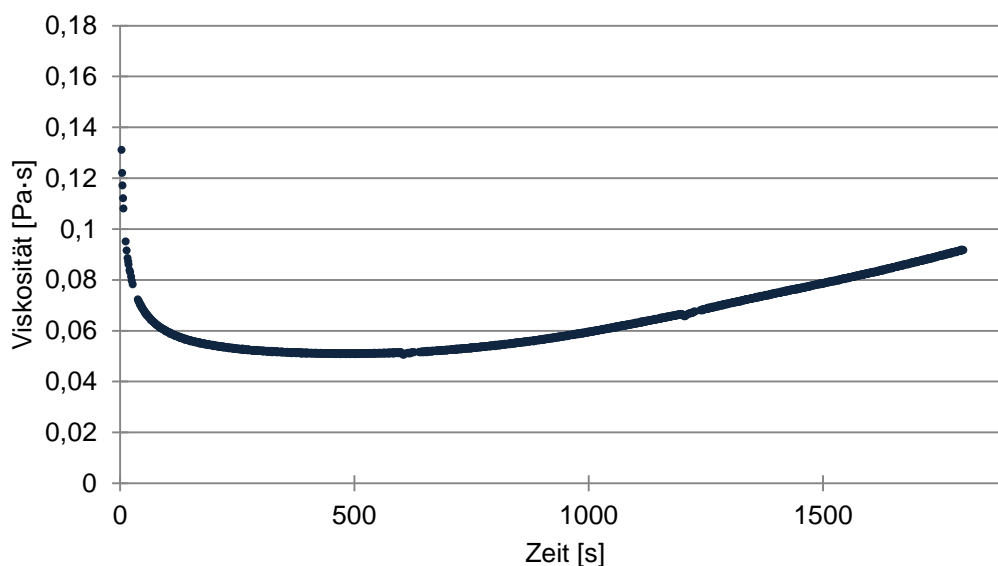


Abb. 17: Das Diagramm zeigt die Viskosität des Berliner Blau-Gels (Verhältnis 1:4) in Abhängigkeit von der Zeit bei einer konstanter Scherrate von $\dot{\gamma}=400\text{s}^{-1}$. Dargestellt ist der Mittelwert aus drei Messreihen.

Aus dem Diagramm (Abb. 17) geht hervor, dass sich die Viskosität bei einer konstanter Scherrate von $\dot{\gamma}=400,0\text{s}^{-1}$ über eine Zeit von 30 Minuten stark verändert. Von einem Anfangswert von $0,0130\text{Pa}\cdot\text{s}$ nimmt die Viskosität bis zu einer Zeit von etwa 400s stark ab, die Abnahme kann durch eine Potenzfunktion mit der Gleichung $f(x)=0,13\text{Pa}\cdot x^{-0,17}$ beschrieben werden. Anschließend bleibt die Viskosität bis etwa $t=600\text{s}$ bis auf kleine Schwankungen konstant bei einem Wert von $0,0508\text{Pa}\cdot\text{s}$. Ab $t=600\text{s}$ steigt die Viskosität linear an und erreicht beim Ende der Messung bei 1800s eine Viskosität von $0,0916\text{Pa}\cdot\text{s}$. Die Übergänge zwischen diesen einzelnen Bereichen, in denen der Graph der Viskositätsfunktion unterschiedlich verläuft, sind aufgrund kleiner Schwankungen der Messwerte nicht eindeutig festzustellen.

3.2.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

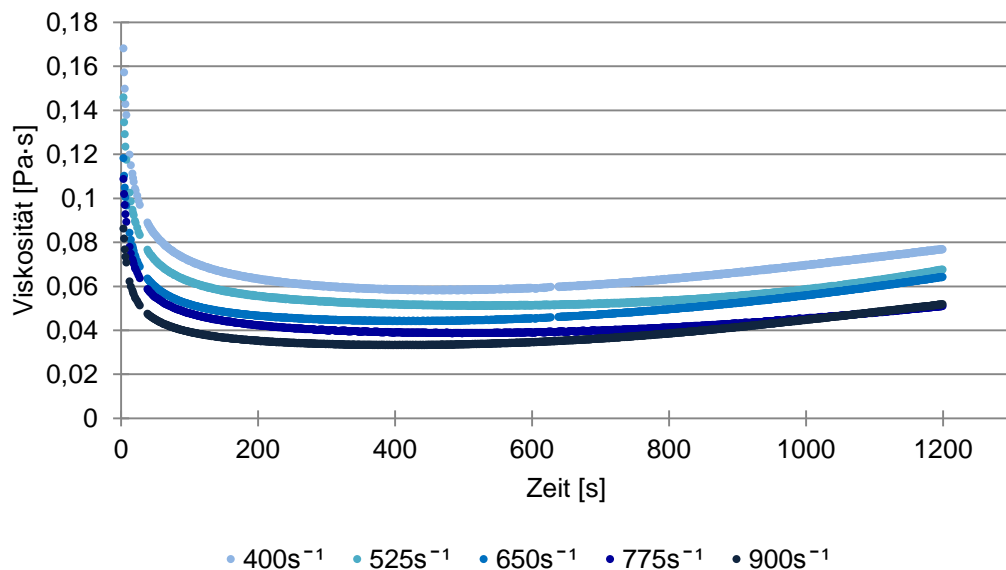


Abb. 18: Dargestellt ist die Abhängigkeit der Viskosität des im Verhältnis 1:4 hergestellten Berliner Blau-Gels von der Zeit bei verschiedenen Scherraten. Die Werte sind jeweils aus drei Messreihen gemittelt.

In Abb. 18 ist erkennbar, dass die Viskosität des Berliner Blau-Gels von der Scherrate abhängt. Die für verschiedene Scherraten gemessenen Viskositätsverläufe sind sich in ihrem qualitativen Verlauf sehr ähnlich und liegen bis zu einer Zeit von etwa 500s parallel untereinander, unterscheiden sich also nur durch den absoluten Wert ihrer Viskosität. Je größer die Scherrate, mit der die Probe untersucht wurde, desto kleiner ist die Viskosität des Berliner Blau-Gels. Nach 500s verlaufen die Graphen im Diagramm nicht mehr parallel zueinander, sondern nähern sich einander an und überlagern sich.

3.2.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte

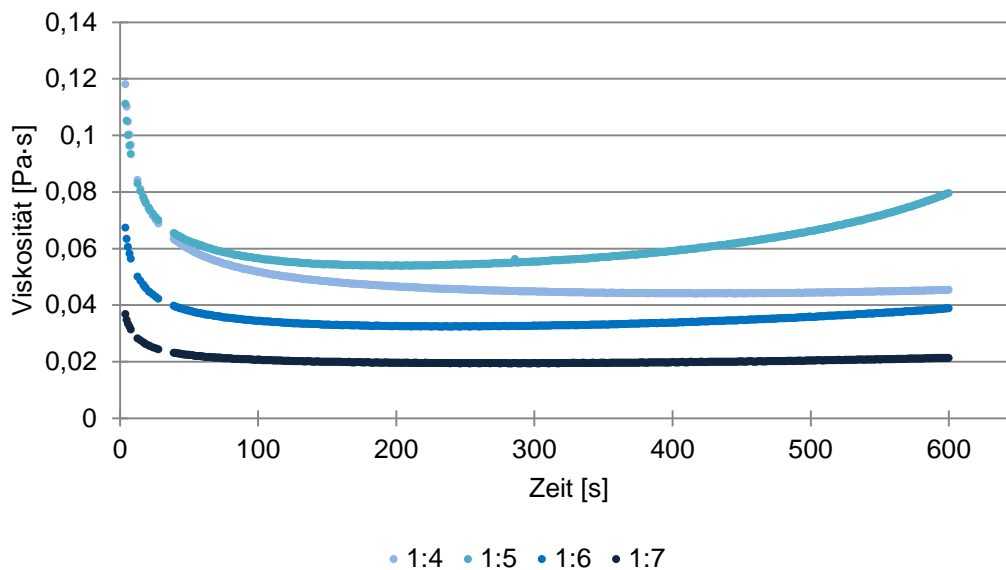


Abb. 19: Im Diagramm ist die Abhängigkeit der Viskosität von der Zeit des in den Verhältnissen 1:4, 1:5, 1:6 und 1:7 hergestellten Berliner Blau-Gels bei einer konstanten Scherrate von $\dot{\gamma}=650,0\text{s}^{-1}$ dargestellt. Die eingezeichneten Punkte sind Mittelwerte aus drei Messreihen.

Im Diagramm (Abb. 19) ist zu erkennen, dass sich die Viskositäten der in verschiedenen Mischungsverhältnissen hergestellten Berliner Blau-Gele voneinander unterscheiden. Das im Verhältnis 1:5 hergestellte Berliner Blau-Gel besitzt die größte Viskosität. Der Graph seiner Viskositätsfunktion nimmt bis $t=160\text{s}$ gemäß einer Potenzfunktion ab. Anschließend bleibt die Viskosität bis etwa $t=240\text{s}$ konstant bei $0,0539\text{Pa}\cdot\text{s}$ und steigt danach gemäß einer Funktion vierter Ordnung wieder an. Die Viskosität des im Verhältnis 1:4 hergestellten Berliner Blau-Gels verläuft bis $t=30\text{s}$ identisch. Anschließend nimmt die Viskosität weiter ab und erreicht etwa bei $t=400\text{s}$ ein Minimum bei einem Wert von $0,0441\text{Pa}\cdot\text{s}$. Danach steigt der Graph bis zum Ende der Messung linear auf $0,0453\text{Pa}\cdot\text{s}$ an. Die Graphen der Viskositätsfunktionen für die im Verhältnis 1:6 und 1:7 hergestellten Berliner Blau-Gele ähneln sich in ihrem qualitativen Verlauf, bis $t=350\text{s}$ verlaufen sie parallel. Zunächst nimmt der Wert der Viskosität gemäß einer Potenzfunktion ab und erreicht bei $t=160\text{s}$ ein Funktionsminimum. Dieses liegt beim im Verhältnis 1:6 hergestellten Berliner Blau-Gels bei $0,0323\text{Pa}\cdot\text{s}$, beim Verhältnis 1:7 bei $0,0194\text{Pa}\cdot\text{s}$. Die Funktion des im Verhältnis 1:6 hergestellten Berliner Blau-Gels steigt anschließend bis zum Ende der Messung linear auf einen Wert

von $0,0387 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ an und nähert sich damit der Funktion des im Verhältnis 1:4 hergestellten Berliner Blau-Gels. Die Viskosität des Berliner Blau-Gels in der Zusammensetzung 1:7 bleibt dagegen bis auf geringfügige Schwankungen konstant.

4 Diskussion

4.1 Herstellung der Proben

Aus den in verschiedenen Verhältnissen zusammengegebenen gesättigten Lösungen von Eisen(III)-chlorid und Kaliumhexacyanoferrat(II) bildete sich, da ein Überschuss von Hexacyanoferrat(II)-Ionen vorliegt, das Berliner Blau-Gel. Die beiden vorverdünnten Lösungen ergaben dagegen eine kolloidale Lösung. Die geringere Konzentration gestattet die Beobachtung des Tyndall-Effekt. Die Streuung des Lichts belegt, dass sich die in der Lösung vorhandenen Teilchen im Größenbereich von $1 - 500\text{nm}$ befinden [11].

Dass sich das hergestellte Gel über die Zeit von 3 Stunden verändert und flüssiger wird, deutet, genau wie die Veränderung der kolloidalen Lösung, darauf hin, dass das kolloidale Berliner Blau, unabhängig davon, ob es als Gel oder kolloidale Lösung vorliegt, instabil ist. Zu vermuten ist, dass es in unlösliches Berliner Blau umgewandelt wird, welches im Reagenzglas als blauer Niederschlag ausfällt und sich am Boden absetzt. Dabei sinkt die Konzentration in der kolloidalen Lösung und im Gel – die Lösung wird farblos und das Berliner Blau-Gel flüssiger.

4.2 Rheologische Untersuchungen

4.2.1 Untersuchung von Wasser

Sowohl im Viskositäts-Scherraten-Diagramm (Abb. 9) als auch im Schubspannungs-Scherraten-Diagramm (Abb. 10) ist erkennbar, dass die Viskosität von Wasser unabhängig von der Scherrate ist. Damit wurde bestätigt, dass es sich bei Wasser um eine newtonsche Flüssigkeit handelt. Der aus beiden Diagrammen bestimmte Viskositätswert stimmt exakt mit dem Tabellenwert von $\eta=1,0\text{mPa}\cdot\text{s}$ überein [2].

4.2.2 Untersuchungen der Edukte

Die beiden Eduktlösungen verhalten sich im untersuchten Scherratenbereich von $\dot{\gamma}=50\ldots1000\text{s}^{-1}$ newtonsch. Das ist sowohl an der sich im Viskositäts-Scherraten-Diagramm (Abb. 11) ergebenden Geraden, die parallel zur Abszissenachse ist, als auch an der linear durch den Koordinatenursprung

verlaufenden Fließkurve (Abb. 12) erkennbar. Die gesättigte Eisen(III)-chlorid-Lösung hat eine Viskosität von $4,0\text{mPa}\cdot\text{s}$ und die gesättigte Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung von $1,3\text{mPa}\cdot\text{s}$. Grund für das newtonsche Verhalten beider Lösungen könnte sein, dass es sich um wässrige Lösungen handelt, die größtenteils aus dem Lösungsmittel Wasser bestehen und daher in den rheologischen Eigenschaften sehr denen des Wassers ähneln. Die Viskositäten beider Lösungen sind größer als die von Wasser, da aquatisierte Ionen vorhanden sind, die die Viskosität erhöhen.

4.2.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels

Das Berliner Blau-Gel konnte, unabhängig vom Verhältnis der Edukte, aufgrund seiner festeren und elastischen Struktur nicht im Viskosimeter untersucht werden. Es musste zunächst mit einem Spatellöffel gerührt werden. Dadurch erhalten alle untersuchten Proben eine individuelle, nicht zu standardisierende Vorgeschichte, welche die größeren Abweichungen der einzelnen Messreihen voneinander erklärt.

Das Berliner Blau-Gel zeigt deutlich vom newtonschen Verhalten abweichende Fließeigenschaften. Mit zunehmender Scherrate sinkt die Viskosität (Abb. 14). Diese Scherverdünnung steht im Gegensatz zum für kolloidale Lösungen charakteristischen scherverdickenden Verhalten. Auch im Schubspannungs-Scherraten-Diagramm (Abb. 15) zeigt sich ab einer Scherrate von 113s^{-1} ein scherverdünnendes Verhalten.

Der Anstieg der Viskositäts- und Schubspannungsfunktionen (Abb. 14 und Abb. 15) bei kleinen Scherraten bis zu einem Maximum bei $12,7\text{s}^{-1}$ und das anschließende Abfallen deuten auf eine Fließgrenze hin. Wenn das System erst ab einer bestimmten Schubspannung fließt, steigt die Viskosität bis zu dieser Schubspannung, die mit einer zugehörigen Scherrate verbunden ist, an. Der Grund dafür ist, dass die Probe bis zur Fließgrenze keine viskosen Eigenschaften zeigt [2]. Dadurch kann für eine Scherrate, deren Schubspannung unterhalb der Fließgrenze liegt, kein eindeutiger Wert bestimmt werden. Die gemessenen Werte bis zur Fließgrenze sind Messfehler, durch die der Anstieg der Viskositäts- und Schubspannungsfunktionen bei kleinen Scherraten erklärt werden kann. Ist die Fließgrenze, die im Bereich des Maximums liegen muss, überschritten,

können für die Scherraten eindeutige Schubspannungen aufgezeichnet werden.

Die minimale Viskosität des Berliner Blau-Gels bei einer Scherrate von 1000s^{-1} ist mit $0,0369\text{Pa}\cdot\text{s}$ deutlich größer als die Viskositäten der Edukte.

Diese rheologischen Eigenschaften, welche sich vom newtonschen Verhalten der Edukte unterscheiden, verdeutlichen, dass sich bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid-Lösung und Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung zum Berliner Blau-Gel Veränderungen auf mikrostruktureller Ebene ergeben. Diese führen zu einem anderen Fließverhalten.

Bei diesen Untersuchungen wurde die Zeitabhängigkeit der Viskosität noch nicht miteinbezogen. Die gemessenen Werte können daher nur ein vom rheologischen Verhalten der Eduktlösungen abweichendes Fließverhalten und damit die Bildung eines Berliner Blau-Gels belegen.

4.2.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels

Bis zur Fließgrenze zeigt die Probe kein viskoses Verhalten, das heißt, bei Belastung durch die wirkende Schubspannung deformiert sich das Fluid nur gering [2]. Die Scherraten für Schubspannungen unterhalb der Fließgrenze sind folglich sehr gering. Sobald die durch die Schubspannung auf die Probe wirkenden Kräfte größer als die inneren Strukturkräfte sind, beginnt diese zu fließen [2]. In diesem Moment steigt die Scherrate im Scherraten-Schubspannungs-Diagramm deutlich an, da sich die obere Platte der Messgeometrie stärker dreht. Dieser Punkt wird als „Fließgrenze“ bezeichnet. Bei der Bestimmung der Fließgrenze ist zu beachten, dass diese von der Auflösung der Sensoren des verwendeten Messgeräts abhängt [2].

Wie im Diagramm (Abb. 16) zu erkennen ist, ist die Scherrate beim im Verhältnis 1:4 hergestellten Berliner Blau-Gel bis zu einer Schubspannung von $\tau=37,1\text{Pa}$ sehr gering. Das ist der Bereich, in dem sich der Messkörper kaum dreht. Das Gel verhält sich nicht viskos und die Fließgrenze wird nicht überschritten. Zwischen den Messpunkten $\tau_1=37,1\text{Pa}$ und $\tau_2=37,8\text{Pa}$ steigt die Scherrate stark an. Die Fließgrenze liegt also zwischen diesen beiden Messpunkten. Eine genauere Aussage kann aufgrund des Abstandes der Messpunkte voneinander nicht getroffen werden. Der Einfluss der Zeit auf die Messergebnisse wurde vernachlässigt.

4.2.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

Bei konstanter mechanischer Belastung durch die Untersuchung im Viskosimeter mit einer konstanten Scherrate verändert sich die Viskosität des kolloidalen Berliner Blaus über die Zeit. Daraus folgt, dass das Berliner Blau-Gel kein stabiles System ist. So kann die Änderung der Viskosität bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Viskosität und Scherrate erklärt werden: Die Viskosität des Systems verändert sich über die Zeit, unabhängig davon, ob die Scherrate konstant gehalten oder verändert wird.

Eine mögliche Erklärung für die zeitabhängige Veränderung der Viskosität wäre, dass zunächst durch die mechanische Belastung während der Untersuchung im Viskosimeter intermolekulare Bindungen zwischen den Teilchen im Berliner Blau-Gel zerstört werden, wodurch diese besser aneinander vorbei fließen und die Viskosität kleiner wird. Gleichzeitig ist das hergestellte lösliche kolloidale Berliner Blau aber nicht stabil und wandelt sich in die unlösliche Form um. Anders als bei den Untersuchungen im Reagenzglas kann das unlösliche Berliner Blau aufgrund der ständigen Belastung nicht als Niederschlag absinken, sondern bildet eine Suspension des unlöslichen Berliner Blaus. Dieser Übergang könnte ablaufen, indem sich zunächst kleine Kristallkeime bilden, die anschließend wachsen. Je größer die Kristalle werden, desto größer wird die Viskosität der Suspension des unlöslichen Berliner Blaus, da die Teilchen weniger gut aneinander vorbei fließen können. So könnte erklärt werden,

- 1.) warum die Viskosität erst durch die mechanische Belastung der Probe abnimmt,
- 2.) dann in einem Bereich, in dem entweder die Umwandlung zum unlöslichen Berliner Blau noch nicht begonnen hat, die Effekte so klein sind, dass sie keine Auswirkungen zeigen oder sich die beiden Effekte ausgleichen, konstant bleibt und
- 3.) anschließend aufgrund der Bildung immer größerer Kristalle im weiteren zeitlichen Verlauf ansteigt.

4.2.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

Um trotz der Zeitabhängigkeit der Viskosität Aussagen über die Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate treffen zu können, wurden Berliner Blau-Gele desselben Mischungsverhältnisses bei verschiedenen Scherraten auf die Zeitabhängigkeit der Viskosität untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Viskosität des Berliner-Blau-Gels bei unterschiedlichen Scherraten verschieden ist (Abb. 18). Je größer die Scherrate, desto kleiner ist die Viskosität. Das deutet auf ein scherverdünnendes Verhalten hin. Dieses steht im Gegensatz zum erwarteten scherverdickenden Verhalten, welches typisch für kolloidale Lösungen ist [4]. Eine Erklärung dafür kann nicht gegeben werden.

Die Graphen der Viskositätsfunktionen liegen im Diagramm (Abb.18) bis $t=500s$ parallel zueinander. Anschließend verlaufen sie unregelmäßig und überlagern sich teilweise. Das spricht dafür, dass die kolloidale Lösung ein anderes scherratenabhängiges Fließverhalten zeigt als die Suspension des unlöslichen Berliner Blaus.

4.2.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte

Die Viskosität des Berliner Blau-Gels ist vom Mischungsverhältnis der Eduktlösungen abhängig. Die Graphen der Viskositätsfunktionen (Abb. 19) der Berliner Blau-Gele in den Verhältnissen 1:4, 1:6 und 1:7 ähneln sich in ihren qualitativen Verläufen. Sie unterscheiden sich nur durch die absoluten Viskositätswerte. Für sie gilt, dass die Viskosität kleiner wird, wenn der Anteil der Eisen(III)-chlorid-Lösung am Gesamtvolumen geringer wird. Erklärt werden könnte das dadurch, dass die Konzentration des gelösten Berliner Blaus in der Probe durch die überschüssige Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung geringer wird. Sind weniger, das nicht-newtonsche Verhalten bestimmende Teilchen in der Lösung vorhanden, sinkt die Viskosität und nähert sich der Viskosität der Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung an.

Nicht erklärt werden kann, warum die Viskositätsfunktion des im Verhältnis 1:5 hergestellten Berliner Blau-Gels die größte Viskosität besitzt und sich in

ihrem Verlauf stark von denen der anderen Verhältnisse unterscheidet. Da dieses Verhalten mehrfach reproduziert werden konnte, können grobe zufällige Fehler, wie beispielsweise ein Mischungsfehler, ausgeschlossen werden.

4.3 Fehlerquellen

Die hergestellten Proben des Berliner Blau-Gels unterscheiden sich aufgrund der Messungenauigkeit der verwendeten Pipetten in ihrer Zusammensetzung, was unterschiedliche rheologische Eigenschaften zur Folge hat. Zufällige Fehler durch verunreinigte Chemikalien und Laborgeräte können nicht vollständig ausgeschlossen werden, durch die Verwendung derselben Chemikalien über das gesamte Experiment und die gründliche Reinigung der verwendeten Geräte wurden diese aber möglichst vermieden. Durch die Scherbelastung während der Untersuchung kann sich die Probe aufgrund von Reibungseffekten erwärmen und damit ihre Viskosität verändern. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurde die gesamte Messgeometrie mit der Probe durch ein Peltier-Element gekühlt.

Um den Einfluss dieser zufälligen Fehler auf die Messergebnisse möglichst gering zu halten, wurden, mit Ausnahme der Untersuchungen der Eduktlösungen, für jedes Teilexperiment drei Messreihen aufgenommen und jeweils ein Mittelwert bestimmt. Die Abweichungen der einzelnen gemittelten Messreihen sind bei der Untersuchung von Wasser sehr gering. Das deutet darauf hin, dass der Einfluss zufälliger Fehler sehr gering und die Präzision der Messreihen sehr groß ist. Beim Berliner Blau-Gel sind die Abweichungen der Messreihen voneinander größer. Zu erklären ist das dadurch, dass das hergestellte Berliner Blau-Gel bei der Probenvorbereitung manuell gerührt werden musste. Durch dieses nicht quantifizierbare Umrühren erhalten alle Proben eine andere Vorgeschichte. Im Diagramm (Abb. 13) äußert sich das vor allem in den unterschiedlichen Anfangsviskositäten der Proben.

Ein systematischer Fehler bei den rheologischen Messungen kann der Wandschlupf sein, das heißt, dass die Haftung zwischen Probe und Messgeometrie nicht ideal ist und die Messung beeinflusst [4]. Um diesen Fehler abzuschätzen, wurde zunächst Wasser als Vergleichsprobe

untersucht. Der gemessene Viskositätswert stimmt mit dem Tabellenwert überein. Damit sind die Messungen präzise und richtig.

Bei den Untersuchungen von Wasser und den Eduktlösungen können qualitative und quantitative Aussagen über die jeweiligen Viskositäten getroffen werden. Beim Berliner Blau hängt der absolute Viskositätswert von der Vorgeschichte des Fluids ab. Die Abweichungen der gemittelten Viskositätsfunktionen voneinander sind viel größer als die der einzelnen Messreihen zum Mittelwert. Deshalb können die gewonnenen Daten trotzdem interpretiert werden und qualitative Aussagen über das Fließverhalten des Berliner Blaus getroffen werden.

4.4 Bewertung der Ergebnisse hinsichtlich der Zielstellung

Nach den vorliegenden Untersuchungen können die zu Beginn der Arbeit gestellten Fragen beantwortet werden.

1. Unterscheidet sich das Berliner Blau-Gel in seinen rheologischen Eigenschaften von denen der Lösungen, aus denen es hergestellt wird?

Die gesättigten Eisen(III)-chlorid- und Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösungen zeigen ein newtonsches Fließverhalten, das heißt, ihre Viskositäten sind unabhängig von der Zeit und von der Scherrate. Dagegen verhält sich das Berliner-Blau-Gel eindeutig nicht-newtonsch. Seine Viskosität ist sowohl von der Zeit als auch von der Scherrate abhängig und eine Größenordnung größer als die Viskositäten der Eduktlösungen.

2. Welche rheologischen Eigenschaften besitzt das Berliner Blau-Gel?

Die Viskosität des Berliner Blau-Gels verändert sich im Lauf der Zeit. Bei konstanter Scherrate nimmt sie erst ab und wird anschließend wieder größer. Außerdem verhält sich das Berliner Blau-Gel scherverdünnend – bei zunehmender Scherrate nimmt die Viskosität ab. Es konnte festgestellt werden, dass es eine Fließgrenze besitzt. Somit muss eine bestimmte mechanische Belastung wirken, damit es zu fließen beginnt.

3. *Besitzt das Mischungsverhältnis der Edukte einen Einfluss auf das rheologische Verhalten des Berliner Blau-Gels?*

Die Viskosität sinkt mit abnehmender Konzentration der Eisen(III)-Ionen in der Probe (1:4, 1:6, 1:7). Das Verhalten der Viskosität über die Zeit ändert sich dabei nicht. Nur das im Verhältnis 1:5 hergestellte Berliner Blau-Gel folgt diesem Trend nicht. Es zeigt im Vergleich zu den anderen Lösungen die größte Viskosität.

5 Ausblick

In dieser Arbeit konnten qualitative Aussagen über die rheologischen Eigenschaften des Berliner Blaus getroffen werden. Die quantitativen Aussagen sind noch mit einem zufälligen Fehler behaftet, der vor allem auf die unterschiedlichen Vorgeschichten des als Probe verwendeten Berliner Blaus zurückzuführen ist. Um das Fließverhalten auch mit absoluten Werten beschreiben zu können, muss eine Möglichkeit gefunden werden, die Vorbereitung der einzelnen Proben zu standardisieren.

Um die These dieser Arbeit zu belegen, dass das zeitabhängige Verhalten der Viskosität auf eine Umwandlung des löslichen in das unlösliche Berliner Blau zurückzuführen ist, sind weitere Untersuchungen nötig. Zum Beispiel könnten eine Bestimmung der Teilchengröße, die Untersuchung physikalischer und chemischer Eigenschaften und die Verwendung anderer Salze mit Hexacyanoferrat(II)-Ionen Erkenntnisse über die Veränderungen der Struktur des Berliner Blaus während der mechanischen Belastung durch die Scherung liefern. Eventuell ergibt sich daraus auch eine Erklärung für das beobachtete scherverdünnende Verhalten, welches im Gegensatz zum erwarteten und für kolloidale Lösungen typischen scherverdickenden Verhalten, steht.

Die vergleichsweise hohe Viskosität des im Verhältnis 1:5 hergestellten Berliner Blaus kann bisher noch nicht erklärt werden. Ob es sich dabei um einen Artefakt handelt, kann durch Untersuchung weiterer Verdünnungen der gesättigten Eduktlösungen (1:3, 1:8, 1:9) und ein genaueres Auflösen des Bereichs um 1:5 überprüft werden.

6 Zusammenfassung

Gibt man zu einer gesättigten Eisen(III)-chlorid- eine gesättigte Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung im Überschuss, so bildet sich ein kolloidales Berliner Blau-Gel der Zusammensetzung $K[FeFe(CN)_6]$. Füllt man damit ein Becherglas und dreht dieses um, so fließt das Berliner Blau nicht heraus. Diesen Versuch beschrieb bereits 1915 Wolfgang Ostwald [1].

Ausgehend von dieser auch heute noch verblüffenden Beobachtung wurde in dieser Arbeit das Berliner Blau auf seine rheologischen Eigenschaften untersucht.

Während die Eduktlösungen ein newtonsches Fließverhalten zeigen, verhält sich das Berliner Blau nicht-newtonsch. Das heißt, nur bei den Edukten ist die Schubspannung direkt proportional zur Scherrate und die Viskositäten sind konstant. Im Gegensatz zum erwarteten scherverdickenden Verhalten zeigt das kolloidale Berliner Blau eine Scherverdünnung – mit zunehmender Scherrate sinkt die Viskosität. Dabei ist diese abhängig vom Mischungsverhältnis der Eduktlösungen. Außerdem zeigt sich ein zeitabhängiges Fließverhalten, bei dem die Viskosität zunächst sinkt und anschließend wieder steigt. Zusätzlich besitzt das Berliner Blau eine Fließgrenze – es beginnt erst ab einer bestimmten mechanischen Belastung zu fließen.

Diese Phänomene sind vermutlich auf eine Umwandlung des löslichen kolloidalen Berliner Blaus in unlösliches Berliner Blau ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) zurückzuführen. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Veränderungen auf mikrostruktureller Ebene besser zu verstehen und zu den rheologischen Eigenschaften in Beziehung zu setzen.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Ostwald, Wolfgang: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Verlag von Theodor Steinkopff. Dresden und Leipzig. 6. Auflage. 1921. (S. 23)
- [2] Mezger, Thomas G.: Das Rheologie Handbuch. Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. Vincentz Verlag. Hannover. 2.Auflage. 2006. (S. 16, 27, 41, 46)
- [3] Gehm, Lothar: Rheologie. Praxisorientierte Grundlagen und Glossar. Herausgegeben von Zorll, Ulrich. Vincentz Verlag. Hannover. 1. Auflage. 1998. (S. 14 – 27)
- [4] Odenbach, Stefan: Experimentelle Einführung in die Rheologie. Veröffentlichung der TU Dresden. Erscheinungsjahr unbekannt. (S. 1 - 13)
- [5] Jander, Gerhard; Blasius, Ewald: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie. S. Hirzel Verlag. Stuttgart. 13. Auflage. 1989. (S. 225)
- [6] Schwarcz, Joe: Der Geist aus der Flasche. Neue Episoden vom Leben auf Molekülbasis. Übersetzt von Niehaus, Monika. Rowohlt Taschenbuch Verlag. Hamburg. 1. Auflage. 2003. (S. 196 – 201)
- [7] Bartoll, Jens: The early use of Prussian blue in paintings. <http://www.ndt.net/article/art2008/papers/029bartoll.pdf>. Zugriff: 29.11.2016
- [8] Landriani, Marsilio: Chymische Abhandlung über das Berliner Blau und das phlogistizierte Alkali. Ludwig Phillip Wegener Verlag. Berlin. 1. Auflage. 1784. (S. 17 - 20)
- [9] Paetzold, Peter: Chemie. Eine Einführung. Walter de Gruyter Verlag. Berlin. 1. Auflage. 2009. (S. 852)
- [10] Böhland, Heinz; Block, Adolf; Boeck, Helmut; Jankowsky, Wolfgang; König, Gerhard; Kuhnert, Rudi; Müller-Litz, Walter u.a.: Chemische Schulexperimente. Band 5: Allgemeine, physikalische und analytische Chemie. Volk und Wissen Verlag. Berlin. 3. Auflage. 1986.(S. 155)
- [11] Dörfler, Hans-Dieter: Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme. Physik und Chemie. Springer Verlag. Berlin, Heidelberg. 1. Auflage. 2002. (S.3, 6,7)
- [12] Heinzerling, Peter: Nanochemie in der Schule. Eine historische experimentelle Annäherung. In: Praxis der Naturwissenschaft – Chemie in der Schule. Heft 1/55. Januar 2006. (S. 35)

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. Odenbach bedanken, mit dessen Hilfe und Unterstützung ich mich in das Thema eingearbeitet habe und der mir die Möglichkeit eröffnet hat, meine eigenen Experimente an seinem Lehrstuhl durchzuführen. Mein Dank gilt auch Herrn Dr. Borin, der mich bei der praktischen Arbeit im Labor und der Auswertung der gewonnenen Messwerte unterstützt hat.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Viehweg bedanken, der das Projekt seit der 9. Klasse begleitet und mich dabei von Anfang an unterstützt und motiviert hat.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich meine Besondere Lernleistung eigenständig verfasst habe. Alle verwendeten Hilfsmittel habe ich aufgeführt. Passagen, die anderen Schriften wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, sind unter Angabe der Quelle kenntlich gemacht.

Meißen, den 15.12.2016

8 Anhang

8.1 Liste der verwendeten Chemikalien

| Chemikalie | Hersteller |
|--------------------------------------|------------|
| Eisen(III)-chlorid-Hexahydrat | SCS GmbH |
| Kaliumhexacyano-ferrat(II)-Trihydrat | SCS GmbH |
| Destilliertes Wasser | - |

8.2 Einstellungen des verwendeten Viskosimeters

8.2.1 Untersuchung von Wasser

| | |
|---------------|---------------|
| Messgeometrie | Platte-Platte |
| Spaltbreite | 1mm |
| Temperatur | 20°C |

8.2.2 Untersuchungen der Edukte

| | |
|---------------|--------------|
| Messgeometrie | Kegel-Platte |
| Spaltbreite | - |
| Temperatur | 20°C |

8.2.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels

| | |
|---------------|---------------|
| Messgeometrie | Platte-Platte |
| Spaltbreite | 1mm |
| Temperatur | 20°C |

8.2.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels

| | |
|---------------|---------------|
| Messgeometrie | Platte-Platte |
| Spaltbreite | 1mm |
| Temperatur | 20°C |

8.2.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

| | |
|---------------|---------------|
| Messgeometrie | Platte-Platte |
| Spaltbreite | 1mm |
| Temperatur | 20°C |

8.2.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

| | |
|---------------|---------------|
| Messgeometrie | Platte-Platte |
| Spaltbreite | 1mm |
| Temperatur | 20 °C |

8.2.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte

| | |
|---------------|---------------|
| Messgeometrie | Platte-Platte |
| Spaltbreite | 1mm |
| Temperatur | 20 °C |

8.3 Einstellungen des verwendeten Messprogrammes

8.3.1 Untersuchung von Wasser

| | |
|-------------------|---|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Scherrate in s^{-1} |
| Messprofil | Rampenversuch, lineare Verteilung der Messwerte („RampLin“) |
| Startwert | $100s^{-1}$ |
| Endwert | $300s^{-1}$ |
| Messpunkte | 20 |
| Messwertnahme | Warten auf Gleichgewicht |

8.3.2 Untersuchungen der Edukte

| | |
|-------------------|---|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Scherrate in s^{-1} |
| Messprofil | Rampenversuch, lineare Verteilung der Messwerte („RampLin“) |
| Startwert | $50s^{-1}$ |
| Endwert | $1000s^{-1}$ |
| Messpunkte | 20 |
| Messwertnahme | Warten auf Gleichgewicht |

8.3.3 Untersuchung des Berliner Blau-Gels

| | |
|-------------------|--|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Scherrate in s^{-1} |
| Messprofil | Rampenversuch, logarithmische Verteilung der Messwerte („RampLog“) |
| Startwert | $10s^{-1}$ |
| Endwert | $1000s^{-1}$ |
| Messpunkte | 20 |
| Messwertnahme | Konstante Messpunktdauer (1s) |

8.3.4 Bestimmung der Fließgrenze des Berliner Blau-Gels

| | |
|-------------------|---|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Schubspannung in Pa |
| Messprofil | Rampenversuch, lineare Verteilung der Messwerte („RampLin“) |
| Startwert | $20Pa$ |
| Endwert | $50Pa$ |
| Messpunkte | 50 |
| Messwertnahme | Warten auf Gleichgewicht |

8.3.5 Zeitabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

| | |
|-------------------|----------------------------------|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Scherrate in s^{-1} |
| Messprofil | Konstante Scherrate: $400s^{-1}$ |
| Startwert | - |
| Endwert | - |
| Messpunkte | 1800 |
| Messwertnahme | Konstante Messpunktdauer (1s) |

8.3.6 Scherratenabhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels

| | |
|-------------------|---|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Scherrate in s^{-1} |
| Messprofil | konstante Scherraten: $400s^{-1}$; $525s^{-1}$; $650s^{-1}$; $775s^{-1}$; $900s^{-1}$ |
| Startwert | - |
| Endwert | - |
| Messpunkte | 1200 |
| Messwertnahme | Konstante Messpunktdauer (1s) |

8.3.7 Abhängigkeit der Viskosität des Berliner Blau-Gels vom Mischungsverhältnis der Edukte

| | |
|-------------------|----------------------------------|
| Rheometertyp | Rotation |
| Vorgegebene Größe | Scherrate in s^{-1} |
| Messprofil | Konstante Scherrate: $650s^{-1}$ |
| Startwert | - |
| Endwert | - |
| Messpunkte | 600 |
| Messwertnahme | Konstante Messpunktdauer (1s) |