

## Einleitung

Berliner Blau (auch Preußischblau oder Turnbolls Blau) ist ein zu Beginn des 18. Jahrhunderts 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. Berliner Blau entsteht durch die Reaktion Eisen(III)-Ionen mit Hexacyanoferrat(II)-Ionen, die beim Zusammengeben ein festes Gel bilden. Diese auch heute noch verblüffende Reaktion, die schon 1915 von Wolfgang Ostwald beschrieben wurde, motivierte mich, die rheologischen Eigenschaften des gebildeten Gels näher zu untersuchen.

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

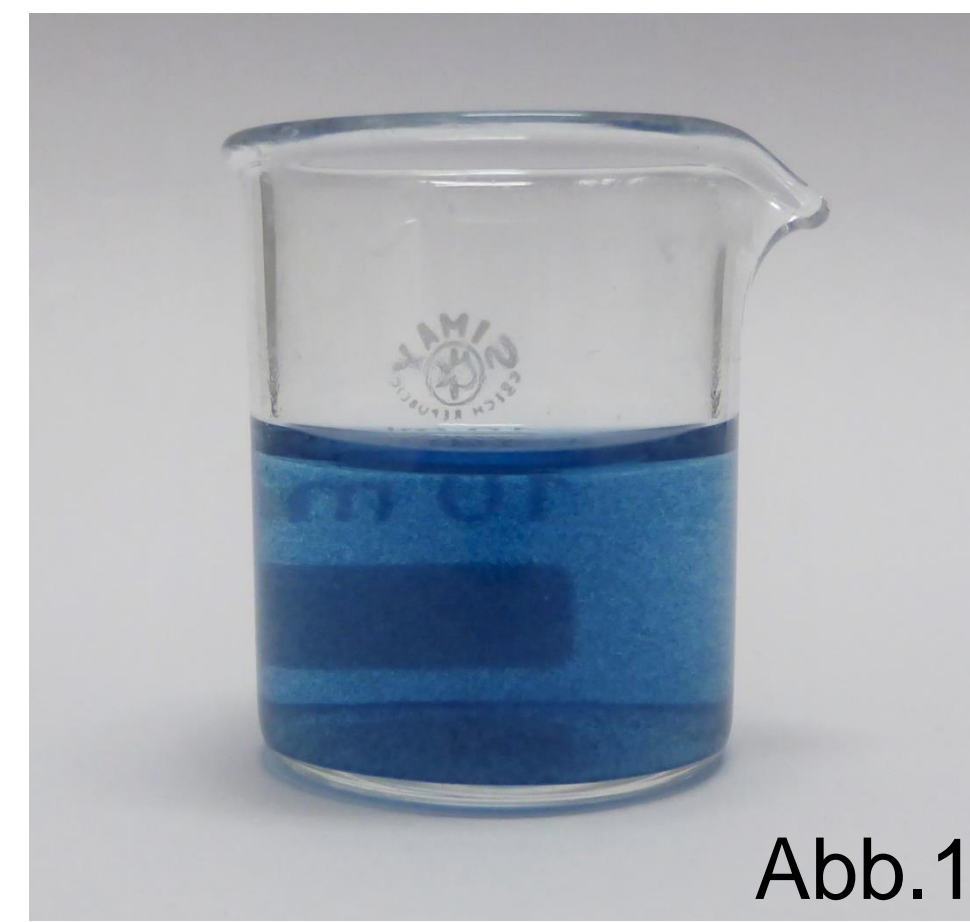


Abb.1

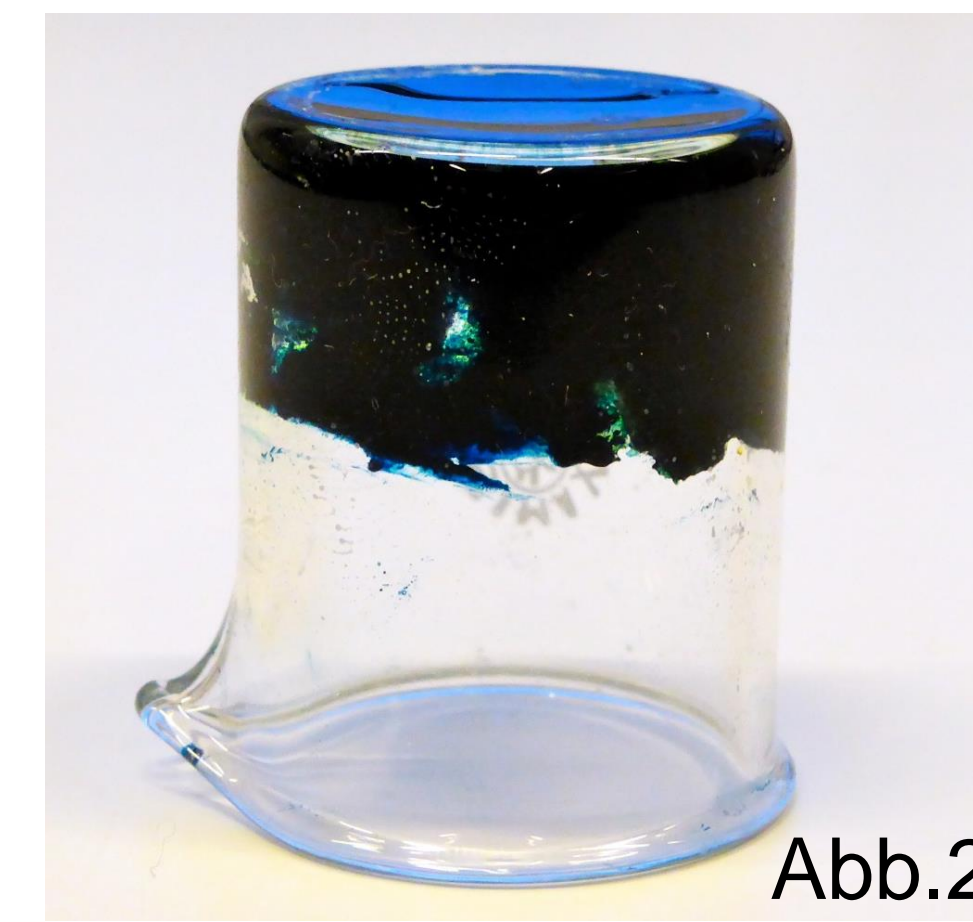


Abb.2

„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. (Abb.1) [...] 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. (Abb.2) Ich bitte, sich daran zu erinnern, daß diese Paste aus zwei vollkommen beweglichen Flüssigkeiten von nicht einmal übertrieben großer Viskosität entstanden ist.“

(Ostwald, Wolfgang: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. 6. Auflage. 1921. S. 23)

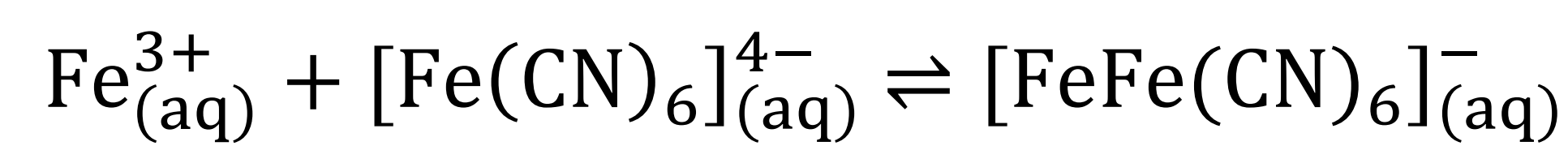
## Ergebnisse

Bei der Reaktion von gesättigter Eisen(III)-chlorid-Lösung mit gesättigter Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung entsteht zunächst lösliches kolloidales Berliner Blau, welches als Gel vorliegt. Wie im unten gezeigten Diagramm zu erkennen, unterscheidet sich dieses Gel in seinen rheologischen Eigenschaften von denen der Edukte. Die Viskositäten beider Eduktlösungen liegen in der Größenordnung der Viskosität von Wasser ( $\eta=1,0\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) und ändern sich im Verlauf der Zeit nicht.

Das Berliner Blau-Gel dagegen verändert seine Viskosität, deren absoluter Wert viel größer als der der Eduktlösungen ist, über die Zeit. Zunächst sinkt die Viskosität, das heißt, das Gel wird flüssiger. Anschließend steigt die Viskosität an. Dieses ungewöhnliche Verhalten ist auf die Umwandlung von löslichem in unlösliches Berliner Blau zurückzuführen. Zunächst werden durch die mechanische Belastung, die durch die Untersuchung der Probe im Viskosimeter entsteht, Strukturen im Gel zerstört. Dadurch fließt das System besser. Gleichzeitig beginnt die Umwandlung zur unlöslichen Form des Berliner Blaus. Es bilden sich langsam wachsende Kristallkeime, die sich allerdings aufgrund der andauernden Belastung durch die Untersuchung nicht ablagern und einen Niederschlag bilden können, wie dies im Reagenzglas der Fall ist, sondern die eine Suspension bilden. Die stetig größer werdenden Kristallkeime sorgen für den Anstieg der Viskosität.

## Fragestellung: Wie verhält sich die Viskosität des Berliner Blau-Gels über die Zeit?

Lösliches Berliner Blau  $[\text{FeFe}(\text{CN})_6]^-$



Das aus gesättigter Eisen(III)-chlorid-Lösung (Abb.3) und gesättigter Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung (Abb.4) hergestellte lösliche Berliner Blau liegt als kolloidales Gel (Abb.5) vor. Beim Lösen in Wasser bildet es eine klare kolloidale Lösung (Abb.6). Kolloidale Systeme 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. 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 (Abb.7: Berliner Blau-Lösung im Vergleich zu Wasser).

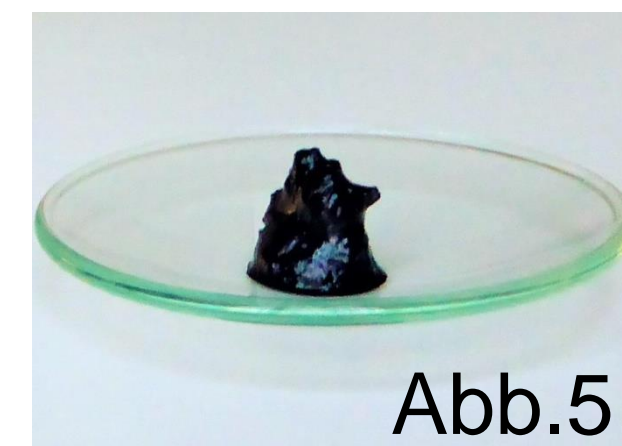


Abb.5



Abb.6



Abb.3



Abb.4

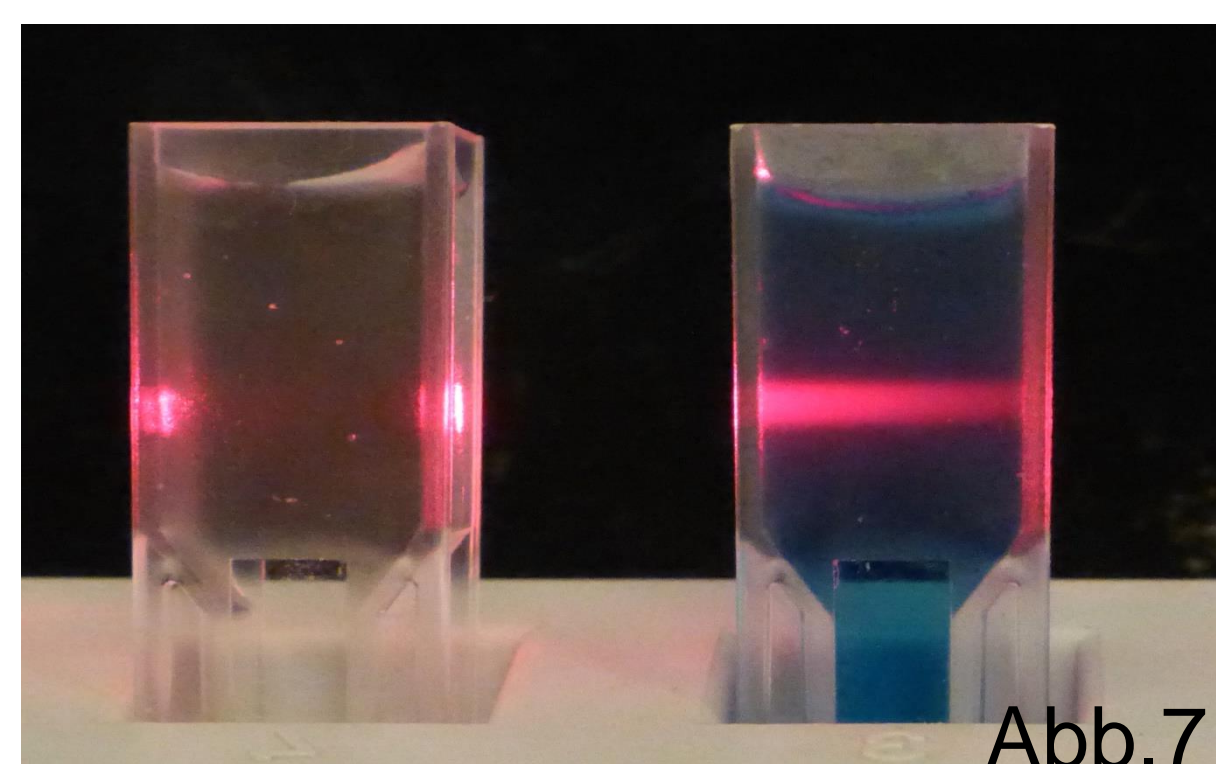


Abb.7

Umwandlung durch mechanische Belastung

Unlösliches Berliner Blau  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$

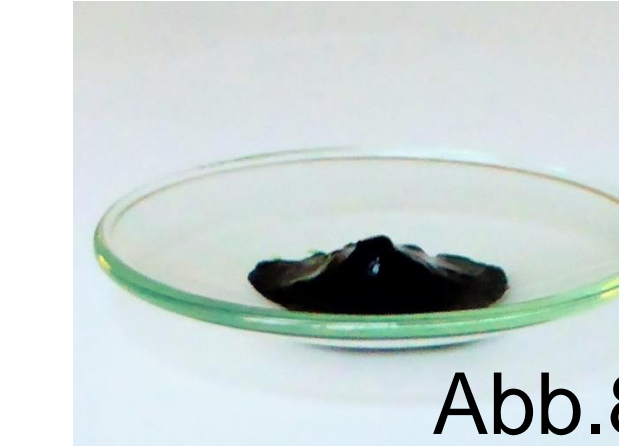
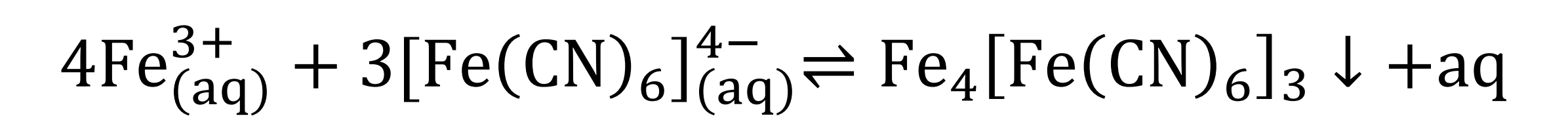


Abb.8

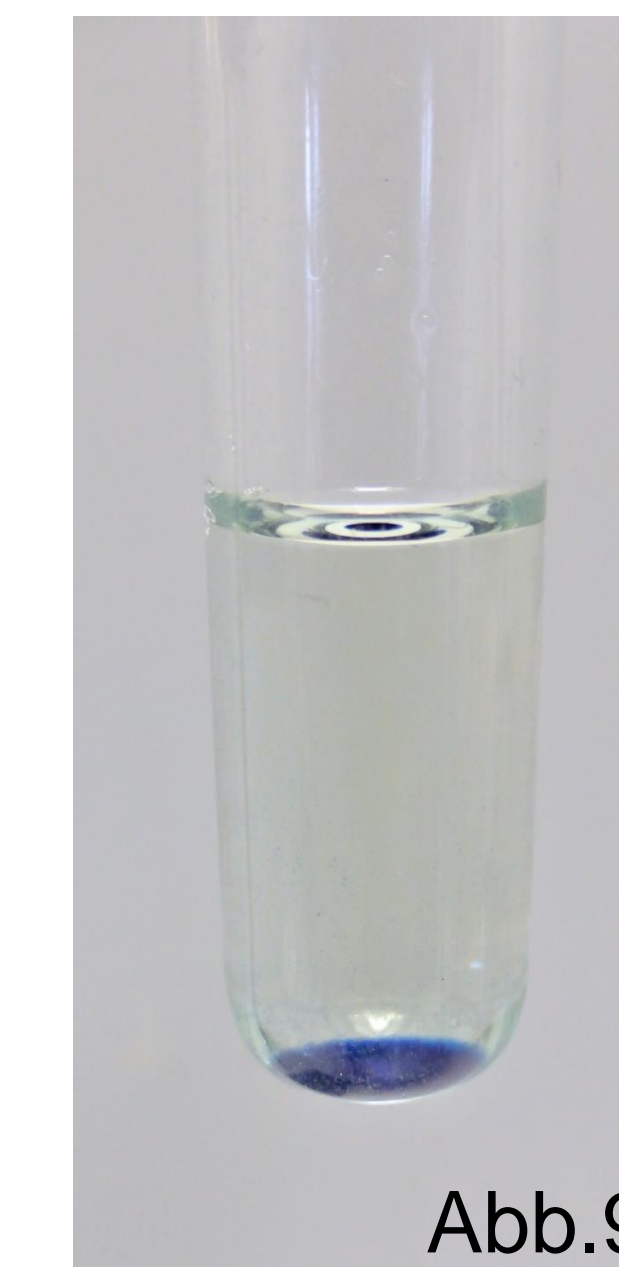


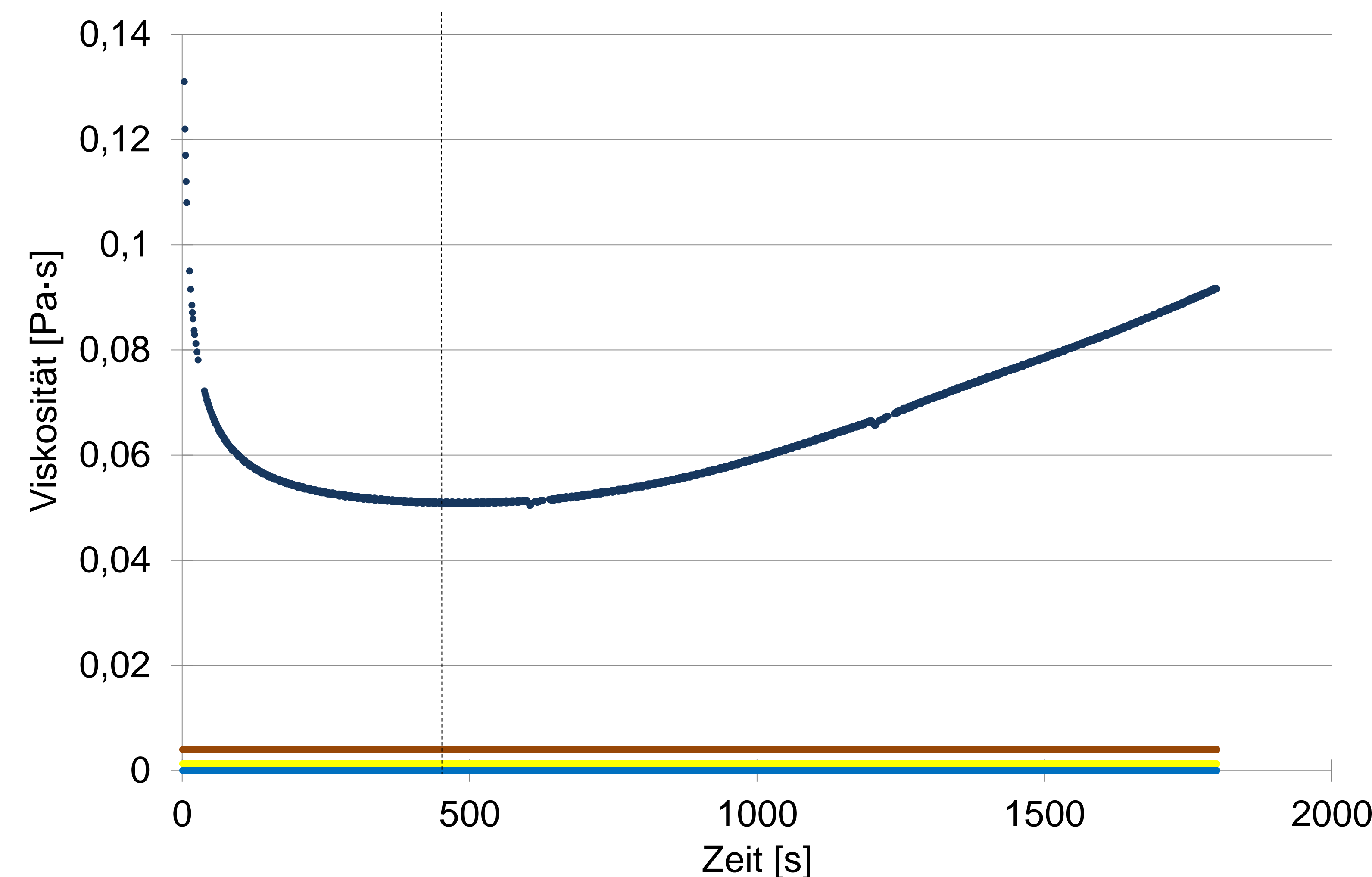
Abb.9



Abb.10

Nach 3 Stunden hat sich die Struktur des zunächst festen Gels verändert, es ist deutlich flüssiger geworden (Abb.8). Aus der kolloidalen Berliner Blau-Lösung ist nach 3 Stunden ein blauer Niederschlag ausgefallen (Abb.9). Dies deutet auf eine Umwandlung des löslichen kolloidalen Berliner Blaus in eine andere Verbindung, das unlösliche Berliner Blau, hin. Dabei handelt es sich um ein neutrales Salz mit der Verhältnisformel  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , welches in Wasser schwer löslich ist.

Das Berliner Blau-Gel wurde in einem Rotationsviskosimeter (Abb.10) untersucht. In diesem wird die Probe zwischen eine ruhende und eine rotierende Platte gegeben, gemessen wird das auf die bewegte Platte übertragene Drehmoment. Daraus kann die Schubspannung in Abhängigkeit von der Scherrate berechnet werden. Aus beiden Größen wird die Viskosität der Probe bestimmt. Wie im Diagramm zu erkennen ist, verändert sich die Viskosität des Berliner Blaus im Verlauf der Zeit. Grund dafür ist die Umwandlung des löslichen Berliner Blaus in unlösliches Berliner Blau. Damit einher geht eine Veränderung der Viskosität.



- Berliner Blau
- gesättigte Eisen(III)-chlorid-Lösung
- gesättigte Kaliumhexacyanoferrat(II)-Lösung
- Wasser

Im Diagramm sind die Ergebnisse der Untersuchung der einzelnen Proben im Viskosimeter bei einer konstanten Scherrate von  $\dot{\gamma}=400,0\text{s}^{-1}$  über eine Zeit von  $t=1800\text{s}$  dargestellt.