



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT



*Anorganisch-
chemisches Grund-
praktikum*

für Studenten des Lehramts

Präparativer Teil

(Stand: WS 04/05)

Anorganische Chemie

Prof. Dr. H. Plenio

Inhaltsverzeichnis

1	Cyclooctamethyltetrasiloxan, D4 und Silicone	3
2	Die Landolt-Zeitreaktion	3
3	Die Briggs-Rauscher-Reaktion.....	4
4	Berliner Blau,.....	6
5	Züchten von Kristallen	8
6	Silberspiegel mit Dodecanthiol-Monoschicht	14
7	Darstellung von Kobalt(II)-Komplexen des Typs Co_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^-)....	16
8	Ferrofluids	17

1 Cyclooctamethyltetrasiloxan, D4 und Silicone

a) Durchführung

20 mL Dichlordimethylsilan werden langsam in 50 mL Wasser eingetropf. Die Temperatur sollte dabei 40-50 °C nicht überschreiten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Oligosiloxanphase in 30 mL tert.-Butylmethylether (*Dieser hat gegenüber Diethylether den Vorteil, keine Peroxide zu bilden, und kann daher gefahrlos destillativ zurückgewonnen werden. Außerdem hat er einen höheren Siedepunkt als Diethylether, so dass die Verdampfungsverluste beim Arbeiten mit dem Rotationsverdampfer geringer sind.*) aufgenommen, vom Wasser getrennt und zweimal mit Wasser gewaschen. Es wird über wasserfreiem Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und der Ether am Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Oligosiloxanrückstand wird in einem Destillierkolben mit 0.3 g fein zerriebenem KOH versetzt. Dann wird auf 130 °C (Ölbadtemperatur) erwärmt. Durch die zunächst einsetzende basenkatalysierte Polymerisation kommt es zu einem deutlichen Viskositätsanstieg der Siloxanmischung im Kolben, die die Bildung des polymeren Siloxans anzeigt.

b) Behandlung der Versuchsreste

Die wässrigen Phasen werden verworfen, das abfiltrierte Trockenmittel zum Feststoffabfall gegeben. Der abdestillierte Ether kann wieder verwendet werden.

2 Die Landolt-Zeitreaktion

Na_2SO_3 , KIO_3 , Ethanol, lösliche Stärke, konz. Schwefelsäure

Geräte: Magnetrührer, Heizplatte, 2 Magnetührstäbchen, 2 Messkolben 1000 mL, Messkolben 100 mL, 2 Bechergläser 250 mL, 3 Bechergläser 100 mL, 2 Bechergläser 50 mL, Becherglas 10 mL, Vollpipette 10 mL, 2 Vollpipetten 25 mL, 3 Vollpipetten 50 mL, 3 Peleusbälle

Herstellung der Lösungen:

Lösung A: In einem 1000 mL Messkolben werden 1.16 g Natriumdisulfit in dest. Wasser gelöst. Zu dieser Lösung fügt man 10 mL Ethanol und 4 g konz. Schwefelsäure. Der Kolben wird bis zur Marke mit dest Wasser aufgefüllt.

Lösung B: In einem 1000 mL Messkolben werden 4.3 g Kalumjodat in dest. Wasser gelöst. Der Kolben wird bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt.

Lösung C: In einem 100 mL Becherglas löst man 2 g Stärke in kochendem Wasser. Die Lösung gibt man in einen 100 mL Messkolben und füllt diesen bis zur Marke mit dest. Wasser auf.

Versuchsdurchführung:

Becherglas 1 und 2: Zwei 250 mL Bechergläser werden mit einer Mischung von 50 mL der Lösung A (Disulfit), 50 mL dest. H₂O und 10 mL der Lösung C (Stärke) gefüllt.

Becherglas 3 und 4: In ein 100 mL Becherglas pipettiert man 50 mL der Lösung B (Jodat) und 50 mL dest. H₂O . Ein weiteres 100 mL Becherglas wird mit 25 mL Lösung B und 75 mL dest. Wasser gefüllt. Unter Rühren wird die Lösung aus dem Becherglas 3 in das Becherglas 1 gegossen. In einem zweiten Experiment wird die Lösung in Becherglas 4 mit der Lösung in Becherglas 2 vermischt. Im Augenblick des Vermischens der Reaktionslösungen wird die Zeit genommen. In der Praxis startet man die Stoppuhr sobald die Hälfte des Reaktionspartners der Sulfit-Lösung zugesetzt ist.

Literatur:

http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Landolt-d.htm

3 Die Briggs-Rauscher-Reaktion

Benötigte Chemikalien:

30%iges Wasserstoffperoxid

Kaliumiodat

20%ige Schwefelsäure

Malonsäure

Mangansulfat

1%ige Stärkelösung

Benötigte Geräte: Messzylinder, Becherglas, Magnetrührer

Versuchsvorschrift:

Ein spektakuläres Phänomen sind oszillierende Reaktionen, die scheinbar gegen das Prinzip verstoßen, dass chemische Reaktionen spontan nur in eine Richtung (nämlich diejenige abnehmender freier Enthalpie) ablaufen können. Seit dem ersten Bericht vor mehr als 150 Jahren sind eine Vielzahl oszillierender Reaktionen bekannt geworden. Die wohl berühmteste ist die Belusov-Reaktion, die ebenso wie das hier beschriebene Beispiel Malonsäure, Halogenat und ein Schwermetallsalz verwendet. Der genaue Reaktionsverlauf ist in fast allen Fällen unbekannt, jedoch sind komplizierte kinetische Effekte im Spiel.

Vorgehen: Folgende Lösungen sollen separat zubereitet werden:

Lösung 1: 20.4 g 30 % H_2O_2 ; auf ca. 50 ml auffüllen.

Lösung 2: 2.15 g Kaliumiodat und 3.67 g 20% H_2SO_4 ; auf ca. 50 ml auffüllen.

Lösung 3: 0.78 g Malonsäure ($\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$); 0.1 g MnSO_4 , 1 ml 1% Stärkelösung auf ca. 50 ml auffüllen.

Die drei Lösungen werden jetzt zusammengegossen, wobei das resultierende Gemisch (mit dem Magnetrührer rühren!) zuerst farblos ist, und sich dann gelb und schließlich tiefblau verfärbt. Dieser Farbwechsel wiederholt sich über längere Zeit mit fast konstanter Frequenz.

MnSO_4 wird zu Braunstein oxidiert und ist daher unschädlich. KIO_3 ist unbedenklich und kann in kleinen Mengen mit viel Wasser verdünnt der Kanalisation zugeführt werden. Wässrige Lösungen von Malonsäure zersetzen sich oberhalb $70\text{ }^\circ\text{C}$ zu Essigsäure und CO_2 . Da jodierte Essigsäure schwach wassergefährdend ist und zudem Augen und Lunge reizt, gehört das Reaktionsgemisch in den Sondermüll.

Formuliere die Reaktionen, die ablaufen könnten.

Welche Reaktionen sind möglich, wenn man die Edukte betrachtet?

Wie ließe sich das Phänomen der oszillierenden Reaktionen erklären?

Literatur: <http://chemlearn.chem.indiana.edu/demos/TheOsci.htm>

B. Z. Shakhshiri, Chemical Demonstrations; A Handbook for Teachers of Chemistry, vol . 2, pp 248-256, 1985.

4 Berliner Blau,

Benötigte Chemikalien:

Tetrakaliumhexacyanoferrat(II)trihydrat, $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$

Eisen(III)chloridhexahydrat, $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$

Benötigte Geräte:

Erlenmeyerkolben

Dialyseschlauch

Becherglas

Zentrifugengläser

Versuchsvorschrift:

Reinigung und Dialyse:

Die Dialyse ist ein Verfahren der Membran-Trenntechnik. Aus einer Lösung, die makromolekulare Stoffe (Hochpolymere, Proteine, Kolloide, solvatisierte Aggregate) und niedermolekulare Stoffe enthält, lassen sich die letzteren durch Dialyse abtrennen, da kleine Moleküle besser durch die kleinen Poren einer Membran diffundieren können. Der Stofftransport durch die Membran erfolgt nach den Gesetzen der Diffusion. Treibende Kraft ist ein Konzentrationsgefälle.

Die Dialysier- oder Diffusionsgeschwindigkeit ist umso kleiner, je höher das Molekular- bzw. Teilchengewicht der zu dialysierenden Substanz ist. Beeinflussende Faktoren sind: Konzentrationsgefälle, Temperatur, Viskosität der Lösung, Membraneigenschaften: Fläche, Dicke, Permeabilität, Ladung.

Die Dialyse findet ihre Anwendungen etwa bei der Bestimmung von Teilchenmassen (Molekulargewichtsbestimmung von Polymeren), der Reinigung von Biopolymeren oder beim Entgiften von Blut (künstliche Niere).

Vorgehen:

Je 0.18 g gelbes Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ und Eisen(III)chloridhexahydrat werden separat in 25 ml Wasser gelöst. Zur Fe(III)-Lösung fügt man ca. 1 ml konz. Salzsäure hinzu. Die beiden Lösungen werden nun unter kräftigem Rühren zusammengegossen, wobei sich das kolloidale Berlinerblau $\{Fe(III)_4[Fe(II)(CN)_6]_3\}$ bildet.

Die freigesetzten Cl^- und K^+ -Ionen sollen nun durch Dialyse vom Berlinerblau getrennt wer-

den. Zu diesem Zweck wird die gesamte Lösung in den Dialyseschlauch gefüllt. Ein Ende des ca. 30 bis 40 cm langen Schlauchstückes wird mit einem Reagenzglashalter an einer Stativstange befestigt, vom anderen Ende her wird die Lösung eingefüllt. Dann werden beide Enden mit dem Halter an der Stange befestigt. Der U-förmige Dialyseschlauch wird in ein großes Becherglas mit dest. Wasser getaucht, wobei das Wasser gerührt werden soll.

Das Wasser wird alle 20 min gewechselt und konduktometrisch dessen Leitfähigkeit bestimmt.

Eisenverbindungen sind relativ ungiftig. Die Einleitgrenze in die Kanalisation beträgt 20 mg/l. Es bilden sich schwach lösliche Oxihydrate, die Vorstufen des Rostes darstellen. Das rote Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ bildet eine Ausnahme, da es im basischen Milieu giftige Cyanidionen (CN^-) freisetzt. Das im Versuch verwendete gelbe Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]$ ist dagegen stabil und relativ ungiftig. Es könnte aus der Berlinerblau-Lösung zurückgewonnen werden, jedoch liefert das Verfahren keine befriedigenden Resultate. Aus diesem Grund soll das Berlinerblau entwässert und dann im Kanister für Metallsalze entsorgt werden.

Dazu wird die Suspension aus dem Dialyseschlauch möglichst vollständig in ein Becherglas transferiert (eventuell mit wenig Wasser nachspülen) und zum Sedimentieren stehengelassen. Hat sich das Berlinerblau vollständig abgesetzt, wird die überstehende, klare Lösung vorsichtig so vollständig wie möglich abgegossen, ohne dass jedoch Berlinerblau-Partikel mitgerissen werden. Der verbleibende Rest wird durch Schütteln gut vermischt und zentrifugiert. Die überstehende, klare Lösung wird dekantiert, den Bodensatz gibt man in den Kanister für Metallsalze. Alle klaren Lösungen, sowie das Waschwasser der Dialyse können in die Kanalisation eingeleitet werden.

Schreiben Sie einen detaillierten Bericht. Werte die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessung graphisch aus. Welche Aussage kann getroffen werden? Wie könnte man Kalium nachweisen?

Stichworte: lösliches/unlösliches Berliner Blau, Struktur, Farbigkeit, gemischtvalente Verbindungen, Cyanid als Ligand, Dialyse (Membranfiltration), Konduktimetrie

5 Züchten von Kristallen



Links selbstgezüchtete Alaunkristalle, rechts selbstgezüchtete Kupfersulfatkristalle



Kupfersulfat-Impfkristalle

Seit über hundert Jahren haben sich Wissenschaftler um die künstliche Erzeugung von Kristallen bemüht. In jüngster Zeit hat eine Reihe von Kunstkristallen für die moderne Technologie an Bedeutung gewonnen. Heute finden sie sich in fast jedem elektronischen oder optischen Gerät. Beispiele sind Quarz oder Rubin. Es ist nicht schwer, Kristalle selbst herzustellen.

Impfkristalle

Aus Salzlösungen bilden sich beim Eindunsten des Lösemittels an allen Stellen des Gefäßes Kristalle, die allerdings alle sehr klein und teilweise sehr verwachsen sind. Um größere zu ziehen, ist es besser, einen Kristallkeim vorzugeben, an dem die Kristallisation voranschreiten kann. Manchmal wird die Kristallisation erst durch ihre Zugabe eingeleitet. Diese Kristalle nennen wir **Impfkristalle**. Zum Züchten von großen Einzelkristallen muß man deshalb zunächst Impfkristalle herstellen. Diese müssen außerdem so groß sein, daß man sie an einem dünnen Faden befestigen kann, um sie in die Lösung, aus der sich die Kristalle bilden sollen, hängen zu können. Impfkristalle kann man einmal durch Eindunsten von Lösungen erhalten.

Vorteilhaft ist oft aber auch, einfach einen Wollfaden in die Lösung zu hängen. Dann scheiden sich daran Kristalle ab. Ab und zu werden die kleinen Kristalle entfernt, oder man sortiert die größten aus und legt sie in frisch, allerdings diesmal unbedingt gesättigte Lösung. Ist die Lösung nicht gesättigt, so lösen sich die großen Kristalle auf!



Alaunkristall in Zuchtlösung

Züchten von Einzelkristallen

Die Impfkristalle werden an einen Faden gebunden (das erfordert Fingerfertigkeit!). Diesen befestigt man an einem Holzstäbchen und hängt den Kristall in ein Glas, das mit gesättigter Lösung gefüllt ist. Dann muß man dafür sorgen, daß die Lösung ruhig steht und daß gleichzeitig die Konzentration der Lösung zunimmt. Das geschieht entweder durch Verdampfen des Lösemittels (Eindunsten) oder durch Abkühlen, denn die Sättigung einer Lösung nimmt mit der Temperatur zu. Außerdem muß aus letzterem Grunde die Temperatur konstant bleiben, denn ein Kristall wächst bei Abkühlen der Lösung und löst sich beim Erwärmen der Lösung, in der er hängt, wieder auf. Der einzige Raum, der all dies gewährleistet, ist der Kühlschrank!



Kristallzucht-Anlage

Der Hauptfehler, der gemacht wird, ist, daß die Lösungen nicht gesättigt sind. Man erkennt dann an den **Schlieren**, die vom Kristall herunterströmen, daß er sich auflöst. Schlieren sind Bereiche der Flüssigkeit, in denen die Konzentration des gelösten Stoffes kleiner oder größer ist als in der restlichen Lösung. Da wachsende Kristalle von unten her angeströmt werden, kann man ihre Schlieren, die hier auf Verdünnung der Lösung beruhen, oberhalb des Kristalls erkennen. Deshalb: Gesättigte Lösungen nicht einfach nach Rezept herstellen, sondern besser einige Tage über dem ungelösten Bodensatz stehen lassen und immer wieder umrühren. Gesättigte Lösungen, in die der Impfkristall gehängt wird, müssen filtriert werden, um um das Wachstum konkurrierende Kristallkeime fernzuhalten.

In gesättigten Lösungen schlägt sich gerade nur soviel auf dem Kristall nieder wie sich löst. Wir haben es hier mit einem "dynamischen Gleichgewicht" zwischen Kristall und Lösung zu tun. Kristalle wachsen folglich nur in übersättigten Lösungen. Zur Gewährleistung einer ständig übersättigten Lösung gibt es dementsprechend zwei Verfahren, Einzelkristalle zu züchten.

1 Eindunstungsmethode

Hier läßt man das Lösemittel langsam abdunsten.

2 Unterkühlungsmethode

Man stellt eine heißgesättigte Lösung her, in die der Kristall gehängt wird.

Bei der Unterkühlungsmethode wachsen die Kristalle sehr schnell; dabei schließen sie Gasbläschen ein. Sie sind deshalb nicht wasserklar, sondern milchig trüb. Bei zu hoher Übersättigung beobachtet man oft auch Skelettwachstum, d. h. der Kristall wächst bevorzugt an den Kanten. Deshalb sollte bei der Unterkühlungsmethode die Starttemperatur nicht mehr als 3 - 5 °C über der Raumtemperatur liegen. Besser ist es deshalb vor allem bei farblosen Salzen wie dem Aluminiumalaun oder Kochsalz, nach der Verdunstungsmethode vorzugehen.

Den wachsenden Kristall sollte man ab und zu herausnehmen und von Verwachsungen befreien. Dazu bedient man sich einer Nadel oder eines Messers. Auch sollte man die gesättigte Lösung ab und zu auffüllen und auch öfter einmal filtrieren! Deshalb muß man stets über einen Vorrat von gleichtemperierter gesättigter Lösung verfügen.

Die folgende Tabelle vermittelt einen Eindruck, wie viel Salz man für eine kalt gesättigte Lö-

sung mindestens benötigt. Das sind allesamt Literaturwerte. Erfahrungsgemäß müßt ihr noch einen Spatel voll dazu tun; heiß gesättigte Lösungen erfordern oftmals viel mehr Substanz!

Substanz	Löslich- keit [g/L]	Kristallsystem
Kupfer(II)-sulfat- Pentahydrat	316	triklin
Magnesiumsulfat- Heptahydrat	710	rhombisch
Mangan(II)-sulfat- Monohydrat	1720	monoklin
Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat	625	tetragonal
Natriumchlorid	360	kubisch
Kaliumhexacyanoferrat(III)	360	monoklin
Seignettesalz	660	rhombisch
Kaliumaluminiumalaun	114	kubisch
Kaliumchromalaun	244	kubisch

Ausnahme Alaun

Alaun-Oktaeder aus Impfkristallen wachsen zu lassen gelingt nur selten. Denn die am Boden gewachsenen Impfkristalle sind flach und entwickeln sich erfahrungsgemäß nicht mehr zu Oktaedern. Nur mit einem seltenen Impfkristall, der quadratisch aussieht, lässt sich ein schöner Oktaeder züchten.

Garantie für die Bildung schöner *oktaedrischer* Alaun-Kristalle gibt es aber, wenn man einen nicht zu dünnen Baumwoll- oder Wollfaden in Lösung hängt. Es bildet sich nach einigen Tagen eine Gruppe von Kristallen (unten dicke, oben kleinere). Man muss nun überschüssige Kristalle abpulen und den dicksten bzw. schönsten dran lassen. Dann geht man vor wie bei der Verdunstungsmethode.

Last but not least

Wie spült man die fertigen Kristalle ab? Hierzu darf man natürlich kein destilliertes Wasser nehmen. Besser geht es mit Ethanol. Das darf man aber nicht mit Rotem Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)) machen, da dieses mit dem Ethanol reagiert.



Rotes Blutlaugensalz

Versuch: Züchten von Impfkristallen



Kupfersulfat und Alaun.

Die kleinen Kristalle wurden, wie in der folgenden Vorschrift beschrieben, entfernt

Geräte

Bechergläser (500 mL), Weithals-Erlenmeyerkolben (300 mL), Kristallisierschalen (Durchmesser 15 - 20 cm), Magnetrührer, Rührfisch.

Chemikalien

Destilliertes Wasser

Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat: $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (Xn)

Kalium-Aluminium-Alaun: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Xi)

Kalium-Chrom-Alaun: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Xn)

Seignettesalz (Kalium-Natrium-tartrat-Dihydrat): $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Rotes Blutlaugensalz (Kaliumhexacyanoferrat(III)): $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Xn)

Nickelsulfat-Hexahydrat $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Xn)

Mangan(II)-sulfat-Monohydrat $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Xn)

Durchführung

1 Grundsätzliches Verfahren

Stelle dir eine gesättigte Lösung aus dem gewählten Salz und etwa 100 mL destilliertem Wasser her. Beachte, daß das Herstellen einer gesättigten Lösung lange dauern kann und einfaches Einrühren meistens nicht ausreicht. Deshalb ist es gut, wenn Du die zuvor gut gerührte Lösung mit Bodensatz einige Tage stehen läßt und erneut ab und zu gut umrührst. Du kannst zur Beschleunigung des Lösens etwas erwärmen. (Ausnahme: Rotes Blutlaugensalz und Chromalaun dürfen nicht erwärmt werden, da sonst keine schönen Kristalle wachsen!) Filtriere die Lösung und fülle dann davon 1 - 2 cm hoch in eine flache, saubere Kristallierschale.

Die Schale wird anschließend an einen gleichmäßig temperierten Ort gestellt. Der Kühlschrank eignet sich hierfür am besten. Decke die Schale mit einem Stück Pappe ab. Je erschütterungsfreier die Lösung steht, desto schönere Kristalle bilden sich. Nach einiger Zeit scheiden sich am Boden allmählich Kristalle ab, die bis zu 1 cm groß werden können. Zur Züchtung größerer Kristalle suchst du die schönsten aus, filtrierst die Lösung in eine neue Kristallierschale und gibst die ausgelesenen Kristalle zum weiteren Wachstum wieder hinein.

Die schönsten Kristalle werden mit einer Pinzette aus der Lösung genommen und dienen als Impfkristalle für die folgenden Versuche.

2 Besondere Hinweise zum Züchten von Alaunkristallen

Beim Kristallwachstum auf dem Boden einer Schale bilden sich flache Alaunkristalle, die erfahrungsgemäß nur schwer zu Oktaedern auswachsen. Deshalb züchtet man Impfkristalle, indem man einen Wollfaden in einen Erlenmeyerkolben mit der gesättigten Lösung hängt.

3 Weitere Hinweise

Ausgerechnet von Kochsalz oder von Rohrzucker lassen sich größere Kristalle, die zum Impfen dienen können, nur schlecht züchten.

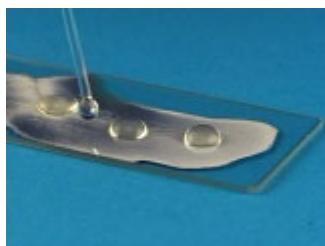
6 Silberspiegel mit Dodecanthiol-Monoschicht



Place a clean microscope slide in a Petri dish. Place 5 drops of a 0.5 M glucose solution on the microscope slide. Add 25 drops of an active silver ion solution to the glucose solution. Wait 3 minutes while the solution darkens and a grayish precipitate forms. A silver mirror is also forming on the slide, though it may be obscured by the precipitate. Use water from a wash bottle to wash off the precipitate and reveal the silver mirror



Using a gloved hand to avoid contact with the silver ion solution, remove the slide from the Petri dish, rinse the silver mirror with water and let dry. (For faster drying a second rinse with acetone may be used.)

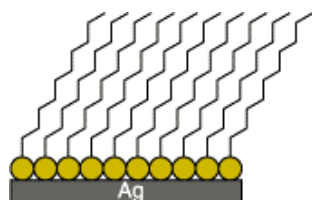


Add some water dropwise to the slide. How attracted are the water drops to the silver?

In a fume hood, cover the silver with a few drops of a long chain alkanethiol solution in ethanol.



Allow the ethanol to evaporate in a fume hood, leaving behind an alkanethiol monolayer with the sulfur atoms bound to the silver and the hydrocarbon tails pointing away. This effectively coats the surface with hydrocarbons. Add water dropwise as before. How attracted are the water drops to the surface? (Like attracts like.) Do water drops on the monolayer coated surface spread out or bead up?



Is the contact angle greater or less than before the alkanethiol was added? Is the water attracted more to the plain glass, to the silver, or to the alkanethiol monolayer-coated silver?

Materials

0.5 M glucose	Dissolve 0.90 g glucose in 10 mL of water.
0.8 M KOH	Dissolve 0.45 g KOH in 10 mL of water.
0.1 M silver nitrate	Dissolve 0.17 g AgNO ₃ in 10 mL of water.
15 M concentrated ammonia	
active silver ion solution	Add concentrated ammonia dropwise to 10 mL of 0.1 M silver nitrate solution until the initial precipitate just dissolves. Add 5 mL of 0.8 M KOH solution; a dark precipitate will form. Add more ammonia dropwise until the precipitate just redissolves. This "active silver" solution should be used within an hour of preparation. To avoid the formation of explosive silver nitride, discard any remaining active solution by washing down the drain with plenty of water.
Alkanethiol solution	Add a few drops of a long-chain alkanethiol, such as decanethiol or hexadecanethiol, to 20 mL of ethanol. Keep this solution in a fume hood because of the stench. When finished, dispose of this solution by adding about 5 mL of household bleach. Let stand for several minutes then wash the solution down the sink.

Literatur

<http://www.mrsec.wisc.edu/EDETC/cineplex/Agthiol/index.html>

Stichworte: Funktionalisierung von Oberflächen, Bezug zur HPLC, Kontaktwinkel

7 Darstellung von Kobalt(II)-Komplexen des Typs CoPy_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^- , SCN^-)

Für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung von Kobalt-Komplexen, die zu einem besseren Verständnis der spektrochemischen Reihe führen soll, müssen mehrere Komplexe mit diesem Metallion hergestellt und deren Spektren vermessen werden. Die Vorschriften zur Herstellung der Substanzen, sollen eigenständig in der Bibliothek recherchiert werden.

Hinweise zu den Ausgangsverbindungen

CoBr_2 liegt als rosafarbenes $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ vor. CoI_2 ist wasserfrei und grün-schwarz. Jodverbindungen sollten immer lichtgeschützt aufbewahrt werden!

7.1.1.1

7.1.1.2 Liste der Kobalt-Komplexe

$\text{Co}(2,6\text{-Lut})_2\text{I}_2$, $\text{Co}(2,6\text{-Lut})_2\text{Br}_2$, $\text{Co}(2,6\text{-Lut})_2\text{Cl}_2$, (schlechte Ausbeuten, instabil)

$\text{Co}(\text{Py})_2\text{I}_2$, $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Br}_2$, $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$,

$\text{Co}[(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)](\text{NO}_3)_2$,

$\text{Co}(2\text{-Pic})_2\text{I}_2$, $\text{Co}(2\text{-Pic})_2\text{Br}_2$, $\text{Co}(2\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$,

$\text{Co}(4\text{-Pic})_2\text{I}_2$, $\text{Co}(4\text{-Pic})_2\text{Br}_2$, $\text{Co}(4\text{-Pic})_2\text{Cl}_2$,

Lut = 2,6-Lutidin

Py = Pyridin

Pic = 2-Picolin

= (2,6-Dimethylpyridin)

= (2-Methylpyridin)

Aufnahme der UV/VIS/NIR-Spektren:

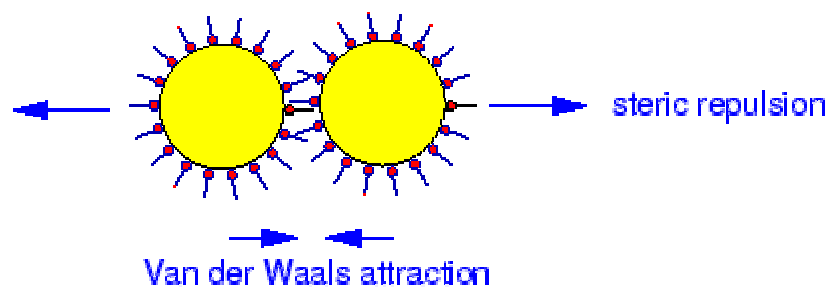
Von jedem dargestellten Komplex stellt man sich je 10 ml (Messkolben) einer ca. 0.05M und ca. 0.001M Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel (Ethanol/ Wasser/ Methylenchlorid) her. Von diesen Lösungen werden in 1 cm Küvetten (Optisches Spezialglas, OS oder Quarzglas, QS) die Absorptionsspektren am Spektralphotometer Lambda 900 (Fa. Perkin Elmer) aufgenommen. In die Vergleichsküvette wird das reine Lösungsmittel gefüllt. Kalibrierung und Spektrenregistrierung wird im Bereich 2500-200 nm vorgenommen. Die konzentrierte Lösung ist im Bereich 2500-800 nm und die verdünnte im Bereich 800-200 nm aufzunehmen

Stichworte: spektrochemische Reihe, Aufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld, LFSE, UV/Vis-Spektren von Übergangsmetallkomplexen

8 Ferrofluids

What are ferrofluids ?¹

Liquid magnets do not exist, since all magnetic substances lose their ferromagnetic properties above a certain temperature, the Curie temperature, which is always lower than the melting temperature. However, magnetic liquids do exist in the form of so-called ferrofluids; they are black liquids that can be manipulated by an external magnetic field gradient which attracts the liquid (fig 1). Ferrofluids consist of small magnetic colloids (which are particles of the order of 1 nm – 1 μm) in a non-magnetic solvent [1].



Colloidal particles are much larger than molecules and sediment under the influence of gravity. However, they are small enough to perform Brownian motion (due to the random thermal motion of the solvent molecules of the suspending fluid), which counteracts the sedimentation. Colloids usually attract each other due to Van der Waals forces, that have to be compensated by repulsive forces (e.g. charge or steric repulsion by surfactant layers) to obtain a stable colloidal dispersion, in which particles freely translate and rotate. In ferrofluids, as a special kind of colloidal dispersions, additional dipolar interaction forces between particles are present, that are direction dependent but attractive on average [1].



Figure 1. Example of an iron oxide dispersion in zero-field (left) and exhibiting the equilibrium shape in a field gradient typical for ferrofluids (right).

¹ Karen Butter, Dissertation Utrecht 2003, „Iron(oxide) ferrofluids: synthesis, structure and catalysis“; <http://www.library.uu.nl/digiarchief/dip/diss/2003-1027-144230/full.pdf>

Applications of ferrofluids²

Applications of magnetic fluids are numerous, and started around 1970. Many applications are based on the special property of ferrofluids, that they are attracted by magnetic field gradients while preserving their liquid character. They are used e.g. as liquid seals in rotary shafts, but also in computer hard disk drives, for prevention against contamination [2, 3, 5].

The same property is used in loudspeaker coils [5], that consist of a cylindrical voice coil fitted to a cylindrical permanent magnet with a small gap that allows the coil to move. The heat developed in the voice coil can be dissipated more readily when the air in the gap is replaced by a liquid. An ordinary liquid would drip out, but a ferrofluid is retained by the magnetic field already present.

Other applications of ferrofluids are the use as contrasting agent for MRI scans or as magnetic inks for jet printing [2], which are subjected to magnetic field gradients to deflect and position the ink droplets on the paper. Here, the magnetic properties of the dried ink are not relevant, but there are special constraints such as a quick drying time on the paper.

For magnetic reading of letters and numbers, e.g. on cheques, the magnetic properties of the dried ink are of paramount importance; the paper is first subjected to a magnetic field, before it is fed into the magnetic reader, so the dried ink must have a suitably high remanence for the letters to be read. Nowadays, research is performed to influence the color of magnetic inks by building fluorescent dyes into the particles [6].

Magnetic fluids are also used in medical applications, for instance in magnetically controlled drug targeting, based on the binding of e.g. established anticancer drugs with ferrofluids that concentrate the drug in the area of interest (a tumor) by means of magnetic fields [4].

Other potential applications of ferrofluids are their use as optical devices (e.g. shutters), exploiting the change in transmittance of light upon alignment of the particles in a magnetic field. Here, small magnetic particles are needed to decrease the response time of the shutter [3].

A relatively new potential application is the use of a lattice of self-assembled monodisperse magnetic colloids in computers for data storage [7,8]. However, new methods for writing and reading of data have to be developed first, to be able to use this in practice.

Another very interesting application would be the use of magnetic colloids attached to catalysts, which could be separated after their use by means of magnetic field gradients. This application would then combine the advantages of homogeneous catalysis (high efficiency due to the large available surface) and heterogeneous catalysis (easy recycling of the catalyst).

As is obvious, various applications of ferrofluids all require different properties and pose various constraints on the dispersions. To understand ferrofluid behaviour and to improve applications or develop new ones, careful study relating to fluid stability, control of surfactants, particle sizes, materials and physical behaviour are essential. In addition, ferrofluids, consisting of permanent spherical dipoles freely rotating in a nonmagnetic matrix can be regarded as a model for molecular dipoles, that are much more difficult to study.

9 References

- [1] Rosensweig R E 1985 *Ferrohydrodynamics* (Cambridge: Cambridge University Press).
- [2] Berkovski B, Bashtovoy, V. 1996 *Magnetic fluids and applications handbook* (New York: Begel House Inc.).
- [3] Charles S W and Popplewell J 1982 *Endeavour, New Series* **6** 153.
- [4] Lubbe A S, Alexiou, C., Bergemann, C. 2001 *J. Surgical Research* **95** 200.
- [5] Rosensweig R E 1982 *Scientific American* **247**(4), 136.
- [6] Geraedts, Wieringa (Océ) *personal communication*
- [7] Sun S, Murray C B, Weller D, Folks L and Moser A 2000 *Science* **287** 1989.
- [8] Stamm C, Marty F, Vaterlaus A, Weich V, Egger S, Maier U, Ramsperger U, Fuhrmann H and Pescia D 1998 *Science* **282** 449.

Weitere Literaturstellen:

Patricia Berger et al., „*Preparation and Properties of an Aqueous Ferrofluid*“, J. Chem. Educ. **76** (7), 943-948 (1999)

Herstellung einer magnetischen Flüssigkeit („Ferrofluid“)

A) Herstellung eines Fe_3O_4 - Ferrofluids (hydrophil)²

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (3.29 g, 16.5 mmol) and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8.68 g, 32.1 mmol) were dissolved together in 380 mL demineralised water. **Magnetite** (Fe_3O_4) was precipitated by adding 20 mL 25% NH_3 while stirring vigorously. After collection of the precipitate using a small permanent magnet, the supernatant was removed. The precipitate was washed with demineralised water. -> **Fe_3O_4 -FFaq**

B) Herstellung eines Fe_3O_4 - Ferrofluids (lipophil)³

5 mL der Suspension **Fe_3O_4 -FFaq** werden in einem Erlenmeyerkolben mit Schliff in 150 mL Wasser gegeben. Man gibt 30 mL Ölsäure zu und schüttelt so lange, bis die Ölphase schwarz ist und die wässrige Phase durchsichtig ist. Nun lässt man die Phasen sich trennen. Mit einer Pipette trennt man die untere klare Phase ab und verwirft sie. Nun gibt man ca. 150 mL Ethanol zu und wartet, bis sich ein Bodensatz an Fe_3O_4 gebildet hat, der mit Ölsäure belegt ist. Man dekantiert das Ethanol (mit einem starken Neodym-Magneten wird der Bodensatz durch die Glaswand festgehalten). Man wäscht noch zweimal mit ca. 40 mL Ethanol. Durch Überblasen von Druckluft kann der Feststoff getrocknet werden. Durch die Ölsäure-Gruppen kann man nun Ferrofluids in beliebigen organischen Medien herstellen (Cyclohexan, Petroleumbenzin, Öl, ...), indem man den Feststoff in ganz wenig des entsprechenden Lösemittels löst (Pasteur-Pipette).

C) Herstellung eines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - Ferrofluids (hydrophil)²

To the product of A) (**Fe_3O_4 -FFaq**) 40 mL 2 M HNO_3 (13,7 mL 65%ige HNO_3 auf 100 mL verdünnen) was added, and the mixture was stirred for 5 minutes. The oxidation to **maghemite** ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) was completed by adding 60 mL 0.35 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (14,14g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 100 mL Lösung) to the mixture and stirring at its boiling point for one hour.

Next, the reddish sediment was washed with 2 M HNO_3 to keep the pH at a low value, after which it was redispersed in demineralised water. The resulting dispersion was coded **Fe_2O_3 -FFaq**.

D) Herstellung eines $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - Ferrofluids (lipophil)²

To be able to disperse particles in organic solvents, they were coated with oleic acid, using the method Ewijk²

2 mL of **Fe_2O_3 -FFaq** was flocculated by adding a few drops 25 % NH_3 . The sediment, collected by using a small magnet, was washed with demineralised water, after which approximately 10 mL water was added. Under mild stirring, 2 mL oleic acid was added, which caused the magnetic material to transfer to the oil. The black oil phase, separated from the water phase, was washed a few times with acetone and dried under nitrogen flow.

The resulting maghemite particles, coated with an oleic layer, were redispersed in cyclohexane. The resulting dispersion was coded **$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -FFch**.

² Ewijk van G A, Vroege G J and Philipse A P 1999 *J. Magn. Magn. Mater.* **201** 31-33