

# Ferrofluide – magnetische Flüssigkeiten



Unter Ferrofluiden versteht man kolloidale Suspensionen von etwa 10 nm großen magnetischen Partikeln (Magnetit,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) in geeigneten Trägerflüssigkeiten. In dieser Größenordnung der Teilchen sorgt die Austauschwechselwirkung für eine parallele Ausrichtung aller Spins, so dass jedes Nanoteilchen zu einer einzelnen magnetischen Domäne wird. Als Folge der großen magnetischen Momente ihrer Nanopartikel verhalten sich Ferrofluide wie Paramagnetika mit einer schnellen Reaktion auf angelegte magnetische Felder (Superparamagnetismus). Bei einem Partikeldurchmesser von 10 nm ist die thermische Energie der

Teilchen bei Raumtemperatur groß genug, um magnetische und gravitationsbedingte Anziehung zu überwinden. Über längere Zeiträume resultiert allerdings aus dem großen Oberflächen/Volumen-Verhältnis ihre Neigung zur Agglomeration. Um die Teilchen auch längerfristig in Lösung zu stabilisieren werden sie mit einem Detergens beschichtet, welches die Zusammenlagerung und damit ihre Ausfällung aus der Lösung verhindern soll.

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ist ferrimagnetisch und kristallisiert in einer inversen Spinellstruktur. Die Sauerstoffionen bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung,  $\text{Fe}^{2+}$  Ionen besetzen 1/4 der Oktaederlücken und die  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen zu gleichen Anteilen 1/8 der Tetraederlücken und 1/4 der Oktaederlücken. Die Spins der  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen in den Oktaederlücken richten sich parallel zueinander aus, wohingegen die Spins der tetraedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen über Superaustausch antiferromagnetisch mit den oktaedrisch koordinierten  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen wechselwirken. Die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$  Ionen löschen sich somit vollständig aus und das magnetische Moment des Magnetits stammt ausschließlich von den  $\text{Fe}^{2+}$  Ionen.

Zur Stabilisierung des nanoskaligen Magnetits in Lösung wird das oberflächenaktive Reagens, Tetramethylammoniumhydroxid zugegeben, dessen Hydroxidionen in wässriger Lösung über die Eisenionen an die Oberfläche der einzelnen Teilchen koordinieren. Die Nanopartikel erhalten auf diese Weise eine negativ geladene Hülle, um die sich durch elektrostatische Anziehung wiederum eine zweite Hülle aus positiv geladenen und sterisch anspruchsvollen

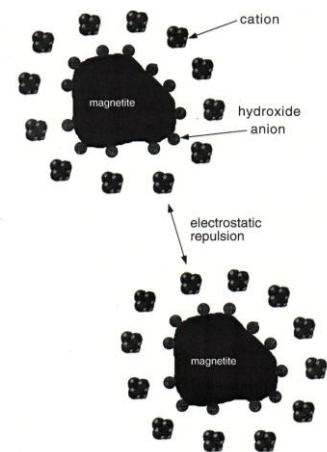
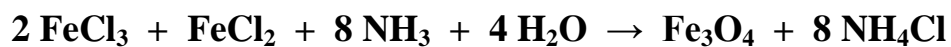


Abb. 1

Tetramethylammoniumionen legt. Einzelne Nanopartikel sind sowohl durch sterische als auch durch elektrostatische Abstoßung weit genug voneinander entfernt, wodurch eine Agglomeration vermieden wird. (Abb. 1)

Anwendung: Abdichtungsmaterialien (z.B. Festplattenachsen), Kühlflüssigkeit von Lautsprechern, Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie, Krebstherapie;

## Präparative Darstellung eines Ferrofluids



M(FeCl<sub>3</sub>): 270.30 g/mol

M(FeCl<sub>2</sub>): 198.81 g/mol

M(NH<sub>3</sub>): 17.034 g/mol

### Herstellung der Stammlösungen:

- 2 M FeCl<sub>2</sub>-Lsg in 2 M HCl (10 mL) durch Lösen von FeCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O in 2 M HCl
- 1 M FeCl<sub>3</sub>-Lsg in 2 M HCl (25 mL) durch Lösen von FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in 2 M HCl
- 0.7 M Ammoniaklösung (50 mL) durch Verdünnen von konz. Ammoniaklösung (25% ig, d = 0.91 g/ml)

Zu 1.0 mL FeCl<sub>2</sub> Lösung (2 M) und 4.0 mL FeCl<sub>3</sub> Lösung (1 M) werden unter kräftigem Rühren 50 ml Ammoniaklösung (0.7 M) mit einem Tropftrichter zugegeben. Entscheidend ist hierbei eine langsame und kontrollierte Zugabe. Magnetit scheidet sich dabei als schwarzer Niederschlag ab. Nach beendeter Zugabe der Ammoniaklösung lässt man weitere 5 min rühren und teilt die Reaktionsmischung noch während des Rührens mittels Einwegpipetten gleichmäßig auf acht Zentrifugengläser auf. Die überstehenden Lösungen der zentrifugierten Proben werden verworfen und die Rückstände etwa dreimal mit kleinen Mengen Wasser gewaschen. Zwei Zentrifugengläser werden im Anschluss daran mitsamt ihrem Rückstand für eine spätere röntgenographische Messung beiseite gestellt. In jedes der verbleibenden sechs Zentrifugengläser wird 1 mL der 25%igen Tetramethylammoniumhydroxidlösung gegeben und mittels eines Glasstabs sorgt man für eine feine Verteilung des Magnetits in Lösung. Anschließend werden alle Reaktionsmischungen in einem 100 ml Becherglas vereinigt. Mit einer Einwegpipette werden etwa 3 ml der Reaktionsmischung entnommen und vorsichtig in ein Wägeschiffchen überführt. Von der Unterseite des Wägeschiffchens nähert man sich

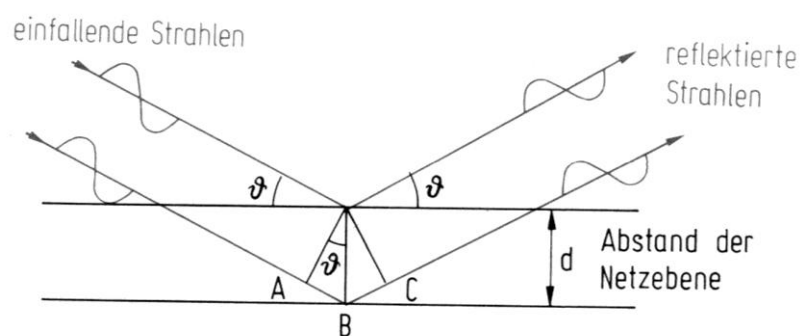
langsam mit einem starken Magneten, durch den das Ferrofluid festgehalten wird und dadurch die überschüssige Lösung abgegossen werden kann. Dieser Magnet wird nun entfernt und gegen einen schwächeren Hufeisenmagneten ersetzt. Welche Besonderheit zeigen die Ferrofluide in Anwesenheit dieses moderaten magnetischen Feldes? Kann nichts beobachtet werden, so sollten 1-3 Tropfen dest. Wasser zugegeben und die Lösung durch Bewegung des Kuhmagneten unterhalb des Wägeschiffchens vermischt werden.

Analoge Darstellung eines zweiten Ferrofluids mit anderem stöchiometrischen Ausgangsverhältnis  $\text{FeCl}_3 : \text{FeCl}_2$  (statt 2:1, 1.5:1 bzw. 2.2:1).

## Das Prinzip der Röntgenbeugung

Die Wellenlängen von Röntgenstrahlen liegen in der Größenordnung der Atomabstände im Kristallgitter, weshalb dieses wie ein dreidimensionales Beugungsgitter wirkt. Der Aufbau eines Kristalls lässt sich mit Netzebenen beschreiben, die mehr oder weniger dicht mit Atomen besetzt sind und die zu gleichwertigen, parallelen Ebenen stets einen konstanten Abstand  $d$  aufweisen. Die Beugung am Kristallgitter kann auch als Reflexion an aufeinander folgenden Netzebenen verstanden werden. Die Bedingung dafür, dass die Überlagerung der von den Einzelebenen reflektierten Wellen konstruktive Interferenz zeigt, wird durch die Braggsche Reflexionsbedingung ausgedrückt.

$$n \lambda = 2d \sin \vartheta \quad n = 1, 2, 3 \dots$$



Da  $AB = BC = d \sin \vartheta$ , muss demnach die Wegdifferenz ( $AB + BC$ ) benachbarter, reflektierter Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge betragen, andernfalls erfolgt Auslöschung.

Bei den meisten Beugungsexperimenten wird die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlen als Funktion des Beugungswinkels  $2\theta$  detektiert. Die Pulverdiffraktogramme nanoskaliger Materialien weisen breite Reflexe auf, wobei die Verbreiterung umso stärker ist, je kleiner die Nanokristalle sind. Mithilfe der Scherrer-Gleichung soll aus der Breite der Peaks der mittlere Partikeldurchmesser bestimmt werden.

$$t = \frac{0.9 \cdot \lambda}{B_{\text{korrigiert}} \cdot \cos \theta}$$

$t$  = mittlere Teilchengröße

$\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  (Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung)

$B$  (anzugeben im Bogenmaß) = Linienbreite in der Höhe der halben Maximalintensität

Umrechnung ins Bogenmaß:  $B = 2\pi/360^\circ \cdot \Delta(2\theta)$

Da die Halbwertsbreite neben der Partikelgröße auch von instrumentellen Gegebenheiten abhängt verwendet man für  $B$  - nach der Umwandlung ins Bogenmaß - einen entsprechend korrigierten Wert.

$$B^2_{\text{korrigiert}} = B^2_{\text{experimentell}} - 0.00001$$

Anmerkungen: Durchführung der Versuche auf entsprechend gesicherten Arbeitsflächen (z.B. Papiertücher). Vorsicht mit Magneten in der Nähe des Ferrofluids. Das Ferrofluid kann dadurch aus dem jeweiligen Gefäß gezogen werden.

#### Literatur:

- [1] Adelman, N. B.; Beckmann, K. J.; Campbell, D. J.; Ellis, A. B.; *J. Chem. Educ.* 1999, 76, 943
- [2] [http://www.nanowelten.de/ausstellung/katalog\\_more.asp?Exponat=N01\\_Ferrofluidigel](http://www.nanowelten.de/ausstellung/katalog_more.asp?Exponat=N01_Ferrofluidigel)