

Die folgenden Original-Seiten der Zeitschrift „Praxis der Naturwissenschaften – Physik in der Schule“ wurden mit expliziter Genehmigung des Aulis-Verlages (Dr. Brigitte Abel) und des Friedrich-Verlages (Hubertus Rollfing) auf die Webseite www.thomas-wilhelm.net gestellt. Vielen Dank für die Erlaubnis.

Die exakte Quellenangabe des Zeitschriftenartikels ist:

REUß, S.; WILHELM, T.

Herstellung und Anwendungen von Ferrofluiden

Praxis der Naturwissenschaften – Physik in der Schule 64, Nr. 3, 2015, S. 33 - 36

Herstellung und Anwendungen von Ferrofluiden

S. Reuß u. T. Wilhelm

1 Ferrofluide

Als eine wichtige Errungenschaft nanotechnologischer Forschung kann die Entwicklung von Flüssigkeiten, die homogene ferromagnetische Eigenschaften aufweisen, sogenannte Ferrofluide, angesehen werden. Der besondere Vorzug der Materialien liegt darin, zwei physikalische Eigenschaften in noch nie dagewesener Form zu vereinen. So sind Ferrofluide zum einen bei Raumtemperatur flüssig und besitzen zum anderen gleichzeitig magnetische Eigenschaften, was zuvor aufgrund des Verlustes von ferromagnetischen Eigenschaften von Feststoffen oberhalb der sogenannten Curie-Temperatur, die in der Regel deutlich unter der Schmelztemperatur des Stoffes liegt, undenkbar war.

Realisiert wird diese Flüssigkeit durch die homogene Verteilung kleinster Partikel ferromagnetischer Materialien, wie beispielsweise Magnetit, in einer Flüssigkeit. Hierbei ist es für einen dauerhaften Einsatz des Fluides überaus bedeutsam, dass diese Magnetit-Partikel weder agglomerieren noch sedimentieren.

Die Herstellung von Ferrofluiden kann auf sehr unterschiedliche Weise erfolgen. In diesem Artikel soll ein Bottom-Up-Verfahren beschrieben werden, bei dem durch chemische Reaktionen aus einzelnen Eisenionen größere Magnetit-Partikel hergestellt werden.

2. Physikalische Anforderungen an ein Ferrofluid

Damit die in einer Trägerflüssigkeit befindlichen Partikel nicht sedimentieren, muss die kinetische (thermische) Energie der Teilchen größer sein als deren potentielle Energie. Über diesen Ansatz lässt sich die maximale Partikelgröße abschätzen:

Bekanntermaßen besitzt ein Eisenpartikel mit einem Volumen V_T die Gewichtskraft:

$$F_G = V_T \rho_T g,$$

wobei ρ_T die Dichte des Teilchenmaterials und g die Erdbeschleunigung darstellt.

Da die Teilchen in einer Flüssigkeit gelöst sind, wirkt auf diese eine Auftriebs-

kraft, die der Gewichtskraft der Teilchen entgegengesetzt ist:

$$F_A = -V_T \rho_{Fl} g$$

Als resultierende Kraft auf ein Teilchen, das nun idealerweise kugelförmig mit Durchmesser d angenommen wird, folgt nun:

$$F = F_G + F_A = V_T (\rho_T - \rho_{Fl}) g \\ = (d^3/6) \pi (\rho_T - \rho_{Fl}) g$$

In einem Gefäß mit der Füllstandhöhe h kann ein in einer Flüssigkeit gelöstes Teilchen durch Sedimentation maximal die folgende Energie gewinnen:

$$E_{\text{pot,max}} = (d^3/6) \pi (\rho_T - \rho_{Fl}) g h$$

Damit keine Sedimentation stattfindet, muss die thermische Energie des Teilchens $E_{\text{th}} = k_B T$ bei einer gewissen Temperatur T größer sein als dessen Energiegewinn durch Sedimentation. Setzt man nun beide Energien gleich, lässt sich der maximale Durchmesser eines Ferrofluidteilchens bestimmen:

$$d_{\text{max}} = \sqrt[3]{\frac{6 k_B T}{(\rho_T - \rho_{Fl}) g h \pi}}$$

Verwendet man realistische Dichten für die Magnetitpartikel $\rho_T \approx 4,7 \text{ g/cm}^3$ und der Trägerflüssigkeit (z. B. Decan) $\rho_{Fl} \approx 0,7 \text{ g/cm}^3$, so errechnet man für die maximale Partikelgröße einen Durchmesser von etwa 13 nm. Eine ähnliche Größenordnung der Teilchen berechnet man, wenn man die magnetische Separation der Partikel betrachtet. Hierzu sei auf [1, S.104] verwiesen.

Ein weiteres wichtiges Kriterium, um die Sedimentation der Teilchen zu verhindern, besteht in der Vermeidung von deren Agglomeration. So wirken auf die einzelnen Partikel in der Lösung die unterschiedlichsten anziehenden Wechselwirkungen, wie beispielsweise Van-der-Waals-Kräfte oder auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen. Diese können durch abstoßende Wechselwirkungen unterbunden werden. Dies erreicht man beispielsweise dadurch, dass

die Magnetitteilchen, die sich in einer Trägerflüssigkeit befinden, mit anderen so genannten Surfactantmolekülen chemisch umschlossen werden. Hierbei unterscheidet man zwei Arten von Molekülen. Die einen sind in dem Teil, der nicht an die Partikel andockt, wasserlöslich, die anderen lösen sich in Kohlenwasserstoffen. Je nachdem erhält man ein Ferrofluid auf Wasserbasis oder Petroleumbasis.

Alternativ ist das abstoßende Potential auch durch eine gleichnamige elektrischen Aufladung aller Eisenpartikel mithilfe von chemischen Reaktionen erreichbar. Dieses elektrostatische Potential kann bei entsprechenden Temperaturen jedoch leichter überwunden werden, sodass eine Agglomeration des Fluides leichter eintreten kann.

3 Herstellung eines eigenen Ferrofluids

Um Ferrofluide im Physikunterricht einzusetzen, bietet es sich unter Zuhilfenahme eines sogenannten Bottom-Up-Verfahrens an, diese selbst herzustellen. Hierbei werden durch chemische Reaktionen aus einzelnen Eisenionen die größeren Magnetitpartikel hergestellt.

Hierzu wurden verschiedenste Herstellungsvarianten ausprobiert und modifiziert. Diese unterscheiden sich vor allem darin, dass die Magnetitpartikel entweder in einer wässrigen Lösung oder in einer ölhaltigen Lösung gelöst sind.

Die erfolgversprechendste und eine der preisgünstigsten Herstellungsvarianten, die sich an [2] anlehnt, soll nun vorgestellt werden. In zahlreichen Versuchen hat sich gezeigt, die in [1, S.113 ff.] dargestellt wurden, dass die Herstellung eines Fluids auf Wasserbasis am einfachsten ist. Ein Nachteil dieser Flüssigkeit ist jedoch, dass diese nur begrenzt haltbar ist.

Zur Herstellung des Ferrofluids werden folgende Chemikalien benötigt:

- 7 ml Salzsäure (37%ig)
- 3,976 g Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat
- 6,758 g Eisen(III)chlorid-Hexahydrat
- 30 ml Ammoniumhydroxid (25%-ig)
- 5 ml Tetramethylammonium Hydroxid
- 800 ml destilliertes Wasser

Weitere benötigte Utensilien sind:



Abb. 1: Die tröpfchenweise Zugabe von verdünntem Ammoniumhydroxid führt zur Ausfällung von Magnetit.



Abb. 2: Nach vollständiger Zugabe von Ammoniumhydroxid lässt man den Niederschlag absetzen. Die klare Flüssigkeit wird mehrmals abdekantiert.



Abb. 3: Nach Zugabe der 25%-igen Tetramethylammonium-Hydroxid-Lösung erhält man das Ferrofluid, das in einem Magnetfeld die Rosensweig-Instabilitäten zeigt

- Spatel
- 1 Becherglas à 50 ml
- 2 Bechergläser à 500 ml
- Spritzwasserflasche
- Magnetrührer mit Magnetfisch bzw. Glasstab zum Rühren
- Tiegellange
- Einweg-Plastikschale, -Teller oder -Becher
- Neodym-Magnet
- Pipette bzw. Bürette
- Schutzbrillen
- Kittel bzw. alte Kleidung
- Einweg-Schutzhandschuhe
- Waage (max. Fehler $\pm 0,01$ g)
- Citronensäure bzw. beliebige andere Säure zum Neutralisieren der abdekantierten Lösungen
- pH-Indikatorpapier

Unter einem Abzug wird die Salzsäure mit 35 ml und das Ammoniumhydroxid mit 170 ml Wasser verdünnt, um das Arbeiten mit hochkonzentrierten Stoffen zu unter-

binden. Nun wird das Eisen(II)chlorid in 10 ml und das Eisen(III)chlorid in 25 ml der verdünnten Salzsäure in getrennten Bechergläsern gelöst. Dies erfolgt jeweils mit Hilfe des Magnetrührers. Anschließend werden diese beiden gelösten Salze zusammengemischt und unter Rühren wird langsam tropfenweise die verdünnte Ammoniumhydroxid-Lösung hinzugegeben (siehe Abb. 1). Wichtig hierbei ist, dass die Zugabe langsam erfolgt, denn sonst bilden sich zu große Magnetitpartikel. Die Lösung wird nach und nach immer dunkler, bis sie pechschwarz ist.

Sollte die Lösung nach Zugabe der veranschlagten Ammoniumhydroxidmenge noch nicht diese Farbe erreicht haben, so ist sukzessive weiter langsam verdünntes Ammoniumhydroxid zuzugeben. Nun lässt man die Suspension stehen, so dass sich die Magnetitteilchen absetzen. Dieser Prozess kann mit Hilfe eines Magneten am unteren Rand des Becherglases beschleunigt

werden (siehe Abb. 2).

Die klare Lösung wird nun in ein anderes Becherglas abdekantiert, d.h. die Flüssigkeit über dem abgesetzten Feststoff wird über die Kante des Gefäßes abgegossen. Hierbei fixiert der Magnet am Boden des auszugießenden Glases das Magnetit (siehe Abb. 2). Der übriggebliebene schwarze Schlamm wird nun zwei weitere Male mit je etwa 200 ml Wasser aufgeschwemmt und nach einiger Wartezeit wieder abdekantiert. Der nun gewaschene und wieder abdekantierte Niederschlag wird hierauf in eine Plastikschale o.ä. gegossen. Der Teil, der im Becherglas zurückbleibt, wird mit ein wenig Wasser aufgeschwemmt und ebenfalls in die Schale gegossen, wobei es wichtig ist, dass das komplette Magnetit aus dem Becherglas entfernt wird. Anschließend wird die schwarze Masse aus der Plastikschale erneut abdekantiert, dieses Mal aber auch ein Teil des schwarzen Niederschlags, bis nur noch eine zähe Paste übrigbleibt. Dies kann unter Umständen eine sehr geringe Menge sein. Dieser Paste gibt man dann ein paar Tropfen Tetramethylammonium-Hydroxid hinzu und rührt das Gemisch zwei Minuten mit einem Glasstab. Die Menge der zugegebenen Base wird solange erhöht, bis das Fluid eine Viskosität von zähflüssigem Öl hat. Hält man nun einen Magneten an den Boden des Bechers und variiert dessen Abstand, so kann man die Rosensweig-Instabilitäten entdecken (siehe Abb. 3) – ein Indiz für eine gelungene Herstellung. Das Ferrofluid lässt sich nun beispielsweise mit n-Decan in einem Reagenzglas konservieren. Zum Entsorgen der abgegossenen Flüssigkeiten sind diese mit einer beliebigen Säure (beispielsweise Citronensäure) zu neutralisieren.

Die Firma Ferrotex Europe sowie der NanoBionet e.V. vertreiben auch fertige Fluide. Vorteile hierbei sind die hohe Qualität der Fluide sowie deren lange Haltbarkeit.

4 Versuche mit Ferrofluiden

Mithilfe von Ferrofluiden kann man den Verlauf von magnetischen Feldlinien veranschaulichen. Hierbei entstehen aufgrund der Oberflächenspannung der Flüssigkeit die sogenannten Rosensweig-Instabilitäten.

Neben der Darstellung von magnetischen Kraftwirkungen auf kleine Partikel kann man mit Ferrofluiden auch das Verhalten von verschiedenen Stoffen im magnetischen Feld veranschaulichen. Dabei hängt die Durchlässigkeit von Materie für magnetische Felder von der magnetischen Permeabilität ab.

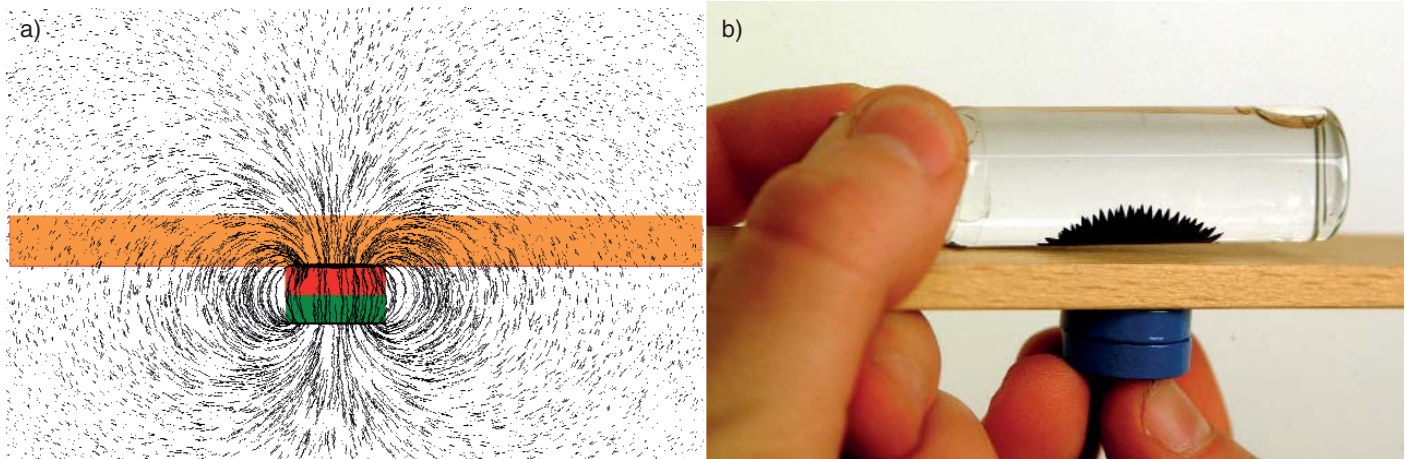


Abb. 4: (a) Berechnete Verteilung von Eisenfeilspänen bei einem nicht-magnetischen Material (geringe Permeabilität) und Visualisierung des Magnetfeldes mit einem Ferrofluid (b)

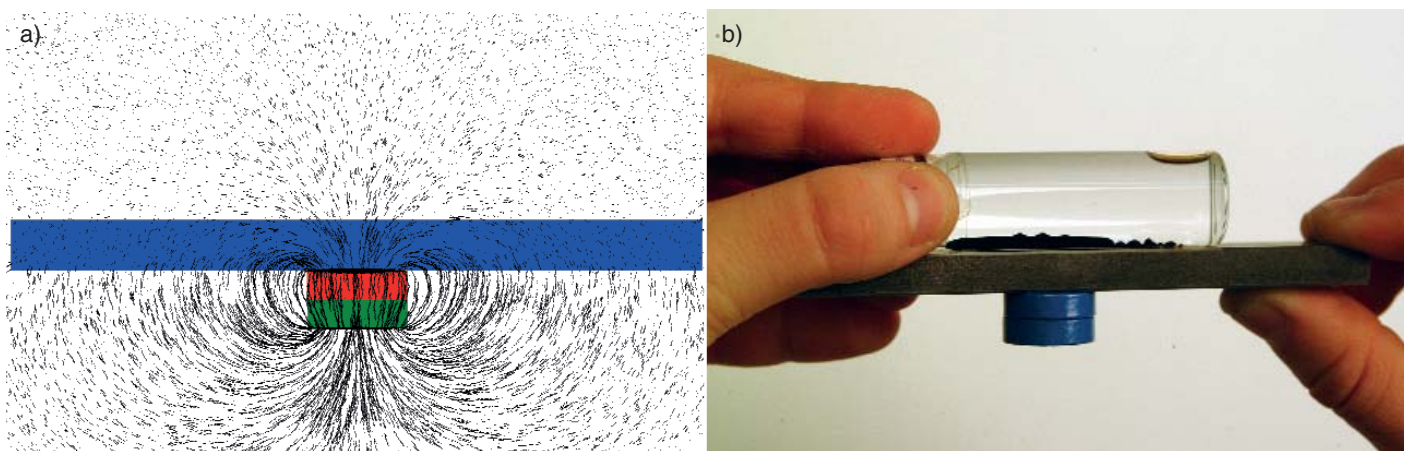


Abb. 5: (a) Berechnete Verteilung von Eisenfeilspänen bei einem magnetischen Material (hohe Permeabilität) und Versuch mit einem Ferrofluid (b)

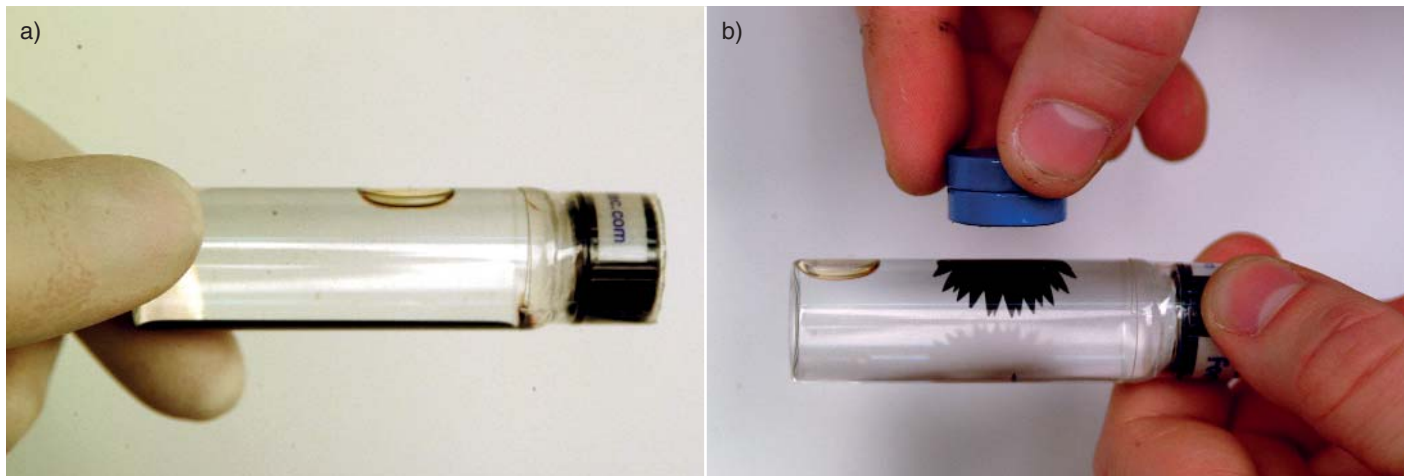


Abb. 6: Aufhebung der Schwerkraft

Bei Materialien mit geringer Permeabilität werden die Magnetfeldlinien kaum beeinflusst (siehe Abb. 4) und das Ferrofluid sammelt sich an der Stelle des stärksten Magnetfeldes und macht dessen Richtung sichtbar. Bei Materialien mit hoher Permeabilität, wie Eisen oder Mü-Metalle, gibt es dagegen über dem Material kein starkes Magnetfeld mehr und damit kaum eine Wirkung auf das Ferrofluid (siehe Abb. 5).

Die folgenden beiden Versuche sollen die Kraftwirkung eines externen Magnetfeldes auf die Fluidpartikel verdeutlichen. Aus ihnen geht hervor, dass die magnetische Kraft auf die einzelnen Fluidpartikel größer als deren Schwerkraft ist. Im Versuch der Abb. 6 wird der Magnet über das Ferrofluid gehalten, so dass dieses nach oben gezogen wird.

Dass diese Kraftwirkung aber sogar noch bedeutend stärker ist, kann man mit-

hilfe eines nichtmagnetischen Materials zeigen, dessen Dichte größer ist als die des Fluids.

Beispielsweise geht eine 10-Cent-Münze ohne externes Magnetfeld in einem Ferrofluid unter (siehe Abb. 7). Wenn man ein Feld anlegt, erscheint die Münze dagegen an der Oberfläche (siehe Abb. 8). Man kann davon sprechen, dass sich die „virtuelle Dichte“ des Ferrofluids bei Anlegen eines Magnetfeldes vergrößert.



Abb. 7: Die 10-Cent-Münze ist im Ferrofluid untergegangen.



Abb. 8: Bei Anlegen eines externen Magnetfelds kommt die Münze wieder zum Vorschein.

5 Fazit

Nanotechnologie findet in vielen Lehrplänen der verschiedenen Bundesländer noch überhaupt keine Erwähnung. Jedoch besteht die Möglichkeit, die Unterrichtssequenz Magnetismus durch den Einsatz solcher Fluide zu bereichern, zumal diese zeigen, dass es auch flüssige magnetische Stoffe gibt. In Kombination mit der Herstellung eines Ferrofluids bieten sich ein fächerübergreifendes Projekt mit den Fächern Chemie und Biologie an, da Ferrofluide im Alltag beispielsweise nicht nur zum Abdichten rotierender Achsen, als Wärmeleitmittel bei Lautsprechern, sondern auch als ein wirksames Mittel zur Behandlung von Krebs erwiesen hat. ■

Literatur

[1] S. Reuß & T. Wilhelm, *Nanotechnologie im Schulunterricht, Staatsexamensarbeit, 2011*, www.thomas-wilhelm.net/arbeiten/nanotechnologie.htm

[2] D. Chun, S. Karlen, J. B. Kolodziej-Chris, V. Shabnam, M. Weinberger Michelle: *Syntheses of an Aqueous Ferrofluid - Version 3.0.*, Anleitung zur Herstellung eines Ferrofluids auf Wasserbasis, http://voh.chem.ucla.edu/classes/Magnetic_fluids/pdf/Ferrofluid%20Teacher%20Manual%202005.pdf, Stand 01/2015

Anschriften der Verfasser

StR Sebastian Reuß, Staatliches Gymnasium Holzkirchen, Jörg-Hube-Straße 4, 83607 Holzkirchen,

E-Mail: reu@gymnasium-holzkirchen.de;

Prof. Dr. Thomas Wilhelm, Institut für Didaktik der Physik, Goethe-Universität Frankfurt am Main, Max-von-Laue-Str. 1, 60438 Frankfurt am Main,

E-Mail: wilhelm@physik.uni-frankfurt.de

Nanomedizin im Schulunterricht

S. Thalhammer u. M. Funke

1 Einleitung

Warum benötigen wir die Nanotechnologie in der Medizin? Alle Lebensprozesse spielen sich auf der Nanometerebene ab – von den Zellen und den darin befindlichen Organellen bis hin zu den Biomolekülen. Aber auch Krankheitsprozesse bewegen sich in diesen Größenskalen. Jede Erkrankung beginnt auf der molekularen und ma-

kromolekularen Ebene. Die heutzutage vorhandenen medizinischen Geräte und Verfahren eignen sich nicht durch ihren erhöhten Volumenbedarf für diese zelluläre Ebene. Man könnte eine zelluläre Operation mit der Operation eines Baggers zum Beispiel am Herzen vergleichen. Auch Medikamente werden nach einem Gießkannenprinzip großflächig im Körper verteilt.

Es müssen Verfahren und Werkzeuge entwickelt werden, die es der Medizin erlauben, gezielt auf der zellulären Ebene zu „operieren“. Dabei ist die Anwendung von nanotechnologischen Verfahren eng mit den Fortschritten in der Medizintechnik, der Biotechnologie und Pharmazie verbunden. Insbesondere durch die Fortschritte in den sogenannten „-omik“ Disziplinen,