

ØVELSER TIL UORGANISK MATERIALEKEMI

2015



AARHUS UNIVERSITET



Redaktør: Jacob Becker

Forfattere: Peter Hald, Troels Lindahl Christiansen,
Kirstine Junker Dalgaard, Jacob Becker

Grafisk design: Astrid Reitzel, AU Kommunikation

Omslag: H.V. Lukas

Fotos: Jesper Rais, AU Kommunikation hvor intet andet er anført

På omslag: Kemistuderende Paulina Kuziora, foto: Mads Ry Jørgensen

Rådgivere: Jens W. Clausen, Karl-Peder Larsen

Korrektur:

Karl-Peder Larsen, Aabenraa Statsskole

Iben Hansen-Bruhn, Aabenraa Statsskole

Marianne Svenningsen, Aarhus Statsgymnasium

Tak til:

Henriette Ravn Larsen

Mohammad Aref Hasen Mamakhel

Bo Brummerstedt Iversen, Jacob Overgaard, Torben René Jensen,

Mogens Christensen, Martin Bremholm, Jens-Erik Jørgensen

Ejner Læssøe Madsen

Dorte Schmidt Bak

Center for Materialekrystallografi (DNRF93)

Kontakt:

Institut for Kemi

Aarhus Universitet

Langelandsgade 140

8000 Aarhus C

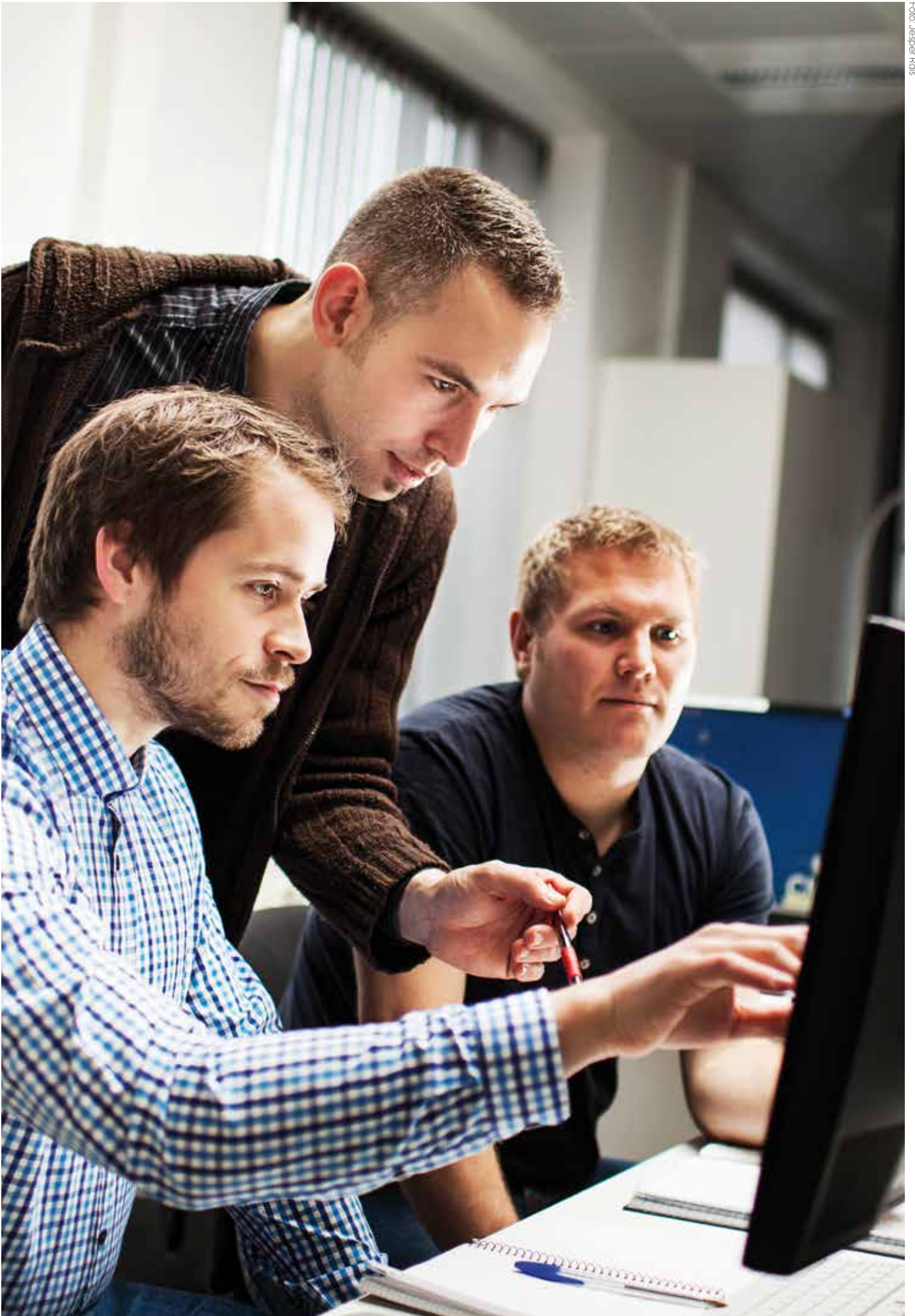
Email: chem@au.dk

Tlf.: 87 15 53 45

Du kan læse mere om vores tilbud til ungdomsuddannelserne på

www.chem.au.dk/ungdomsuddannelser

ISBN: 978-87-998013-1-2



LABORATORIEØVELSER OG LÆRINGSFORLØB OM MATERIALEKEMI

Dette hæfte er tænkt som et praktisk værktøj til alle undervisere på STX og HTX, der gerne vil have konkrete forslag og hjælp til øget inddragelse af uorganisk kemi, herunder materialekemi, i den danske gymnasieskole. Det er således skrevet som et lærer-hæfte målrettet kemiundervisning på A- og i nogen grad B-niveau. Øvelsesvejledningerne er beregnet til direkte brug af eleverne via udleverede prints eller fra tablets.

Stoffet komplementeres af hæftet "Intro til uorganisk materialekemi", som er målrettet elever på både A- og B-niveau i kemi og udgivet både elektronisk og i trykte eksemplarer. I elev-hæftet gennemgås følgende:

- Fagområdet uorganisk materialekemi
- Begreberne struktur og egenskaber
- Hyppigt anvendte syntesemetoder
- Måling af struktur: Introduktion til krystallografi i teori og praksis
- Krystalsystemer og polymorfer
- Måling af materialers egenskaber
- Eksempler på uorganiske materialeklasser med udgangspunkt i igangværende forskning på Aarhus Universitet
 - Termoelektriske materialer
 - Nanomaterialer
 - Magneter
 - Metal-komplekser
 - Ionledere
 - Hydrider og hydrogenmaterialer
 - Solceller
 - Batterimaterialer
 - Cement

Slutteligt rundes der af med en mere studiefaglig gennemgang af bl.a. erhvervsperspektiver og uddannelsen til materialekemiker. Det er således tilstræbt både at give eleven en forståelse af, hvad uorganisk kemi og materialekemi er, hvor materialekemien placerer sig i samfundet, samt hvad en materialekemiker i praksis arbejder med.

Det er en overordnet tanke, at Institut for Kemi ved Aarhus Universitet forbliver en meget aktiv medspiller i kraft af sine formidlingstilbud. De væsentligste er:

- **SRP-praktik**, hvor elever ved individuel ansøgning via læreren kan udføre laboratoriearbejde på Aarhus Universitet i forbindelse med deres SRP
- **Besøgsservice**, hvor en hel gymnasieklasse gæster Institut for Kemi med et på forhånd tilrettelagt dagsprogram, der typisk vil bestå af en laboratorieøvelse, 1-2 relaterede, faglige foredrag (afhængigt af øvelsens varighed) og en introduktion til instituttet, studievalg og tilværelsen som studerende.
- **XRD-service**, hvor en prøve af et syntetiseret stof kan sendes til Institut for Kemi, Aarhus Universitet. En medarbejder på instituttet vil da lave en røntgendiffraktionsmåling og sende de optagede diffratogrammer til gymnasiet elektronisk. Læs mere om denne service på chem.au.dk/xrd-service
- **NMR-service**, hvor en prøve af små organiske molekyler kan sendes til Institut for Kemi, Langelandsgade 140, 8000 Aarhus. En medarbejder på instituttet vil da optage ¹H NMR-spektre og sende det til gymnasiet elektronisk.

Med henblik på ovenstående er dette hæftes laboratorieøvelser opdelt i to kategorier: A-øvelser, der kan udføres direkte på gymnasiet med ingen eller mindre investeringer, og B-øvelser, der er beregnet til udførelse på Institut for Kemi. Alle øvelserne, primært sidstnævnte, er knyttet til instituttets Besøgsservice. Hver af dem tager dermed udgangspunkt i en ekskursion til Aarhus Universitet, hvor hele klassen vil gennemføre den ønskede øvelse. For at dette ikke kommer i konflikt med instituttets egen, skemalagte undervisning, kan disse besøg med fordel planlægges i god tid.

Dette hæfte indeholder enkelte forslag til videre læsning, både på dansk og på engelsk.

Det er instituttets store forhåbning, at dette hæfte vil bidrage til en endnu bedre kemiundervisning i Danmark, sprede inspiration til, hvad faget kan bruges til, afstedkomme spændende skoleprojekter og ikke mindst højne forståelsen af, hvad naturvidenskab er, blandt ungdommen, og hvad den betyder for vores samfund.

INDHOLD

A-ØVELSER

Opstilling til måling af elektriske egenskaber af pulvere.....	8
1. Reaktionen mellem Zn og CuO.....	10
2. Elektrolyse og ioners mobilitet.....	12
3. CeO ₂ nanopartikler.....	14
4. Fremstilling af silicium fra sand.....	18
5. Reduktion af CuO.....	20
6. Syntese af jern(II)oxalat og metallisk jern.....	22
7. Ionlederen AgI.....	24
8. Vandige Cu-komplekser.....	26
9. Magnalium.....	28
10. Kobber, zink og messing.....	30
11. Genvinding af Ag fra AgI.....	32
12. Magnetiske Fe ₃ O ₄ nanopartikler.....	34
13. Kaliumaluminiumalun – et dobbelsalt.....	36

B-ØVELSER

1. Fremstilling af et termoelektrisk materiale.....	40
2. Nikkel: Kvalitativ analyse, kvantitativ analyse & røntgenspektroskopi.....	42
3. Faststofopløsninger af CeO ₂ og ZrO ₂ ; Solvothermal syntese af Ce _x Zr _{1-x} O ₂	44
4. Silikone – en uorganisk polymer.....	46
5. Syntese og fotokatalytiske egenskaber af ZnO.....	48

Opstilling til måling af elektriske egenskaber af pulvere

Flere af de materialer, hvis synteser er beskrevet i dette hæfte, har en interessant elektrisk ledningsevne. Da mange af stofferne er pulvere, er det ikke nemt at tilslutte dem et elektrisk kredsløb for at måle ledningsevnen. Før man begynder på øvelserne, anbefaler vi derfor, at man laver en opstilling til måling af ledningsevne som vist på Figur 1-3.

Opstillingen består af to elektroder, et glasrør og en skruetvinge/limklemme. Elektroderne er lavet ved at save hovedet af rustfri maskinskruer. Tykkelsen af skruerne og glasrøret skal matche, så skruerne lige kan glide ned i røret. Ledningerne monteres nemmest ved at vikle den af-isolerede ende om bolten og spænde et par møtrikker sammen om den eller der bruges en kabelsko. Hele opstillingen holdes sammen med en skruetvinge/limklemme.

Før målingen placeres et par millimeter af pulveret i midten af glasset mellem de to elektroder. Klemmen presser elektroderne sammen om pulveret. Nu kan man måle den elektriske modstand i pulveret ved at forbinde ledningerne til et multimeter.



Figur 1: Opstilling til ledningsevne-måling af pulvere.

OM LEDNINGSEVNE

Den elektriske ledningsevne, også kaldet *konduktiviteten*, κ (målt i S/m)¹, er den reciprokke værdi af resistiviteten, ρ :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Resistiviteten er en materialekonstant med enheden $\Omega \cdot m$ og beskriver hvor stor en elektrisk modstand, et materiale udviser, når man leder en strøm igennem det. Man kan finde resistiviteten ved at måle resistansen, R , og benytte følgende formel:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

Her er A tværsnitsarealet og l længden af materialet.

Når man bruger ledningsevne-opstillingen, er glasrørets indre tværsnitsareal konstant, og hvis man også måler længden af pulveret, kendes alle tallene i formelen, og resistiviteten kan beregnes.



Figur 2: Kabelsko er spændt fast mellem to møtrikker.



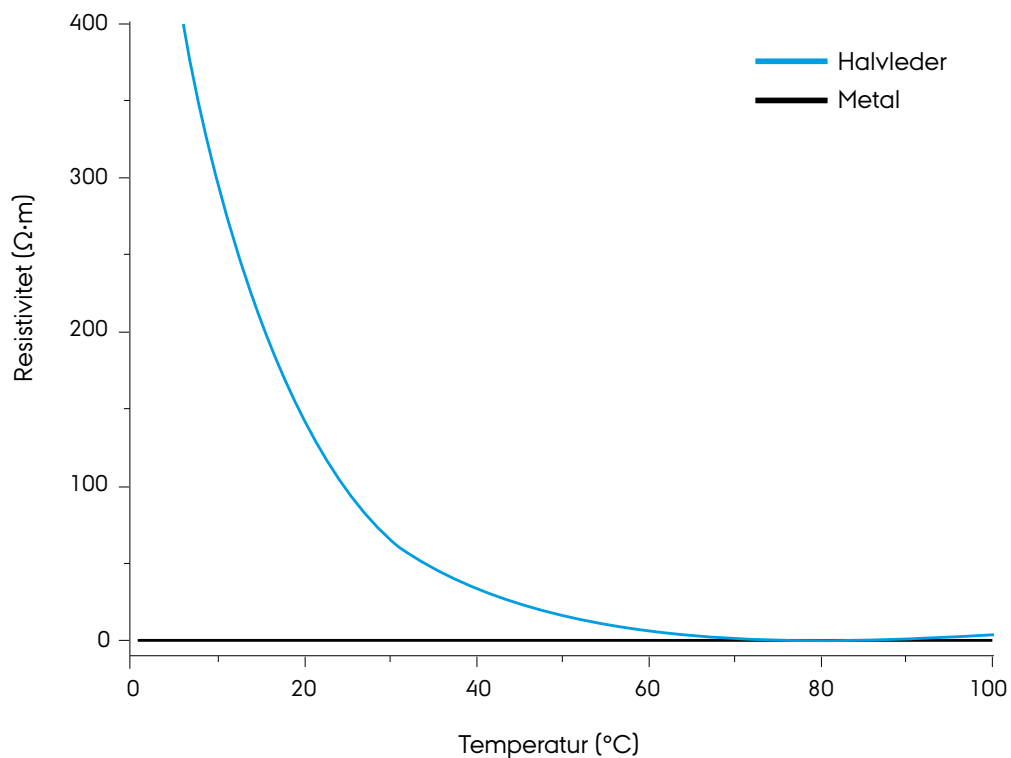
Figur 3: Et par millimeter af pulveret er placeret mellem de to elektroder.

¹) Enheden S hedder Siemens og er SI-enheden for elektrisk ledning. En Siemens er det samme som en reciprok Ohm (Ω^{-1}). Den er opkaldt efter den tyske opfinder, Werner von Siemens, der grundlagde firmaet, Siemens.

Metaller er gode elektriske ledere, hvilket betyder, at de har en lav resistivitet. Metalleres resistivitet stiger kun lidt, når temperaturen øges. Isolatorer er derimod dårlige elektriske ledere og har en høj resistivitet. Halvledere har en høj resistivitet ved lave temperaturer, men resistiviteten falder kraftigt, når stoffet varmes op. Denne temperaturafhængighed er vist på Figur 4 nedenfor. Graferne er lavet ud fra matematiske modeller for en halvleder, silicium, og et metal, litium. Resistiviteten for halvlederen falder eksponentielt med temperaturen, mens metallets resistivitet sti-

ger lineært. Selvom resistiviteten for metallet ser uændret ud på grafen, bliver den mere end fordoblet, når temperaturen stiger fra 0 °C til 100 °C.

Måling af resistivitet vil blive brugt flere gange i dette hæfte for netop at vise forskellen mellem metaller og halvlederes elektriske ledningsevne. Opstillingen, der er vist på Figur 1-3, tillader temperaturstudier, idet pulveret mellem elektroderne let kan opvarmes gennem glasset ved hjælp af en varmpistol eller anden passende varmekilde.



Figur 4: Resistivitet for halvledere og metaller som funktion af temperaturen.

A-ØVELSER

ØVELSE 1

Reaktionen mellem Zn og CuO

UNDERVISNINGSMÅL

Dette forsøg kan introducere eleverne til redoxreaktioner og spændingsrækken. Det er spektakulært og vil kunne anvendes som demonstrationsforsøg ved forløbsopstart på både C-, B- og A-niveau. På A-niveau vil man kunne lave støkiometriske beregninger og bruge termodynamiske data til at bestemme den mængde energi, der frigøres i processen. Et studie af denne redoxreaktion med termodynamik og måling af materialeegenskaber kan udvides til tredjeårs-opgaver, evt. i samarbejde med fysik-faget.

FAGLIGE STIKORD

- Exoterme processer
- Redoxreaktioner
- Spændingsrækken
- Elektrisk ledningsevne

BAGGRUND

Baggrunden for forståelsen af reaktionen er spændingsrækken og redoxreaktioner. I spændingsrækken sorteres metaller efter deres "villighed" til at indgå i en kemisk forbindelse.

Li, Cs, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Co, Ni, Sn, Pb, H, Cu, Ag, Hg, Pt, Au

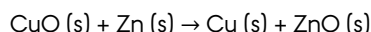
Grundstoffer til venstre er *uædle* og stærkt reaktive, mens grundstofferne længst til højre er *ædle* og ureaktive. De vil derfor oftere kunne findes som rene grundstoffer i naturen. Et eksempel herpå er rent guld i guldmminer eller flodlejer.

Hydrogens placering er værd at notere sig, da de grundstoffer, der står til venstre for hydrogen, reagerer kemisk med syre, der netop indeholder hydrogen på ionform (H_3O^+ , andre gange blot betegnet H^+). Metallerne til højre for hydrogen er uopløselige i almindelige syrer. Her kræves oxiderende syrer som HNO_3 .

Reaktionerne involverer overførsel af elektroner. Denne type reaktioner kaldes også redox-reaktioner, en sammentrækning af ordene *reduktion* og *oxidation*. Ved oxidation afgives elektroner, mens elektroner optages ved reduktion.

Grundstofferne i spændingsrækken reagerer alle efter princippet beskrevet ovenfor med H^+ som eksempel. Når CuO bringes i forbindelse med Zn, vil CuO kunne reduceres og Zn oxideres, fordi Cu står længere til højre i spændingsrækken (og dermed er mere ædelt) end Zn. Sagt på en anden måde binder kobber elektroner stærkere end zink, og der er derfor en energigevinst ved at overføre elektroner fra zink til kobber.

Reaktionen, hvor kobber reduceres og zink oxideres, er følgende:



UDFØRELSE

2,0 g CuO og 1,6 g Zn blandes grundigt i et bægerglas og lægges som en "pølse" på en ildfast overflade. Reaktionen startes ved, at enden af pølsen antændes med flammen fra en gasbrænder. Hvis pulverne er friske og finkornede, kan tændstikker også bruges til antændelsen.

Produktet er en blanding af ZnO og Cu. ZnO samt eventuelt ureageret Zn kan opløses ved at lægge produktet i et bægerglas og dække det med 4 M HCl. Efter opløsningen skal pulveret vaskes med demineraliseret vand og tørres. Dette kan gøres ved sugefiltrering.

SÆRLIGT Udstyr

Ildfast overflade
Opstilling til måling af ledningsevne

KEMIKALIER

CuO, pulver
Zn, pulver
4M HCl
4M HNO_3
Evt. koncentreret HNO_3

ELEKTRISK KARAKTERISERING

Produktet, Cu, er en god elektrisk leder, og elektriske ledninger er ofte lavet af kobber. Den elektriske ledningsevne kan måles ved hjælp af et voltmeter. De to elektroder bringes blot i kontakt med hver sin ende af en klump af det oprensede kobber. Alternativt kan brikken knuses til et pulver, og apparatet til måling af ledningsevne for pulvere kan bruges. Til sammenligning kan man måle de elektriske egenskaber af CuO, der er en elektrisk isolator og derfor vil have en langt større modstand.

Er **øvelse 4** også udført, kan man sammenligne modstanden i metaller og halvledere ved at måle den elektriske modstand for kobber og silicium under opvarmning.

KEMISK KARAKTERISERING

En lille mængde af det rene kobber kan opløses i HNO₃. Det gøres bedst i et bægerglas dækket med et urglas. Ved opløsningen dannes Cu²⁺, som har en karakteristisk blå farve i vandig opløsning. Hvis man bruger 4 M HNO₃, er reaktionen relativt langsom, og den dannede gas er hovedsagligt NO. Når urglasset løftes, vil man ofte kunne se NO oxidere til brunt NO₂. Bruges koncentreret HNO₃, er reaktionen betydeligt hurtigere, og brun NO₂-gas dannes direkte. Opløsningen vil ofte være grøn, da Cu²⁺ kompleksbundet til nitrat giver en grøn farve, men bliver fint blå, når den fortyndes, så kobber-ionerne kompleksbindes til vand i stedet. Se også **øvelse 4**.



Figur 5: En "pølse" af en blanding af zink og kobberoxid antændes ved enden med en gasbrænder.



Figur 6: Resultatet af afbrændingen er en blanding af kobber og zinkoxid



Figur 7: Når kobber reagerer med HNO₃ i en koncentreret opløsning, dannes den brune NO₂-gas. I opløsningen kompleksbindes kobber(II)ioner til vand eller nitrat, hvilket giver hhv. en blå og en grøn farve. Opløsningen fremstår derfor blågrøn.



Figur 8: Når kobber reagerer med HNO₃ i en 4 M opløsning, dannes der hovedsageligt NO- men også NO₂-gas. I opløsningen kompleksbindes kobber(II)ioner til vand, hvilket gør opløsningen blå.

SIKKERHED

CuO, pulver

- Farlig ved indtagelse
- Indånd ikke støv

Zn, pulver

- Brandfarligt i luft og ved kontakt med vand
- Giftig for organismer, der lever i vand, og kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.
- Farlig ved indtagelse
- Indånd ikke støv

HCl

- Ætsningsfare
- Irriterer åndedrætsorganerne
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes.

HNO₃

- Ætsningsfare
- Irriterer åndedrætsorganerne

- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes
- Danner NO_x-gasser ved kontakt med metal

Cu

- Farlig ved indtagelse
- Irriterer øjne og hud

ZnO

- Giftig for organismer, der lever i vand, og kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet
- Farlig ved indtagelse

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug sikkerhedsbriller under hele øvelsen. Arbejdet med syre skal ske med handsker og i stinkskab på grund af udvikling af gasser. Zink-pulver er brandfarligt, hvilket også udnyttes i øvelsen, så sørg for at eventuelle spild bliver samlet op. Udvis desuden forsigtighed ved afbrændingen af pulverne og brug en ildfast overflade.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald med tungmetaller.

VIDERE LÆSNING

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 167-182

ØVELSE 2

Elektrolyse og ioners mobilitet

UNDERVISNINGSMÅL

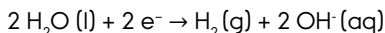
Formålet med forsøget er at spalte vand til ionerne, H^+ og OH^- , og påvise disse med universalindikatorpapir, hvorfor forsøget er oplagt i forbindelse med et forløb om syre-base-kemi. Øvelsen kan desuden danne udgangspunkt for et forløb om elektrokemi, herunder elektrolyse eller batterier. Forsøget kan også bruges som opstart på et tema om hydrogensamfundet og bæredygtighed i samarbejde med andre fag.

BAGGRUND

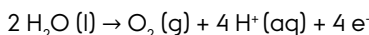
Elektrolyse (af græsk: Spalte med elektrisk strøm) er en metode, hvor man benytter en spændingsforskel til at drive en kemisk reaktion. I elektrolysen af vand splittes vandmolekyler til gasserne, H_2 og O_2 .

Med to elektroder tilsluttet en spændingskilde i vandet sker følgende reaktioner:

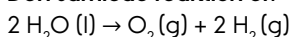
Reduktion ved katoden:



Oxidation ved anoden:



Den samlede reaktion er:



Disse reaktioner forårsager en ophobning af H^+ ved anoden og OH^- ved katoden, hvilket kan vises med universalindikatorpapir. I universalindikatorpapir findes halokromiske (engelsk: Halochromic) stoffer, som skifter farve ved reaktion med oxonium- eller hydroxonium-ionerne i en opløsning. Det gør dem til gode indikatorer for en opløsnings pH-værdi. Det molekylære netværk af papirets polymerer bremser ioner i opløsningen og sænker deres mobilitet. H^+ -ioner bevarer i kraft af deres ringe størrelse en langt større mobilitet end OH^- -ioner, som i højere

grad bremses af andre molekyler. Ud over størrelsen har en ions ladning betydning for dens mobilitet i et givet materiale. Består materialet af polymerer med polære eller ioniske sidegrupper, vil den elektriske kraft fra disse påvirke ionens bevægelse og måske endda bremse den helt. I et elektrisk spændingsfelt vil den tiltrækkende kraft mellem ion og modsat ladede elektrode ligeledes afhænge af ionens ladning.

Før man kan få elektrolysen til at forløbe, er det nødvendigt at tilsætte det demineraliserede vand et salt, da rent vand har meget lav ledningsevne. Til det formål bruges natriumsulfat, da det er letopløseligt, ikke ændrer pH ved opløsning i vand og ikke danner ubehagelige gasser under elektrolysen.

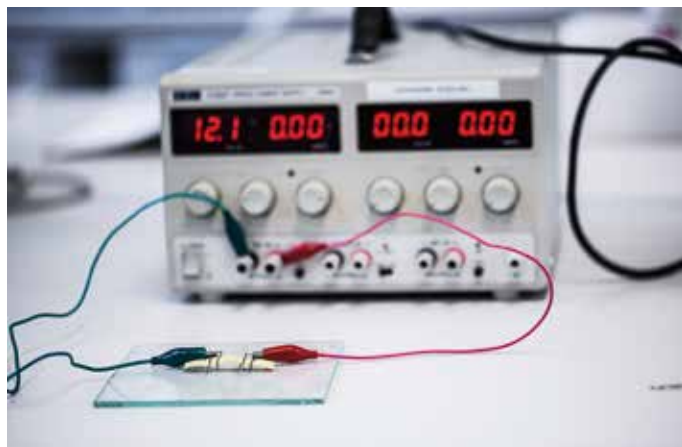
Ved elektrolyse kan man producere H_2 af overskudselektricitet fra f.eks. vindmøller. I modsætning til elektricitet er H_2 relativt nemt at gemme til senere brug.

FAGLIGE STIKORD

- Elektrolyse
- Vands autohydrolyse
- pH
- Ioner

UDFØRELSE

Ca. 0,7 g Na_2SO_4 opløses i 10 mL vand. Spænd et stykke universalindikatorpapir ud mellem to elektroder, der slutes til en 12 V jævnstrømsforsyning (det er nemmest at bruge to papirclips). Med en pipette dryppes lidt af natriumsulfatopløsning på papiret, og strømmen tændes. Ved anoden vil indikatorpapiret blive rødt, da H^+ produceres, mens indikatorpapiret omkring katoden bliver blå på grund af OH^- . Ionerne vil bevæge sig i det elektriske felt og efterhånden farve hele indikatorpapiret. Den røde farve bevæger sig længere end den blå.



Figur 9: Opstilling til elektrolyse af vand.



Figur 10: Under elektrolysen splittes vand til OH^- og H^+ , som farver universalindikatorpapiret.

SÆRLIGT Udstyr

Intet

KEMIKALIER

Na_2SO_4 (s)

SIKKERHED

Na_2SO_4
• Intet

SIKKERHEDSPROCEDURE

Øvelsen er ufarlig, men brug som altid sikkerhedsbriller i laboratoriet og eventuelt handsker.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

VIDERE LÆSNING

"Aurum Kemi for Gymnasiet 1" af Kim Rongsted Kristiansen m.fl. på Forlag Malling Beck A/S 2006 1. udgave

ØVELSE 3

CeO₂ nanopartikler

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med forsøget er at lave en uorganisk syntese af nanopartikler og en efterfølgende karakterisering af produktet. Dette kan ske med et UV-VIS spektrofotometer, hvis et sådant findes. Alternativt kan en prøve af det fremstillede stof sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på røntgen-diffraktionsanalyse og bestemmelse af partikelstørrelse. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et fagligt forløb om nanoteknologi eller katalysatorer, herunder bilkatalysatorer, hvori netop CeO₂ anvendes.

Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

BAGGRUND

CeO₂ er et fast stof, der har umådeligt mange anvendelser, særligt når det kommer i form af nano- eller mikro-partikler. Blandt andet bruges det som katalysator i bilers udstødning, sensorer i gas-alarmer og delkomponent til ionlederen i højtemperatur-brændselsceller.

I denne øvelse fremstilles 2-3 nm store CeO₂-nanopartikler i vådkemisk fældning. Partiklerne syntetiseres vådkemisk i en stabiliseret form, dvs. med et overflade-aktivt stof, citronsyre, der forhindrer partiklerne i at klumpe sammen i væsken. Denne tilstandsform kaldes en *dispersion* og kan være stabil i mange måneder eller år. Nanopartiklerne er så små, at de nærmest aldrig bundfælder, da tyngdekraftens virkning er for svag.

Den overfladeaktive virkning opstår ved kemisk binding mellem ionerne i overfladen af CeO₂-krystallitterne og en af de tre carboxylsyre-grupper i citronsyren. Bindingen fastholder et tyndt lag af citronsyremolekyler ved overfladen, som omslutter hele partiklen. Syren dækker samtlige nanopartikler i dispersionen. Det betyder, at partikler, der kommer hinanden for nær, skaber

et lokalt område imellem sig med en høj koncentration af citronsyre. Den termodynamiske respons er, at vandmolekyler fra den omgivende opløsning straks trækkes ind i området mellem partiklerne for atter at sænke koncentrationen, og denne indstrømning af vand tvinger partiklerne til atter at bevæge sig væk fra hinanden. Således kommer de aldrig tæt nok på hinanden til at kunne klumpe sammen.

Formel-enheden, CeO₂, afslører stoffets støkiometriske forhold mellem cerium- og oxygen-atomer og fortæller, at cerium er i oxidationstrin IV. Denne støkiometri brydes ved krystallens overflade, hvor der er færre oxygen-atomer. For at bevare ladningsneutralitet er mange cerium-ioner på overfladen i oxidationstrin III. Da partiklernes volumen skalerer med r^3 , og overfladearealet kun skalerer med r^2 , hvor r er partiklens radius, bliver Ce(IV) hurtigt stærkt dominerende. Det sker allerede ved en partikeldiameter på 4-6 nm. Er partiklerne derimod endnu mindre, vil Ce(III) være dominerende. Dette afsløres ved karakterisering med et UV-VIS spektrofotometer, hvor små Ce(III)-rige nanopartikler giver anledning til en absorptionskurve, der adskiller sig fra absorptionskurven for større Ce(IV)-rige partikler.

FAGLIGE STIKORD

- Nanopartikler og nanoteknologi
- Kolloide dispersioner
- Suspensioner
- Spektrofotometrisk analyse
- Katalysatorer i industrien

UDFØRELSE

Opløs 1,0 g $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ og 0,6 g citronsyre i ca. 50 ml vand. Under magnet-omrøring tildryppes koncentreret ammoniakvand med en pipette, hvorved synlige, hvidlige partikler dannes. Når disse partikler opløses, og opløsningen bliver gullig eller grønlig, er der tilsat nok ammoniakvand. Kontrollér med universalindikatorpapir, at opløsningen er basisk.

Opløsningen hældes i en rundbundet kolbe, som placeres i et oliebad og forsynes med et svalerør til kølevand. Lad det stå i 2 timer eller længere ved 90 °C. Syntesen kan uden problemer stå til næste dag.

Nanopartiklerne er nu dannet og flyder frit rundt i opløsningen. For at komme af med overskydende NH_3^+ og Cl^- skal partiklerne bundfældes, mens ionerne er opløst i vandet. Før partiklerne tvinges til at bundfælde ved centrifugering, tilsættes 50 ml ethanol eller mere. Ethanol har en mindre massefylde end

vand og sænker dermed opdriften i opløsningen, hvorved bundfældningen lettes. Fjern væske-fasen og tilsæt lidt rent, demineraliseret vand og brug en pipette til at suge og puste nanopartiklerne op fra bunden, så de spredes ensartet i opløsningen. Tilsæt desuden ethanol, så det udgør mere end 50 % af den samlede volumen og centrifugér igen. Hvis nanopartiklerne ikke bundfældes ved centrifugering, kan det være nødvendigt at tilsætte mere ethanol. Proceduren gentages, indtil pH-værdien af vaskevandet er neutral, hvorefter partiklerne sættes til at tørre i en petriskål i 24 timer eller mere. Her kan man evt. bruge en tørreovn ved 60 °C.

Den resulterende, udtørrede masse af nanopartikler skræbes herefter ned i et reagensglas, og der tilsættes atter nogle få ml vand for at re-suspendere nanopartiklerne. Dispersionen overføres til opbevaring.

SÆRLIGT UDSTYR

Termostateret magnetomrører
Laboratiecentrifuge (5000 rpm)
UV-VIS Spektrofotometer
Svalerør til reflux-syntese

KEMIKALIER

Cerium(III)chlorid heptahydrat, $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Citronsyre
Konc. NH_3
Demineraliseret vand
 CeO_2 (pulver)
96 % Ethanol

SIKKERHED **$\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$**

- Farlig ved indtagelse
- Irriterer øjne og hud
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes.

Citronsyre

- Irriterer øjne og hud
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes

Konc. ammoniakvand

- Meget ætsende
- Meget giftig for organismer, der lever i vand
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes

 CeO_2

- Intet

Ethanol

- Brandbart

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller under hele øvelsen. Handsker er anbefalet under hele øvelsen men især vigtigt i forbindelse med arbejdet med ammoniakvand. CeO_2 er i sig selv ufarligt, men da de syntetiserede partikler er meget små, kan de nemt slynges op i luften og indåndes fra det tørre pulver. Håndter dem derfor forsigtigt og om muligt i stinksak.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

ØVELSE 3

CeO₂ nanopartikler (fortsat)

KARAKTERISERING

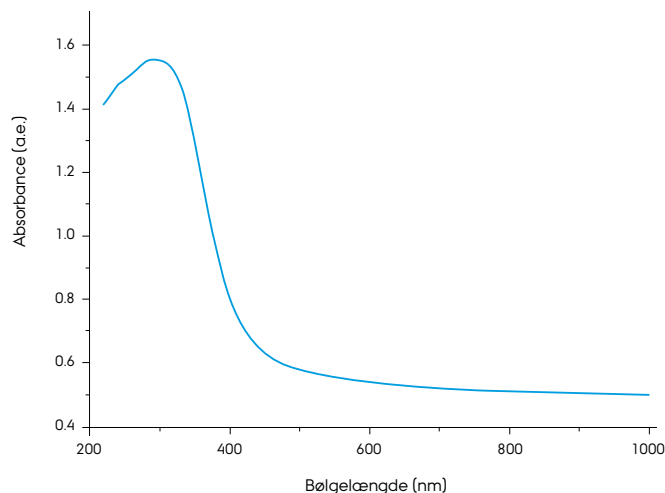
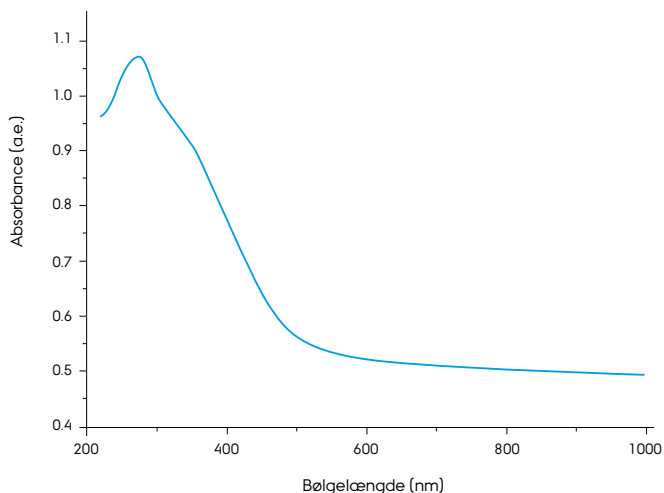
Dispersionen af nanopartikler overføres til en kuvette og analyseres spektrofotometrisk. Optag et UV-VIS spektrum af din egen suspension og af en suspension af kommercielt CeO₂-pulver. Er de forskellige? Store partikler giver en tydelig absorptionsgrænse ved 400 nm, mens en suspension af små nanopartikler kun viser en "skulder" ved 400 nm. Årsagen hertil er den store andel af Ce(III) i de små partikler. I nanopartikler findes en meget stor andel af atomerne på overfladen, og derfor bliver Ce(III) tydelig i absorptionskurven. Absorptionskurverne er vist i Figur 8.

KARAKTERISERING VED PULVERDIFFRAKTION

Røntgendiffraktion kan afsløre den gennemsnitlige krystallit-størrelse i et pulver. Det er her vigtigt at notere sig forskellen på partikler og krystallitter. Partikler er en betegnelse for små stofdele,

som kan være helt, delvist eller slet ikke krystallinske. Krystallitter derimod er helt krystallinske korn. Ofte er enkelte krystallitter omgivet af uordnede atomer, og tilsammen udgør den krystallinske og den amorf del en partikel. Pulverdiffraktionsanalysen både kræver og afslører et ordnet krystalgitter og "ser" ikke den amorf del af partiklen.

De små partikler på 2 nm vil give brede og svage diffraktionstoppe, hvorimod diffraktionstoppe fra de større, kommercielle partikler er skarpe og veldefinerede. Nanopartiklerne på 2 nm er nemlig så små, at de dårligt nok danner en krystal med et ordnet iongitter. Faktisk grænser de til bare at være en uordnet klump af cerium- og oxygen-ioner. Ved at analysere diffraktions-signalet kan man regne sig tilbage til nanokrystallitternes størrelse uden nogensinde at have set dem i et mikroskop.



Figur 11: Absorptionskurver for 2 nm CeO₂-krystallitter (venstre) og 10 nm CeO₂-krystallitter (højre).



Figur 12: Når koncentreret ammoniakvand blandes i opløsningen af CeCl_3 og citronsyre, udfældes hvidlige partikler



Figur 13: Allerede efter få milliliter ammoniakvand vil de udfældede partikler opløses, og opløsningen bliver gullig eller grønlig.

ØVELSE 4

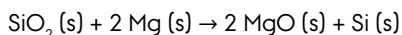
Fremstilling af silicium og silaner fra sand

UNDERVISNINGSMÅL

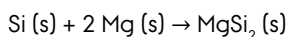
Formålet med forsøget er at fremstille silicium fra almindeligt sand, SiO_2 , med efterfølgende måling af halvleder-egenskaber. Øvelsen kan derfor danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om halvledere, herunder de utallige anvendelser, de har i hverdagens elektronik (f.eks. i transistorer), eventuelt i fællesskab med fysikundervisningen.

BAGGRUND

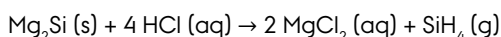
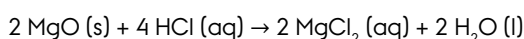
I denne øvelse syntetiseres silicium fra sand. Dette gøres ved en reduktion af SiO_2 med Mg:



Overskydende Mg vil reagere med det dannede Si og danne Magnesiumsilicid, Mg_2Si , som biprodukt:



For at oprense Si opløses MgO og Mg_2Si i saltsyre:



Silanen, SiH_4 , produceret i den sidste reaktion selvantænder ved kontakt med luften. Det ses som små gule flammer ovenpå syren.

FAGLIGE STIKORD

- Halvledere
- Ledningevne
- Redox-reaktioner

UDFØRELSE

Dette eksperiment skal udføres udendørs i fri luft eller i stinkskab. Silan er sundhedsskadelig, lugter meget grimt og kan selvantænde ved kontakt med luft.

1 g sand og 1 g magnesium blandes grundigt i et bægerglas eller en morter, og blandingen overføres til et reagensglas. Reagensglasset spændes fast i et stativ over en ildfast overflade og varmes roligt op med en bunsenbrænder, indtil hele glassets indhold har været glødende. Start med at varme den øverste del af blandingen, så eventuel vanddamp ikke skubber pulveret ud af glasset. Mens reaktionen forløber, er det ikke usædvanligt, at reagensglasset deformeres.

Når reaktionen er færdig, og glasset er kølet ned, knuses reagensglasset forsigtigt i en morter, og glasstykkerne sorteres fra.

Silicium isoleres ved lidt ad gangen at hælde produktet i et bægerglas med 1-2 cm 2 M HCl i bunden, hvorved silan og hydrogen vil antænde over syren med små flammer. Når reaktionen er løbet til ende, vaskes og tørres det dannede siliciumpulver i et filter.

KARAKTERISERING

Det syntetiserede silicium kan karakteriseres ved en måling af ledningsevnen. Brug opstillingen beskrevet tidligere i dette hæfte til at bestemme ledningsevnen. Mål modstanden af halvlederen, silicium, og sammenlign med udgangsstofferne: Metallet, Mg, og isolatoren, SiO_2 . Hvis glasrøret varmes med en varmepistol eller (forsigtigt) med en lille flamme, vil man se, at modstand i silicium falder markant, mens den stiger en lille smule i metallet. Hvis man har lavet **øvelse 1** eller **øvelse 5**, kan man også måle modstanden i kobberpulver.

Sammenlign resistiviteten for det dannede (pulverformige og relativt urene) silicium med en tabelværdi. Ved opslag på nettet findes værdier fra 0,1 til $260 \Omega \text{ m}$ ved 20°C . Årsagen er, at siliciums resistivitet varierer med urenhederne i materialets krystalstruktur. Dette er grundlaget for den moderne halvlederindustri.



Figur 14: Blandingen af sand og magnesium opvarmes i et reagensglas, til det har været rødglødende. Opvarmningen får glasset til at deformere.



Figur 15: Silicium oprenses ved at lade magnesiumoxid og magnesiumsilicid reagere med saltsyre i et bægerglas.

SÆRLIGT Udstyr

Opstilling til måling af ledningsevne

KEMIKALIER

Mg, pulver
Fint sand
2 M HCl

SIKKERHED

Mg-pulver

- Brandfarligt i luft og ved kontakt med vand

Fint sand

- Undgå indånding

HCl

- Ætsningsfare
- Irriterer åndedrætsorganerne
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes

SiH_4

- Giftigt ved indånding
- Yderst brandfarlig
- Selvantænder ved kontakt med luften

Si

- Undgå indånding

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller under hele øvelsen. Arbejdet skal foregå i stinkskab. Brug handsker ved arbejde med saltsyre. Vær forsigtig ved brug af gasbrænder og sørg for, at reagensglassets åbning ikke peger mod personer, da eventuel fugt i sandet kan slynge brændende Mg ud. Vær desuden forberedt på, at silan selvantænder.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

VIDERE LÆSNING

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 167-182

ØVELSE 5

Reduktionen af CuO

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at danne rent kobber ved reduktion af CuO. Reduktionen foregår med propan-/butan-gas. Produktet, kobber, er et metal med metallisk ledningsevne, som kan måles ved at bruge opstillingen til måling af ledningsevne. Øvelsen er oplagt at udføre i forbindelse med **øvelse 4** for at sammenligne ledningsevnen af metaller og halvledere.

BAGGRUND

De tidlige kemikere var opsatte på at forklare forholdet mellem metaller og deres oxider. Man opstillede flogiston-teorien, ifølge hvilken et materiale indeholder det påståede stof, *flogiston*. Når man brændte et materiale, "afflogistonerede" man det, hvilket f.eks. kunne forklare, hvorfor et lys ikke kunne brænde i en lukket beholder: Luften ville blive mættet med flogiston. Rent kul måtte være ren flogiston, for det forsvandt helt, når det brændte, men kunne til gengæld bringe afflogistoneret metal tilbage på dets metalliske form. Teorien vaklede, da man blev i stand til nøjagtigt at måle massen af materialer før og efter afbrænding, og man måtte konkludere, at flogiston havde en negativ vægt. Teorien fik sit endelige dødstød, da man fandt oxygen. I dag forstår vi forbrænding og oxidation/reduktion ved hjælp af termodynamik. Når vi kan reducere et metaloxid med en carbonhydrid, er det på grund af den store stabilitet af afbrændingsprodukterne: CO₂ og H₂O.

Øvelsen går ud på at reducere et metal-oxid til det rene metal ved reaktionen med propan-/butangas i et reduktionsrør. Reduktionen ligner den, man kender fra en fuldstændig forbrænding:



FAGLIGE STIKORD

- Metaller
- Redox-reaktioner

UDFØRELSE

Start med at lave reduktionsrøret. Det er et reagensglas med et lille hul ca. 1 cm fra bunden. Hullet laves ved at opvarme et punkt ca. 1 cm fra bunden af reagensglasset, imens man puster i reagensglasset, som man ville puste en ballon op. Glasset vil begynde at bule ud, og der dannes en boble, som punkterer, og man har et lille hul. Undgå at indånde den varme luft i glasset.

Vej reduktionsrøret og placér derefter en spatelfuld CuO i det. Afvej den samlede masse og spænd reduktionsrøret op i et stativ. Der skal være plads til at varme det nederste af røret med en bunsenbrænder og til at tilslutte en gaskilde. Led en rolig strøm af gas ind i røret gennem en kanylen, der enten gennemborer en prop eller er klemt fast mellem prop og reagensglas. Hvis kanylen er for tyk, kan det være svært at få lukket røret tæt nok ved sidstnævnte løsning. Det er vigtigt, at langt størstedelen af gassen slipper ud af hullet ved bunden og ikke af en utæthed ved proppen. Ved uhensigtsmæssig gas antændelse luk da straks for gasforsyning.

Når hele reduktionsrøret er fyldt med gas, kan man antænde gassen ved det lille hul i røret. Opvarm pulveret gennem røret med en bunsenbrænder til let glødning, indtil alt pulveret har fået en lys brun farve. Lad røret afkøle med gasstrømmen tændt, så flammen fra reduktionsrøret stadig brænder. Når reduktionsrøret er afkølet, afvejes massen.

KARAKTERISERING

Det er tydeligt at se, at reaktionen er sket. Pulveret har ændret farve fra sort til rødbrunt. Hvis man gnutter på det dannede Cu med en hård, glat genstand, ses kobberets metalglans tydeligt.

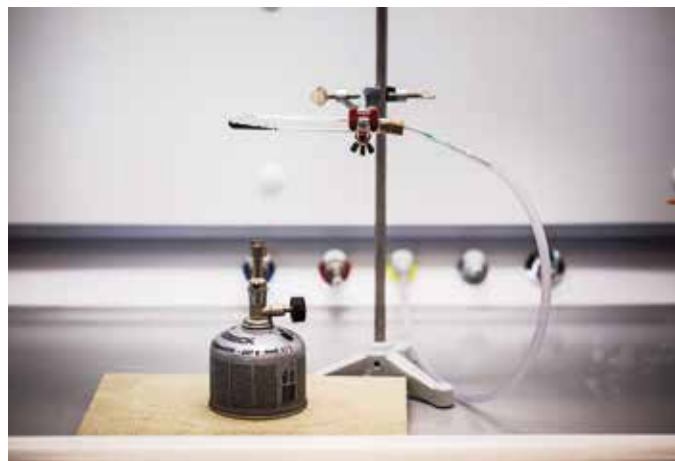
ELEKTRISK KARAKTERISERING

Cu er en langt bedre elektrisk leder end CuO. Med opstillingen til måling af ledningsevne kan man sammenligne resistiviteten i Cu og CuO.

Er **øvelse 4** udført, kan man sammenligne modstanden i metaller og halvledere ved at måle modstanden i Cu og Si under opvarmning.

KEMISK KARAKTERISERING

En lille mængde af det rene kobber kan opløses i salpetersyre, HNO_3 . Det gøres bedst i et bægerglas dækket med et urglas. Ved opløsningen dannes Cu^{2+} -ioner, som har en karakteristisk blå farve i vandig opløsning. Hvis man bruger 4M HNO_3 , er reaktionen relativt langsom, og den dannede gas er hovedsageligt NO . Når urglasset løftes, vil man ofte kunne se NO oxidere til brunt NO_2 . Bruges koncentreret HNO_3 , er reaktionen betydeligt hurtigere, og brun NO_2 -gas dannes direkte. Opløsningen vil ofte være grøn, da Cu^{2+} -ioner kompleksbundet til nitrat er grønne, men bliver fint blå, når den fortyndes, så kobber-ionerne kompleksbindes til vand i stedet. Se også Figur 7 og 8 (Øvelse 1).

Figur 17: Opstilling til reduktion af CuO 

Figur 16: Reduktionsrøret laves ved glasblæsning



Figur 18: Under reduktionen omdannes det sorte pulver af kobberoxid til det rene, kobberfarvede metal.

SÆRLIGT Udstyr

Reduktionsrør (laves i øvelsen)
Opstilling til måling af ledningsevne

KEMIKALIER

CuO , pulver
Propan/butan (flaskegas eller fra en blæselampe)

SIKKERHED **CuO , pulver**

- Farlig ved indtagelse
- Indånd ikke støv

 Cu

- Farlig ved indtagelse
- Irriterer øjne og hud

 HNO_3

- Ætsningsfare

- Irriterer åndedrætsorganerne

- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes
- Danner NO_x -gasser ved kontakt med metal

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller under hele øvelsen. Under glaspustningen skal det undgås at indånde den varme luft, som samles i reagensglasset. Derudover skal der vises forsigtighed ved brugen af gasbrænderen. Ved uheldig gas antændelse luk da straks for gasforsyning.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald med tungmetaller.

VIDERE LÆSNING

Descriptive Inorganic Chemistry” af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 167-182

ØVELSE 6

Syntese af jern(II)oxalat og metallisk jern

UNDERVISNINGSMÅL

Øvelsen går ud på at fremstille jern(II)oxalat, FeC_2O_4 , ved vådkemisk fældning med efterfølgende termokemisk reduktion til metallisk jern. Dannelsen af jern bekræftes med en magnet. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om kemiske ligevægte, tungtopløselige komplekser, redox-reaktioner og termokemi. Desuden kan øvelsen bruges som udgangspunkt for et forløb om magnetisme, magnetiske materialer m.m., eventuelt i fællesskab med fysikundervisningen.

En prøve af jern(II)oxalat og/eller jern kan desuden sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på pulverdiffraktionsanalyse. Herved muliggøres et fagligt forløb om iongitre, krystallinitet, krystallografi og strukturkemi samt et fællesforløb med fysikundervisningen om bl.a. elektromagnetisk stråling, herunder monokromatisering, spredning og diffraktion.

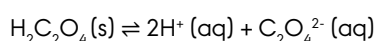
Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

FAGLIGE STIKORD

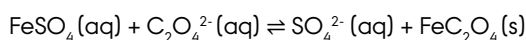
- Kemiske ligevægte
- Komplekser
- Termokemisk syntese
- Redox-reaktioner

BAGGRUND

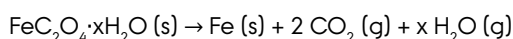
Når oxalsyre opløses i vand, danner det H^+ -ioner og den korresponderende base, oxalat-ionen:



Ved tilsætning af jernsulfat, FeSO_4 , udfældes jern(II)oxalat:



Krystalstrukturen af jern(II)oxalat vil indeholde krystalvand. Når stoffet opvarmes, afgives krystalvandet, og den carbon-holdige del oxideres til CO_2 , mens Fe^{2+} reduceres til metallisk jern:



Her angiver x antallet af vandmolekyler, der har rollen som krystalvand. Ofte er $x=2$, men andre værdier er også observeret.

UDFØRELSE

Opløs 11,1 g $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 100 mL vand og 3,6 g oxalsyre i 100 mL vand. Bland de to opløsninger under omrøring på magnetomrører og lad det stå til bundfældningen er fuldstændig. Det gule bundfald er jern(II)oxalat. Suge-filtrér produktet og lad det luft-tørre, eller tør det i en ovn ved omkring 80 °C. Test med en magnet, om pulveret er magnetisk.

Placer en del af pulveret i et reagensglas, luk reagensglasset med en tot vat, og varm det op med en bunsenbrænder, indtil alt pulveret er sort. Sørg for, at alt pulveret har været rødglødende. Test nu igen, om pulveret er magnetisk. Produktet består af rene jern-partikler, som vil kravle op ad siden på glasset efter magneten.



Figur 19: Efter kort tids magnetrøring udfældes den gule jernoxalat.



Figur 20: Ved opvarmning oxideres oxalat-ionen, og der dannes rent jern.



Figur 21: I modsætning til jernoxalat er rent jern ferromagnetisk, hvilket kan demonstreres med en kraftig magnet.

SÆRLIGT UDSTYR

Kraftig magnet (små Nd-magneter kan ofte købes hos boghandlere)

KEMIKALIER

$\text{FeSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Oxalsyre

SIKKERHED

FeSO_4

- Farlig ved indtagelse
- Forårsager hudirritation
- Forårsager alvorlig øjenirritation
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes.

Oxalsyre

- Farlig ved indtagelse
- Forårsager hudirritation

- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes.

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller under hele øvelsen og brug handsker. Udvis forsigtighed ved brug af gasbrænder. Under opvarmningen af reagensglasset kan det springe, hvis glasset bliver for varmt. Bevæg brænderen, så glasset opvarmes jævnt.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

VIDERE LÆSNING

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 167-182

ØVELSE **7**

Ionlederen AgI

UNDERVISNINGSFORMÅL

I denne øvelse fremstilles ionlederen, AgI, ved en vådkemisk fældning, og ionlederegenskaberne demonstreres og måles. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om iongitre, herunder vakancer, ionlednings-mekanisme og en diskussion af, hvilke faktorer – foruden temperaturen – der kan påvirke ledningsevnen. Øvelsen kan desuden være udgangspunkt for et forløb om højtemperatur-brændselsceller, evt. med diskussion af alternative energikilder.

En prøve af det fremstillede stof kan desuden sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på pulverdiffraktionsanalyse. Herved muliggøres et fagligt forløb om iongitre, krystallinitet, krystallografi og strukturkemi samt et fællesforløb med fysikundervisningen om bl.a. elektromagnetisk stråling, herunder monokromatisering, spredning og diffraktion.

Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

FAGLIGE STIKORD

- Ionledere
- Brændselsceller og alternative energikilder

BAGGRUND

En faststof-ionleder er et materiale med en struktur, hvorigennem ioner kan bevæge sig, ligesom en elektrisk leder tillader elektroner at passere igennem. Grunden til, at ionerne kan bevæge sig, er, at der er "huller" i ionlederens krystalstruktur, så ioner kan "hoppe" fra hul til hul og således bevæge sig igennem strukturen. Der er en energibarriere for disse hop, som ionerne overvinder ved at optage termisk energi. Derfor er de fleste ionledere kun ledende ved høje temperaturer. Ionledere bruges i dag i sensorer og som såkaldte faststof-elektrolytter i brændselsceller og batterier.

Sølviodid, AgI, findes som flere forskellige polymorfer, hvoraf den såkaldte α -AgI er en god ionleder. Ved stuetemperatur er β -AgI stabil, men ved 146 °C sker der en faseovergang til α -AgI. Denne overgang involverer en pseudo-smeltning af sølv-

ionerne, som nu er frie til at bevæge sig gennem strukturen. I denne øvelse fremstilles sølviodid ved en fældningsreaktion:



Ionledningsegenskaberne kan demonstreres og måles ved brug af opstillingen til måling af ledningsevne. "Normal" metallisk ledning sker ved, at elektroner vandrer gennem materialet. I ionledere kan ionerne bevæge sig gennem krystalgitteret og på den måde være ladningsbærere. Der anvendes her en varmpistol, så man sikrer en stabil temperatur. Når prøven når temperaturen 146 °C, vil den gullige β -AgI undergå fase transformationen til den rød-gule α -AgI.

UDFØRELSE

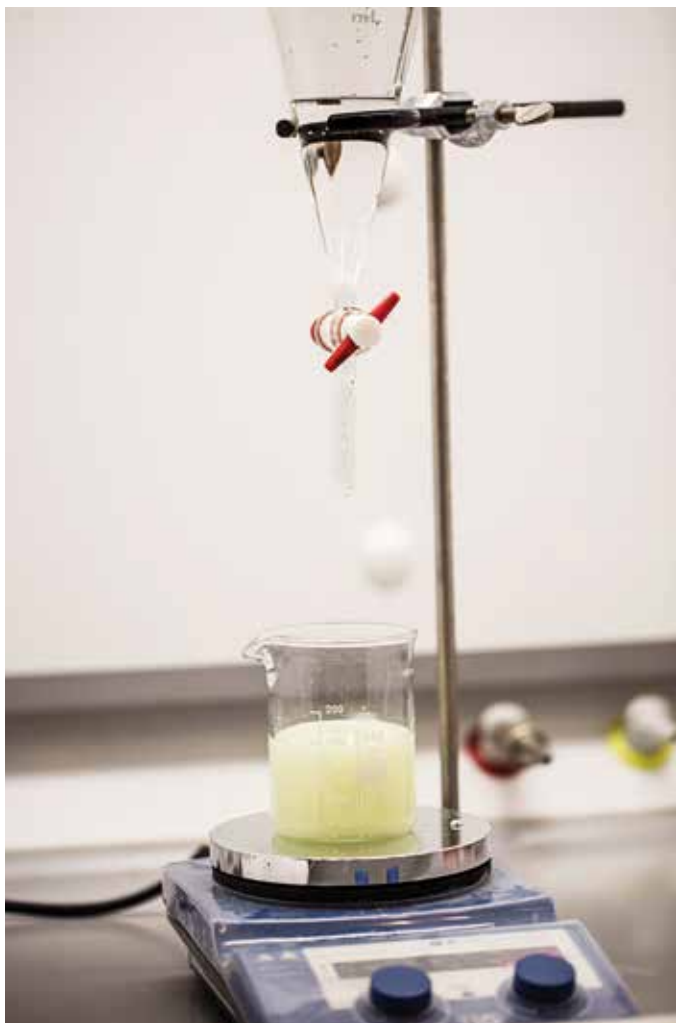
Opløs 2,0 g sølvnitrat i 100 mL demineraliseret vand og opløs 3,0 g kaliumiodid i 100 mL demineraliseret vand.

Tildryp langsomt kaliumiodidopløsningen til sølvnitratopløsningen under omrøring og opvarmning til ca. 70 grader på en magnetomrører. Omrøring og opvarmning får den dannede sølviodid til at klumpe og gør den nemmere at arbejde med.

Sugefiltrer AgI-suspensionen. Vask efter med demineraliseret vand et par gange, og lad det våde pulver tørre natten over. Knus den tørre sølviodid til et fint pulver.

KARAKTERISERING

Brug opstillingen til måling af ledningsevne. Ved stuetemperatur vil der være så stor modstand, at den ikke med sikkerhed kan måles med et multimeter, men hvis stoffet opvarmes med en varmpistol, vil modstanden falde markant som følge af faseovergangen til α -AgI. Denne overgang ledsages af et farveskift fra lysegul til rødlig.



Figur 22-23: Kaliumiodid-opløsningen dryppes langsomt i sølviodid-opløsningen under magnetomrøring, så de dannede partikler samles i agglomerater.



SÆRLIGT UDSTYR

Opstilling til måling af ledningsevne
Varmepistol

KEMIKALIER

KI
 AgNO_3

SIKKERHED

AgNO_3

- Brandfarlig ved kontakt med brændbare stoffer
- Ætsningsfare
- Meget giftig for organismer, der lever i vand, og kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet

KI

- Irriterer øjne og hud
- Mulighed for skade på barnet under graviditet
- Ved kontakt med øjnene skylles straks med vand og læge kontaktes

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller og handsker under øvelsen.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald med tungmetaller.

VIDERE LÆSNING

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, 2010, side 592-593

ØVELSE 8

Vandige Cu-komplekser

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at demonstrere liganders betydning for farven af komplekser i en opløsning. Dette gøres med basis i CuSO_4 i vandig opløsning. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om komplekskemi, hvor der kan suppleres med øvelse 6 eller øvelse 13, så der både er eksempler på letopløselige og tungtopløselige komplekser.

FAGLIGE STIKORD

- Kompleks-kemi
- Opløselighed
- Syre/base kemi
- Ligevægte

BAGGRUND

Når en ionforbindelse opløses i en væske, pakkes de individuelle metal-atomer ind i en "skal" af opløsningsmidlet under opløsningsprocessen. Skallen kaldes *koordinations-sfæren*. Det, vi tænker på som en ion i en opløsning, inkluderer koordinations-sfæren, da denne er en del af den reelle mobile enhed, der flyder rundt i opløsningen.

Er der også andre molekyler eller ioner tilstede i opløsningen, kan der være en energigevinst ved at danne såkaldte komplekser, hvor disse molekyler eller ioner helt eller delvist erstatter opløsningsmidlet i koordinations-sfæren. Komplekser består således grundlæggende af et centralt metal-atom (metalcenteret) omgivet af andre ioner eller molekyler.

I denne kontekst kaldes de bundne molekyler eller ioner for *ligander*. Liganderne siges at kompleksbinde til metalcenteret, og man taler ofte om et *koordinationsstal*, der angiver, hvor mange ligander der er til stede. Koordinationsstallet er ofte et af følgende:

- 2 (lineært kompleks)
- 4 (todimensionelt, "fladt" kompleks eller tre-dimensionelt tetraederisk kompleks)
- 6 (oktaederisk kompleks).

Liganderne er ikke tilfældigt placeret rundt om metalcenteret men danner bestemte geometriske former. Geometrien afhænger både af liganden og metallet. Bindingerne mellem ligand og metalcenter er kovalente af natur men har historisk

set fået sin egen terminologi indenfor netop denne undergren af kemien, der kaldes komplekskemi.

Opløses CuSO_4 i vand, vil Cu^{2+} kompleksbindes til H_2O -molekyler og danne et kobber(II)-hexaqua-kompleks, $\text{Cu}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$, hvilket har en karakteristisk lyseblå farve.

H_2O kan erstattes helt eller delvist som ligand ved at tilsætte forskellige opløsninger:

I ammoniakvand kompleksbindes Cu^{2+} til NH_3 og danner det lineære, mørkeblå kobber(II)-tetra-amin kompleks, $\text{Cu}[(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. Fire af vandmolekylerne i koordinations-sfæren erstattes altså af NH_3 . Man vil først se en udfældning af det lyseblå $\text{Cu}(\text{OH})_2$, der ved yderligere tilsætning af ammoniakvand opløses, og tetra-amin komplekset dannes.

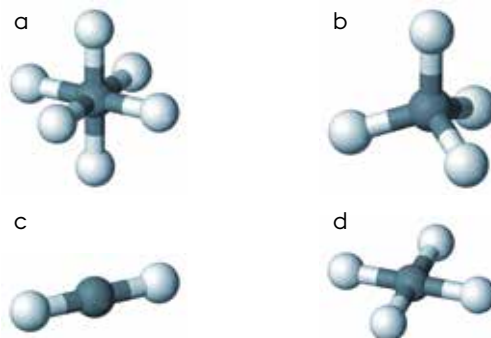
I koncentreret saltsyre erstattes H_2O af Cl^- , og der dannes det gule kobber(II)-hexachloro-kompleks, $\text{Cu}[\text{Cl}]_6^{4-}$.

H_2O er en stærkere ligand end Cl^- . Derfor vil der kun ske en delvis udskiftning af H_2O som ligand, når koncentrationen af saltsyre er lav, hvilket resulterer i et grønt kobber-kompleks.

UDFØRELSE

Opløs 3,0 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ i 10 mL vand. Sæt 5 reagensglas i et stativ og hæld 1-2 mL af CuSO_4 -opløsningen i hvert reagensglas. Tilsæt derefter til de 5 glas henholdsvis

- #1: Demineraliseret vand, 1-2 mL
- #2: Ammoniakvand til opløsningen bliver lyseblå og ugenomsigtig
- #3: Ammoniakvand indtil udfældet $\text{Cu}(\text{OH})_2$ er opløst, og opløsningen er klar og mørkeblå
- #4: Koncentreret HCl indtil opløsningen er gul
- #5: Få milliliter 4 M HCl, så opløsningen bliver grøn



Metalcenter (grå kugler) kompleksbundet til ligander (hvide kugler) i a: oktaederisk geometri, b: tetraederisk geometri c: lineær geometri og d: plan-geometri.



Figur 24: I en opløsning med kobber(II)ioner og ammoniak udfældes lyseblåt kobberhydroxid. Når mere ammoniakvand tilsættes, opløses det igen, og det mørkeblå kobber(II)tetra-amin kompleks dannes.



Figur 25: Når koncentreret saltsyre blandes i opløsningen med kobber(II), erstatter klorid nogle af de vandmolekyler, der er kompleksbundne til kobber, hvilket giver den grønne farve.



Figur 26: Fra venstre ses en opløsning med kobber(II) kompleksbundet til NH_3 (mørkeblå), udfældet som lyseblåt kobberhydroxid, kompleksbundet til vand (midten), til både vand og klorid (lysegrøn) og til klorid (gul).

KEMIKALIER

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Konc. HCl

4 M HCl
2 M NH_3

SIKKERHED

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

- Skadelig for organismer, der lever i vand; kan forårsage uønskede langtidsvirkninger i vandmiljøet.

HCl

- Ætsningsfare
- Irriterer åndedrætsorganerne
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes

NH_3

- Meget giftig for vandlevende organismer
- Forårsager hudirritation
- Forårsager alvorlige øjenskader
- Ved kontakt med øjnene skylles forsigtigt med vand i flere minutter og læge kontaktes.

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller og handsker under øvelsen. Arbejdet skal foregå i stinkskab.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald med tungmetaller.

VIDERE LÆSNING

"ISIS Kemi B" af Kim Bruun m.fl. udgivet af Systime 2007
2. udgave side 205 - 211

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 499-507

ØVELSE 9

Magnalium

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at demonstrere effekten af at lave en legering. Magnesium og aluminium legeres til magnalium, som vil have andre fysiske egenskaber end de to rene metaller. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om legeringer og de vidt forskellige egenskaber, der kan opnås. Der kan perspektiveres til stålindustrien eller dens aftagere, f.eks. byggebranchen. Heri kan der ligge et potentielt fagligt fællesforløb med samfundsfag.

En udvalgt prøve af det fremstillede stof kan desuden sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på pulverdiffraktionsanalyse. Herved muliggøres fagligt forløb om iongitre, krystallinitet, krystallografi og strukturkemi samt et fællesforløb med fysikundervisningen om bl.a. elektromagnetisk stråling, herunder monokromatisering, spredning og diffraktion.

Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

FAGLIGE STIKORD

- Legeringer
- Metaller

BAGGRUND

En legering er en såkaldt faststof-opløsning af to eller flere metaller. At blande metaller på denne måde kan give nye og brugbare egenskaber, hvilket især udnyttes indenfor stålindustrien. Magnesium og aluminium er hver for sig lette

metaller med masser af anvendelsesmuligheder. Hvis de hver især legeres med få procent af den anden, bliver de endnu stærkere materialer. Hvis man derimod laver en 1:1-legering, bliver det sprødt og glasagtigt.

UDFØRELSE

Afvej ca. 2 g aluminium og samme masse magnesium. Spåner og pulver er ikke velegnede, da den store overflade gør, at metallerne oxiderer, før de kan danne legeringen. De bedste og billigste metaller til denne øvelse er afklippede stykker af højspændingskabel af aluminium (fås ved en elektriker) og afklippede stykker af en "offeranode" af magnesium til varmvandssystemer (fås ved en VVS'er).

Opvarm aluminium i et reagensglas over en bunsenbrænder, til det smelter, og lad herefter den afvejede magnesium glide ned til det smeltede metal i reagensglasset. Efterhånden som magnesium smelter, vil reagensglasset blive sort, idet magnesium reducerer SiO_2 i glasset, så der dannes silicium. Når alt metallet er smeltet, hvirvles smelten forsigtigt rundt for at sikre, at metallerne er blandet. Lad glasset køle af og knus det forsigtigt. Den dannede legering er sprød og kan nemt knuses til pulver i en morter.

Pulverets lette antændelighed kan demonstreres ved at drysse det i en bunsenbrænderflamme, hvor det brænder med hvide, knitrende gnister.

At magnalium er sprødt i forhold til både magnesium og aluminium kan demonstreres ved at prøve at pulverisere de tre metaller hver for sig.



Figur 27: Aluminium opvarmes over en bunsenbrænder, til det smelter.



Figur 28: Når alt aluminium er smeltet, tilføjes magnesiumklumpen.



Figur 29: Den sprøde magnalium knuses let i en morter.



Figur 30: Pulveriseret magnalium (venstre), en klump af den dannede magnalium (midten) og udgangsmetallerne, aluminium og magnesium (højre).

SÆRLIGT Udstyr

Morter

KEMIKALIER

Magnesium, tråd el. stykker

Aluminium, tråd el. stykker

SIKKERHED

Mg og Al, tråd el. stykker

- Intet

Magnalium, pulver

- Brandfarligt i luft og ved kontakt med vand

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug sikkerhedsbriller under hele øvelsen. Legering og forbrænding skal ske over en bradepande eller lignende, der kan gribe pild af brændende metal. Metalbrande skal slukkes med tørt sand, ikke med vand, der blot accelererer branden.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

VIDERE LÆSNING

"ISIS Kemi B" af Kim Brun m.fl. udgivet af Systime 2007 2. udgave side 192 - 197, 202 - 203

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 87-89

ØVELSE 10

Kobber, zink og messing

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at demonstrere, hvordan zink og kobber danner legeringen, messing. Messing er både stærkere, hårdere og billigere end kobber og udgør næst efter stål den største gruppe af teknisk anvendte legeringer. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om legeringer og de vidt forskellige egenskaber, der kan opnås. Der kan perspektiveres til messingindustrien eller dens aftagere. Heri kan der ligge et potentielt fagligt fællesforløb med samfundsfag.

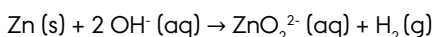
FAGLIGE STIKORD

- Legeringer
- Spændingsrækken, et perspektiv
- Elektrokemi

BAGGRUND

I sin rene form er metallerne kobber og zink hhv. kobber- og sølvfarvet. En kobbermønt med et ydre lag af zink vil fremstå sølvfarvet, men opvarmes den tilstrækkeligt, vil de to metaller danne en messing-legering, og mønten fremstår nu guld-farvet. Små kobberplader kan bruges i stedet, hvis rene kobbermønter ikke kan fremskaffes.

Når zink placeres i en stærkt basisk opløsning, sker følgende redoxreaktion:



I vandig opløsning kompleksbindes zink-ionen til vand og hydroxid-ioner og findes således på formen $[\text{Zn}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^-$.

Metallisk zink vil i denne øvelse ligge på bunden af reagensglasset, da den tilsatte mængde er større, end hvad

der når at blive opløst. Når kobbermønten eller -pladen bringes i kontakt med det uopløste zink, deponeres zink-atomer på kobber-overfladen og danner et sølvfarvet lag. Det vides ikke, hvordan denne reaktion forløber, men meget tyder på en elektrokemisk reaktion, hvor kobber agerer katode, og den metalliske zink agerer anode. Zink-ionerne reduceres således ved katoden og danner det metalliske lag på kobberoverfladen, mens en del af den uopløste zink oxideres ved anoden. Elektronerne til reduktionen af zink ved katoden kommer altså ikke fra kobber – det ville være i strid med spændingsrækken – men fra den uopløste zink via den elektriske kontakt mellem de to metaller. En sådan reaktion, hvor zink både reducerer og oxiderer sig selv, kræver naturligvis en drivkraft, så *Gibbs fri energi* er negativ. Den termodynamiske drivkraft i tilfældet her er dog ikke kendt.

UDFØRELSE

De tre kobbermønter slibes blanke med ståluld eller fint sandpapir for at fjerne det ydre oxidlag. Bland 25 g zink og 25 mL af 3 M NaOH-opløsning og bring det i kog på en varmeplade. En del af zinken, men ikke det hele, vil blive opløst. Med en tang placeres to af kobbermønterne i den kogende opløsning. Når mønterne efter få minutter er sølvfarvede, tages de op igen med tangen og dyppes i demineraliseret vand for at vaske NaOH-opløsningen af. Tør mønterne med et stykke køkkenrulle eller lignende. Den ene af de sølvfarvede mønter varmes nu over en bunsenbrænder. Hold mønten i 1-2 sekunder i den blå del af flammen med en tang og vend den. Er mønten ikke blevet guldfarvet, gentages dette. Det er vigtigt, at mønten ikke varmes for meget, da der i så fald dannes mørk kobberoxid. Afkøl mønten ved at dyppe den i demineraliseret vand og tør den.

Du har nu en kobber-, en sølv-, og en guldfarvet mønt.



Figur 31: En kobberplade placeret i den basiske opløsning med metallisk zink og zink-ioner.



Figur 32: Den zink-belagte kobberplade varmes i flammen af en bunsenbrænder, hvorved messinglegeringen dannes.



Figur 33: Det færdige resultat: En ren kobberplade, en sølvfarvet zink-belagt kobberplade og en gylden messinglegering.

SÆRLIGT Udstyr

Bunsenbrænder
Stålluld eller fint sandpapir

KEMIKALIER

Zn, spåner
3 M NaOH-opløsning
3 kobbermønter eller -plader

SIKKERHED

Cu-plade

- Intet

Zn-granulat

- Intet

Zn-ioner

- Forårsager hudirritation
- Forårsager alvorlig øjenirritation
- Giftig for vandlevende organismer
- Ved kontakt med øjnene skylles forsigtigt med vand i flere minutter

NaOH

- Forårsager svær forbrænding ved kontakt med huden
- Forårsager øjenskade
- Ved kontakt med øjnene skylles forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis dette kan gøres let, og fortsæt med at skylle
- Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende kontaktes giftinformation eller læge omgående

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug sikkerhedsbriller under hele øvelsen, og brug handsker ved håndtering af NaOH-opløsningen.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald med tungmetaller.

VIDERE LÆSNING

www.metalcenter-danmark.dk/Messing.aspx
"Chemical Demonstrations – A Handbook for Teachers of Chemistry", Vol. 4 af Bassam Z. Shakhshiri.
"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 87-89

ØVELSE 11

Genudvinding af Ag fra AgI

UNDERVISNINGSMÅL

Øvelsen går ud på at genudvinde rent sølv fra sølv-halidet, AgI. Dette sker ved en reduktion med Zn i en sur opløsning. Er **øvelse 7** lavet, kan AgI-prøven derfra bruges til genudvindingen. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om spændingsrækken. Den kan kombineres med naturgeografi og udvinding af grundstoffer fra malme med AgI som et "model-eksempel". Øvelsen kan også kobles sammen med kemihistorie, herunder alkymi, i historieundervisningen.

En prøve af det fremstillede stof kan desuden sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på pulverdiffraktionsanalyse. Herved muliggøres et fagligt forløb om iongitte, krystalinitet, krystallografi og strukturkemi samt et fællesforløb med fysikundervisningen om bl.a. elektromagnetisk stråling, herunder monokromatisering, spredning og diffraktion.

Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

FAGLIGE STIKORD

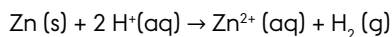
- Spændingsrækken

BAGGRUND

Reaktionerne i øvelsen kan forstås ud fra spændingsrækken (se **øvelse 1**). Der sker to redox-reaktioner. Først vil Zn reducere Ag⁺:



Derefter opløses resterende Zn af saltsyre:



Det er værd at bemærke, at AgI er en yderst tungtopløselig forbindelse.

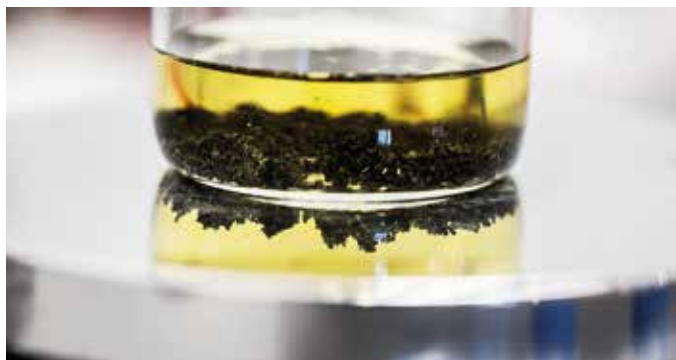
UDFØRELSE

Afvej 1,0 g AgI og 0,21 g Zn. De to pulvere blandes godt i et bægerglas og dækkes af 1-2 cm 0,5 M HCl. Det gule AgI bliver mørkt når det reduceres til metallisk sølv og der ses små bobler af hydrogen. Når der ikke er mere gult pulver at se, er Ag⁺ reduceret til metallisk sølv. Det kan tage en time eller mere.

Det dannede sølv vaskes nu med 4 M HCl for at sikre, at overskydende zink opløses. Når der ikke dannes bobler, når man rører rundt, er der meget lidt eller slet ingen uopløst zink tilbage, og sølvet vaskes med vand af flere omgange, indtil pH-værdien af vaske-vandet er neutral. Sølv-partiklerne er tunge og falder hurtigt til bunds. Man kan derfor nemt dekantere væsken fra.

De dannede sølvpartikler lægges til tørre natten over eller længere.

Sølvet skal nu smeltes. "Grav" en lille fordybning i en ildfast vermiculit-plade (kan købes i de fleste byggemarkeder) med en mønt eller ske og placér sølvet dér sammen med en spatelfuld borax. Borax virker som flusmiddel, der opløser urenheder og hjælper sølvet med at flyde sammen til en lille kugle, når det smelter. Sølvet smeltes med en gasbrænder. Når kuglen er størknet men stadig varm, vippes den fri af pladen med en spatel eller pincet.



Figur 34: AgI reduceres af zink i en saltsyreopløsning, hvorved små bobler af hydrogengas dannes.



Figur 35: Med en ske eller mønt laves en lille udhulning i en vermiculitplade.



Figur 36: Sølvet placeres i en udhulning i en vermiculitplade og smeltes med en gasbrænder. Borax er med til at få det smeltede sølv til at samle sig i en dråbe.



Figur 37: Den størknede sølvklump vippes af vermiculitpladen.

SÆRLIGT UDSTYR

Vermiculit-plade
Gasbrænder

KEMIKALIER

AgI, pulver (kommercielt eller fra **øvelse 7**)
Zn, pulver
0,5 M HCl
4 M HCl
Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)

SIKKERHED

AgI

- Meget giftig for vandlevende organismer

Zn

- Meget giftig for vandlevende organismer

HCl

- Ætsningsfare
- Irriterer åndedrætsorganerne
- Ved kontakt med øjnene skylles straks grundigt med vand og læge kontaktes

Borax

- Kan skade forplantningsevnen
- Kan skade barnet under graviditet
- Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende er omgående lægebehandling nødvendig; vis etiketten, hvis det er muligt

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug briller under hele øvelsen og brug handsker. Arbejdet med saltsyre skal ske i et stinkskab. Udvis desuden forsigtighed ved brug af gasbrænder.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald med tungmetaller.

ØVELSE 12

Magnetiske Fe_3O_4 nanopartikler

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at syntetisere magnetit-nanopartikler, Fe_3O_4 , via en fældning af Fe(II)- og Fe(III)-klorider ved en høj pH-værdi. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om magnetisme, herunder Curie-temperatur og anvendelser af magnetiske materialer. Der er her mulighed for et fællesskab med fysikundervisningen. Øvelsen kan desuden danne udgangspunkt for et bredere forløb om nano-teknologi.

En prøve af det fremstillede stof kan desuden sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på pulverdiffraktionsanalyse og bestemmelse af partikelstørrelse. Herved muliggøres et fagligt forløb om iongitre, krystallinitet, krystallografi og strukturkemi samt et fællesforløb med fysikundervisningen om bl.a. elektromagnetisk stråling, herunder monokromatisering, spredning og diffraktion.

Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

FAGLIGE STIKORD

- Magnetisme
- Nanopartikler og nanoteknologi

BAGGRUND

Magnetit er det mest magnetiske af naturligt forekommende mineraler. Allerede for omkring 1000 år siden indså kinesiske opdagelsesrejsende, at der kunne drages nytte af magnetiske materialer. De brugte magnetiserede magnetit-nåle som kompas. I dag er magneter også vidt anvendt. Den måske vigtigste anvendelse af magneter er konvertering af bevægelsesenergi til elektrisk energi eller omvendt. Det sker bl.a. i kraftværker, hvor damp får turbiner til at rotere, og den mekaniske energi i

rotationen konverteres til elektrisk energi via induktion.

De stærkeste magneter, man har i dag, er de såkaldte neodym- eller NIB-magneter, hvor NIB er en forkortelse for *neodymium-iron-boron*, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$. På grund af et kinesisk monopol på neodymium er magneterne relativt dyre. Derfor forskes der meget i nye magnetiske materialer, som ikke indeholder sjældne jordarter og i stedet består af billige grundstoffer. Her kunne et eksempel netop være Fe_3O_4 . Materialerne $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, CoFe_2 , MnFe_2O_4 og CoFe_2O_4 er også mulige kandidater.

UDFØRELSE

Lav en 1 M FeCl_3 -opløsning og en 2 M FeCl_2 -opløsning. Fe(II) oxideres til Fe(III) i kontakt med luften, så opløsningerne skal bruges umiddelbart efter, de er fremstillede.

4 mL af FeCl_3 -opløsningen og 1 mL af FeCl_2 -opløsningen blandes i et bægerglas med plads til ca. 100-150 mL. Under let omrøring tildryppes 70 mL 1 M NH_3 -opløsning langsomt (i løbet af 15-20 min). Der dannes efterhånden sort magnetit, og når hele NH_3 -opløsningen er tilsat, stoppes omrøringen, og magnetit-partiklerne bundfælder langsomt. Hvis den sorte magnetit endnu ikke er dannet, når 70 mL af NH_3 -opløsningen er tilsat, kan man yderligere tilsætte lidt koncentreret NH_3 -opløsning.

Placér en kraftig magnet under bægerglasset for at hjælpe bundfældningen. Når alt er bundfældet, dekanteres væsken, mens magneten fortsat holdes under bægerglasset. Vask pulveret med vand et par gange ved at opslæmme partiklerne i vand og dekantere vaskevandet, når partiklerne atter er trukket til bunden med magneten. Gentag vaskeproceduren med acetone i stedet for vand i et stinkskab.

Lad nu partiklerne tørre i et stinkskab. Når de er tørre, kan de overføres til et præparatglas, og de magnetiske egenskaber kan demonstreres med en kraftig magnet.



Figur 38: Efterhånden som ammoniak-opløsningen blandes i opløsningen med jern(III)- og jern(II)klorid dannes den sorte magnetit. Når der er tilsat nok ammoniak, fremstår opløsningen sort som blæk.



Figur 39: De dannede magnetit-nanopartikler trækkes til bunden af bægerglasset med en magnet



Figur 40: De magnetiske egenskaber af den tørre magnetit demonstreres med en kraftig magnet.

SÆRLIGT Udstyr

Kraftig magnet (små Nd-magneter kan ofte købes hos boghandlere)

KEMIKALIER

Jern(III)klorid, FeCl_3 , pulver
 Jern(II)klorid, FeCl_2 , pulver
 1 M NH_3
 Konc. NH_3
 Acetone

SIKKERHED

FeCl_2

- Farlig ved indtagelse
- Forårsager hudirritation
- Forårsager alvorlig øjenskade

FeCl_3

- Farlig ved indtagelse
- Forårsager hudirritation
- Forårsager alvorlig øjenskade

Konc. NH_3

- Farlig ved indtagelse
- Forårsager svære forbrændinger af huden
- Forårsager alvorlig øjenskade
- Meget giftig for vandlevende organismer
- Ved kontakt med øjnene skylles forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis det kan gøres

let, og kontakt læge

- Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende kontaktes giftinformation eller læge omgående

Acetone

- Meget brandfarlig væske og damp
- Forårsager alvorlig øjenirritation
- Gentagen kontakt kan give tør og revnet hud
- Dampe kan give sløvhed og svimmelhed
- Ved kontakt med øjnene skylles forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis det kan gøres let, og kontakt læge

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug sikkerhedsbriller og handsker under hele øvelsen. Arbejde med acetone og koncentreret ammoniakvand skal ske i et stinkskab.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

VIDERE LÆSNING

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 90-91

ØVELSE 13

Kaliumaluminiumalun – et dobbeltsalt

UNDERVISNINGSMÅL

I øvelsen syntetiseres alunen kaliumaluminiumsulfat, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, der er et eksempel på et dobbeltsalt. Øvelsen kan danne udgangspunkt for et undervisningsforløb om krystallisation og polymorfer, herunder begrebet isomorfi. Øvelsen kan også være udgangspunkt for et kort forløb om kemihistorie, herunder historiske betegnelser for salte (f.eks. glaubersalt, Mohrs salt m.m.).

En prøve af det fremstillede stof kan desuden sendes til **XRD-service ved Institut for Kemi** med henblik på pulverdiffraktionsanalyse. Herved muliggøres et fagligt forløb om iongitter, krystallinitet, krystallografi og strukturkemi samt et fællesforløb med fysikundervisningen om bl.a. elektromagnetisk stråling, herunder monokromatisering, spredning og diffraktion.

Læs mere om XRD-service på chem.au.dk/xrd-service

FAGLIGE STIKORD

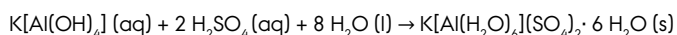
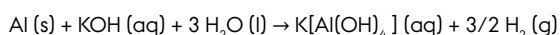
- Komplekser
- Opløselighed

BAGGRUND

Krystallisation er nyttigt, når man ønsker et rent produkt. Krystalgitterets regelmæssige struktur gør processen selektiv, da det ikke giver plads til andre elementer end dem, der udgør gitteret. En af de måder, hvorpå krystallisation kan foregå, er

inddampning af en opløsning. Efterhånden som opløsningens volumen reduceres, vil den komme til et punkt, hvor den er overmættet med det givne salt eller molekyle. Da kan der udfældes krystaller, som vokser, indtil inddampningen ophører. Hvis andre salte eller molekyler er til stede i opløsningen, kan de mere tungtopløselige stoffer filtreres fra inden inddampningen, og mere letopløselige stoffer kan fjernes ved at skylle krystallerne med opløsningsmidlet efter inddampningen.

I denne øvelse dannes krystaller af kaliumaluminiumsulfat, $K[Al(H_2O)_6](SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, ved inddampning. Syntesen kan beskrives ved følgende to trin:



Kaliumaluminiumsulfat er et eksempel på et såkaldt dobbeltsalt, hvor "salt" er den historiske betegnelse for en ionforbindelse. Dobbeltsalte er en kombination af to ionforbindelser, som er forenet i et fælles krystalgitter. Oftest består dobbeltsalte af to forskellige ionforbindelser af samme syre, så man har dobbel-halogenider, dobbel-nitrater, dobbel-sulfater osv. Den ene ionforbindelse er ofte en alkali- eller ammoniumforbindelse og den anden en di- eller trivalent metal-forbindelse. Dobbeltsalte, hvor de to ionforbindelser har samme kation men forskellige anioner, findes også. Et eksempel herpå er $NaNO_3 \cdot Na_2SO_4$. De to ionforbindelser i et dobbeltsalt findes ofte i forholdet 1:1, 1:2 eller sjældnere 2:3.



Figur 41: Aluminium-folie opløses i KOH-opløsningen.

SÆRLIGT Udstyr

Varmepistol

KEMIKALIER

KOH
Aluminium-folie
Konc. H_2SO_4

SIKKERHED

Al-folie

- Ingen risiko

H_2SO_4

- Alvorlig ætsningsfare
- Ved kontakt med øjnene skylles straks med vand og læge kontaktes
- Hæld aldrig vand på eller i produktet

KOH

- Farlig ved indtagelse
- Forårsager svær forbrænding ved kontakt med huden

- Forårsager øjenskade
- Hvis stoffet ved et uheld kommer i munden eller synkes, skyl da munden og fremprovoker IKKE opkast
- Ved kontakt med øjnene skylles forsigtigt med vand i flere minutter. Fjern eventuelle kontaktlinser, hvis dette kan gøres let.
- Ved ulykkestilfælde eller ved ildebefindende er omgående lægebehandling nødvendig; vis etiketten, hvis det er muligt.

SIKKERHEDSPROCEDURE

Brug sikkerhedsbriller og handsker under hele øvelsen. Vær meget påpasselig under brugen af koncentreret svovlsyre, da den reagerer meget kraftigt med vand.

AFFALD

Håndteres som uorganisk affald.

VIDERE LÆSNING

"Descriptive Inorganic Chemistry" af Geoff Rayner-Canham og Tina Overton, femte udgave, side 124-127

ØVELSE 13

Kaliumaluminiumalun – et dobbeltsalt (fortsat)

Blandt de mange kendte dobbeltsalte er der to typer, der går igen:

Aluner er en række af dobbeltsulfater, der er opbygget af ionerne M^{I+} , $[M^{II}(H_2O)_6]^{3+}$ og SO_4^{2-} og har den generelle formel, $M^{I+}M^{II+}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, hvor M^I og M^{II} er to metaller. Seks vandmolekyler er koordineret til den trivalente metal-ion, mens de øvrige seks udfylder rollen som krystalvand. Alunerne optræder ofte som oktaederiske krystaller og betragtes som fuldstændigt isomorfe. Røntgendiffraction viser imidlertid, at der findes tre forskellige beslægtede strukturer, α , β og γ , og at størrelsen af den monovalente ion er afgørende for, hvilken struktur man opnår. Aluner er vidt anvendt, og man bruger det bl.a. til vandrensning, betonfremstilling, modellervoks og til tryk på tekstiler.

Schöniter, der historisk også er kaldet *Tutton-salte* efter den engelske krystallograf, Tutton, har den generelle formel $M_2M^{II+}(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Navnet kommer fra forbindelsen $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$, der geologisk har navnet "Schönit", og som besidder egenskaber, der er karakteristiske for alle de øvrige Schönit-dobbeltsalte. Disse danner isomorfe, monokline krystaller opbygget af ionerne M^{I+} , $[M^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ og SO_4^{2-} . Den monovalente metal-ion kan være K^+ , Rb^+ eller NH_4^+ , og den divalente metal-ion kan være overgangsmetal-ionerne Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , V^{2+} eller Mg^{2+} .

tilsættes yderligere 25 ml vand. Langsomt og forsigtigt tildryppes nu 8 ml koncentreret H_2SO_4 under kraftig magnet-omrøring.

Opvarm herefter opløsningen til kogning. Opløsningen sugfiltreres herefter gennem et opvarmet filterpapir, for at kaliumaluminiumsulfat ikke udfælder. Filterpapiret og buretten kan opvarmes med en varmpistol eller lignende. Lad filtratet dampe ind til ca. 25 ml. Krystallerne dannes under inddampningen, og de filtreres fra med filterpapir. Læg krystallerne i en krystallisationsskål og dæk dem med et tyndt lag koldt vand for at vaske dem. Sug så meget vand væk som muligt med køkkenrulle el. lign., og lad dem lufttørre.

UDFØRELSE

Opløs 3,5 g KOH i 25 ml vand. Tilsæt 1,5 g Al-folie og lad det blive opløst på varmeplade ved 70-90 grader. Når det er opløst,



Figur 42: Koncentreret svovlsyre tilsættes langsomt med en pipette under magnetomrøring. Under reaktionen mellem vandet og syren udvikles der så meget varme, at noget af vandet fordamper.



Figur 43: Tørrede krystaller af kaliumaluminiumsulfat.

B-ØVELSER

ØVELSE 1

Fremstilling af et termoelektrisk materiale

UNDERVISNINGSMÅL

I denne øvelse konstrueres et såkaldt *Peltier-modul*. Til det formål syntetiseres to termoelektriske materialer, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ og $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$, via en faststof-reaktion i et reagensglas. Modulet afprøves, når det er samlet.

FAGLIGE STIKORD

- Faststofsyntese
- Halvledere
- Energimaterialer og vedvarende energi

BAGGRUND

Den termoelektriske effekt er en vekselvirkning mellem en forskel i temperatur og en forskel i elektrisk spænding i et materiale. Den termoelektriske effekt kaldes også Seebeck-effekten og er en konsekvens af ophobning af elektroner i den kolde ende af et materiale, der er udsat for en temperaturgradient. Ophobningen sker på grund af den mindre termiske bevægelse af elektronerne i den kolde ende sammenlignet med den varme. Denne ophobning giver et elektrisk potential, som kan udnyttes til et elektrisk arbejde.

Effekten er helt generel, og ethvert elektrisk ledende materiale, hvori der skabes en temperaturforskul (ved aktiv køling eller opvarmning), vil udvise en spændingsforskul mellem det kolde og det varme område. Effekten gælder også den modsatte vej. Hvis en spændingsforskul etableres henover et ledende materiale, vil der opstå en temperaturforskul mellem de to kontaktpunkter til kredsløbet.

Termoelektriske materialer kan bruges til at udnytte spildvarme fra andre processer til at generere strøm. Spildvarmen sørger for, at der opretholdes en konstant temperaturforskul på tværs af materialet. Det skaber en elektrisk spændingsforskul og derfor en strøm. Omvendt kan termoelektriske moduler også bruges til nedkøling, hvilket især er nyttigt, hvis et fuldstændig støjfrit, vibrationsfrit eller meget robust apparat ønskes. Termoelektriske moduler har ingen bevægelige dele og slides derfor uhyre langsomt.

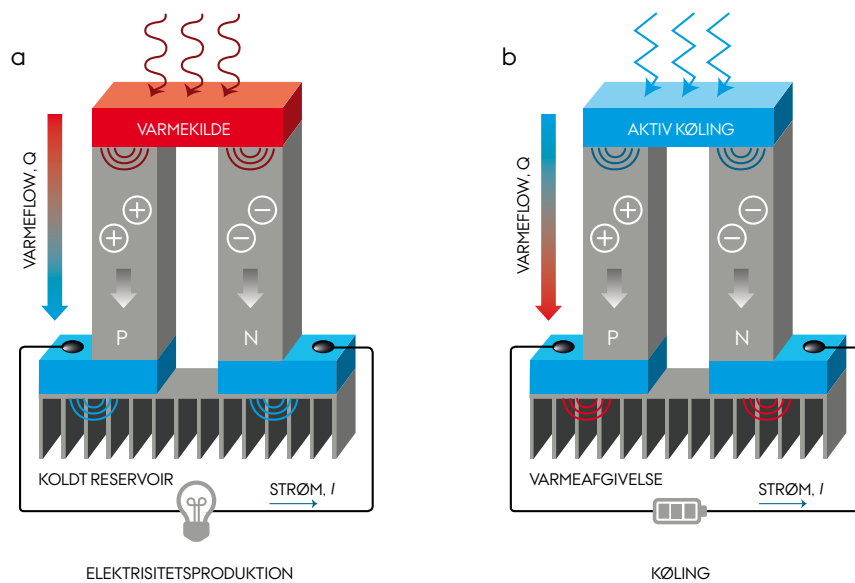
Formålet med denne øvelse er at lave et Peltier-modul, som udnytter den termoelektriske effekt. Det består af to halvleder materialer, en *p-type* og en *n-type*. I en *n-type* halvleder er elektronerne ladningsbærere. I en *p-type* halvleder er ladningsbærere derimod positivt ladede. Det vil sige, at det er "elektron-huller", der leder strømmen. Da det også er ladningsbærere, der transporterer varmen i materialet, har vi nu forklaringen på, hvordan et termoelektrisk modul kan generere strøm drevet af en temperaturforskul og "pumpe varme", når man leder strøm gennem materialet.

I øvelsen bruges $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ som *n-type*- og $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ som *p-type*-halvleder. Begge materialer anvendes i kommercielle Peltier-moduler og er blandt de mest effektive materialer til termoelektrisk energikonvertering nær stuetemperatur.

Materialerne dannes ved at blande de indgående grundstoffer i det korrekte forhold og opvarme, til de smelter sammen. Når halvlederne er syntetiseret, kan modulet samles ved at lodde dem fast på kobber-elektroder. Det er nu muligt at demonstrere den kølende effekt ved at lede strøm igennem modulet eller den strømgenererende effekt ved at udsætte modulet for en varmegradien og måle spændingen.



Figur 1a: En demonstrationsmodel af et termoelektrisk modul. Fyrfadslyset nederst opvarmer den ene side af modulet (indkapslet i den røde kappe), hvilket får lampen til at lyse. Ideelt set udnytter man spildvarme, f.eks. fra konventionel el-produktion, for at opnå en høj energieffektivitet.



Figur 1b: Termoelektrisk modul brugt i a. konvertering af varme til elektrisk energi og b. til termoelektrisk køling. (billedekilde: NPG)

B-ØVELSER

ØVELSE 2

Nikkel: Kvalitativ analyse, kvantitativ analyse & røntgenspektroskopi

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at udføre kvalitative og kvantitative undersøgelser af nikkellindholdet i mønter eller andre legeringer. Den kvalitative test er en nikkeltest, man kan købe på apoteket. Basis for testen er dannelsen af komplekset nikkel(bis) dimethylglyoximat, der har en stærk rød farve. Hvis materialet tester positiv for nikkel, bestemmes mængden af nikkel i mønten. Der udføres to kvantitative tests. Den første er fuldt kvantitativ og baserer sig på fuldstændig fældning af Nikkel(bis) dimethylglyoximat. Den anden er semikvantitativ og benytter røntgenspektroskopi.

FAGLIGE STIKORD

- Komplekskemi
- Legeringer
- Kvalitativ analyse, kvantitativ analyse, semi-kvantitativ analyse
- Røntgenfluorescens (linjespektre), grundstofanalyse

BAGGRUND

Nikkel er et metallisk grundstof med ekstremt stor betydning for vores samfund. Det bruges i et utal af metallegeringer, f.eks. i syrefast rustfrit stål, som indeholder ca. 10 % nikkel. Dette er medvirkende til at rustfrit stål får så pænt og blankt et udseende. Nikkel bruges også rent til (elektrokemisk) at overflade-belægge andre metaller, så de bliver mere bestandige overfor rust og

korrosion. Den globale produktion af nikkel ligger for tiden på ca. 2 millioner tons om året.

I opløst form er nikkel sundhedsskadeligt eller giftigt. Selv i små koncentrationer kan det give nikkel-allergi. Man er derfor meget opmærksom på, at legeringer eller forbindelser, som kan afgive nikkel-ioner, ikke findes i vore fødevarer, knapper og lynlåse i vores tøj, smykker osv.

Der findes flere måder at bestemme nikkel-indhold på. En af de simpleste tests, som afslører, om en legering kan afgive nikkel, benytter en fældningsreaktion med dimethyl-glyoxim. Sammen med nikkel-ioner dannes komplekset nikkel(bis) dimethylglyoximat, som er postkasse-rødt og meget tydeligt. Ekstraktionen af nikkel fra prøven foregår med ammoniakvand, der er så stærkt et opløsningsmiddel, at en "negativ" test klart betyder, at der ikke er frigivet Ni-ioner. Metallegeringen er således sikker for mennesker at håndtere. Det bør understreges, at dimethylglyoxim-testen ikke afgør, om et stof indeholder nikkel eller ej, men om det kan afgive nikkel.

Øvelsen fortsætter med kvantificering af nikkel-indholdet i en legering, hvilket foregår ved at opløse en kendt mængde af legeringen fuldstændigt, fælde nikkel selektivt med dimethylglyoxim, hvorefter man filtrerer, tørrer og massebestemmer det dannede kompleks. Herfra bestemmes stofmængden af nikkel, hvilket omregnes til masse for metallisk nikkel og videre til en masseprocent af den oprindelige legering.

Røntgen-spektroskopi er en anden tilgang til at bestemme grundstofsammensætningen af et materiale. Her udsættes prøven for røntgenstråler med høj energi (op til 50 keV), hvorefter energien i den resulterende fluorescens-røntgenstråling



Figur 2a: Nikkel er længe blevet brugt i mønter, enten som et additiv f.eks. i sølvmønter for at spare på kostbart sølv, eller senere som rene nikkel mønter. I dag bruges nikkel bruges stadig i mønter som en rustbeskyttelse. Der anvendes kun lidt pga. af risikoen for nikkelallergi. (Foto: Colourbox)



Figur 2b + c: Nikkel bruges også i rustfristål for at gøre legeringerne modstandsdygtige overfor korrosion. Derudover er nikkel også med til at give legeringer styrke, og det bliver derfor brugt i bl.a. skruer og møtrikker, eller sågar panser til kampvogne. (Fotos: Colourbox)

analyseres. Hvert eneste grundstof har sit eget, karakteristiske emissionsspektrum. I øvelsen benyttes et røntgenspektrometer, der bestemmer fluorescens-spektre (i keV) for fire forskellige energiprofiler af indkommende røntgenstråling. I hvert tilfælde tilordnes fluorescensen specifikke grundstoffer, og instrumentet analyserer intensiteten af den udsendte stråling og beregner koncentrationen af de forskellige grundstoffer i prøven.

Mængdebestemmelsen rapporteres i procent. Den er baseret på en kommerciel software, som bruger såvel indlagte standardmålinger som fysiske grundberegninger. Tilgangen betegnes semi-kvantitativ, da den ikke er baseret rent på kalibreringskurver, som er målt for hvert eneste grundstof

af interesse. Resultatet er følgelig en rigtig god men ikke nødvendigvis 100% præcis bestemmelse af alle grundstofferne. I langt de fleste tilfælde er dette niveau af præcision rigeligt til praktiske formål, især fordi røntgenspektroskopi har tre store fordele:

1. At metoden ikke forbruger/destruerer prøven, der måles på
2. At prøveforberedelsen er nem og hurtig
3. At en måling typisk tager blot 15-20 minutter, hvilket er langt hurtigere end stort set alle kvantitative analyser

B-ØVELSER

ØVELSE 3

Faststofopløsninger af CeO_2 og ZrO_2 : Solvothermal syntese af $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

UNDERVISNINGSMÅL

Formålet med øvelsen er at udføre hydrothermal syntese af $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanopartikler. I øvelsen indeles eleverne i hold af 2 personer, hvor hvert hold vil stå for at syntetisere partikler med forskellige værdier af X. Prøverne karakteriseres efterfølgende med røntgendiffraction.

FAGLIGE STIKORD

- Nanopartikler og nanoteknologi
- Faststof-opløsninger
- Polymorfer
- Pulver-røntgendiffraction, Bragg's Lov, partikelstørrelsesbestemmelse
- Solvothermal syntese, hydrothermal syntese.
- Dotering, stabilisering af krystalstrukturer

BAGGRUND

CeO_2 er et keramisk materiale med umådeligt mange anvendelsesmuligheder, særligt når det kommer i form af nano- eller mikropartikler. Det bruges blandt andet som katalysator i bilers udstødning, sensorer, gas-alarmer og som delkomponent til ionlederen i højtemperatur-brændselsceller.

ZrO_2 er et andet keramisk materiale. ZrO_2 findes i flere polymorfer. Disse tilhører hhv. det monokline, tetragonale og det kubiske krystalssystem. Den mest kendte og mest anvendte er den kubiske zirkonia, c- ZrO_2 , der har egenskaber i retning af diamant. Materialet bruges således både som smykkesten på grund af brydningsindekset og som slibemateriale på grund af

hårdheden.

Det er monoklin ZrO_2 , der er den termodynamisk stabile polymorf. I sin rene form er c- ZrO_2 ustabil og dannes ikke ved stuetemperatur. Man kan imidlertid stabilisere c- ZrO_2 ved tilsætning af andre oxider. Ren, ikke-stabiliseret ZrO_2 antager den tetragonale og/eller den monokline polymorf.

Formålet med denne øvelse er at lave $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, altså det blandede oxid af CeO_2 og ZrO_2 . Metoden er *solvothermal* syntese i vand, hvilket normalt betegnes som *hydrothermal* syntese. Her opløses metalsalte af hhv. cerium og zirkonium, og reaktionen udføres efterfølgende i en lukket autoklave. Afhængigt af holdets størrelse syntetiseres $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ med et forudbestemt antal x-værdier, dog mindst $x = 0, 0,5$ og $1,0$. Resultatet er i alle tilfælde nanopartikler i størrelsesområdet 5-10 nm.

Ren, ikke-stabiliseret ZrO_2 ($x = 0$) vil krystallisere i en blanding af den monokline og tetragonale polymorf. Tilsætning af CeO_2 ($x > 0$) har en stabiliserende effekt, hvilket fører til dannelse af den kubiske krystalstruktur. Fordi CeO_2 og c- ZrO_2 har den samme krystalstruktur, vil man opnå og fastholde den kubiske struktur for alle betydelige værdier af x. $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ kaldes derfor en faststof-opløsning.

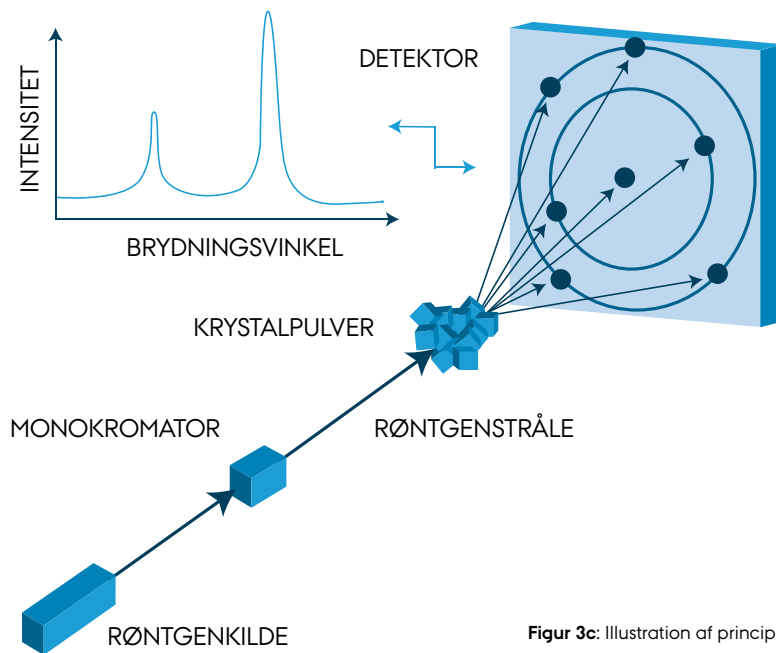
I øvelsen benyttes pulver-røntgendiffraction til at karakterisere syntese produkterne. Teknikken bruges bredt til at identificere krystalstrukturen af faste stoffer. Under målingen sendes en røntgenstråle mod en prøve bestående af de syntetiserede partikler. Den ordnede struktur i krystallerne fungerer her som et optisk gitter, der bryder røntgenstrålingen og skaber et diffraktionsmønster. Mønsteret dikteres af strukturen i prøven, som man derfor kan regne sig tilbage til efterfølgende. Figur 3 viser princippet i målingen.



Figur 3a: $Ce_xZr_{1-x}O_2$ bruges i den katalysator, der er monteret på motorkøretøjer for at reducere udledningen af giftige gasser og partikler. Oxygen-atomerne er meget mobile i materialet, og en del af dem kan bidrage til at oxidere skadelig CO til det ugiftige CO_2 . (Foto: Colourbox)



Figur 3b: Uden katalysator ville især dieselmotorer forurene voldsomt med sod og skadelige partikler. $Ce_xZr_{1-x}O_2$ bidrager til at forbrænde denne forurening til CO_2 og H_2O . $Ce_xZr_{1-x}O_2$ nanopartikler er særligt effektive på grund af deres store overfladeareal. (Foto: Colourbox)



Figur 3c: Illustration af princippet i en pulver-diffraktionsmåling. Figur af Henrik Lyder Andersen.

B-ØVELSER

ØVELSE 4

Silikone – en uorganisk polymer

UNDERVISNINGSFORMÅL

I øvelsen syntetiseres polymeren methylsilikone. Efter krydsbinding af silikonen kan produktet formes til en lille (men meget elastisk) hoppebold. Til øvelsen deles eleverne ind i hold af 2 personer.

FAGLIGE STIKORD

- Polymerer – rygrad/backbone, sidegrupper
- Silicium-kemi (vs. kulstofkemi)
- Anvendelse og egenskaber af silikonematerialer

BAGGRUND

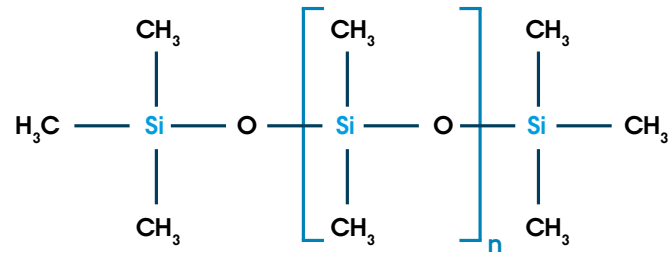
En polymer er bygget op af monomerer. Inden for polymerkemi taler man om polymerens rygrad og dens sidegrupper. Valget af begge er bestemmende for polymerens overordnede egenskaber og dermed dens anvendelsesmuligheder.

Silikone er det overordnede navn for polymerer med en ryg-

rad bestående af silicium og oxygen og med organiske sidegrupper. Hele kæden er holdt sammen af Si-O bindinger, som normalt regnes for at være en uorganisk enhed. Silikone kan derfor med rimelighed betegnes som en uorganisk polymer. Bindingen er stærk og grundlaget for silikones store kemiske og termiske stabilitet. Det er derfor et vidt anvendt materiale, også fordi silikone er ugiftigt og har nyttige egenskaber mht. forsegling af luft og vand.

De organiske sidegrupper er bundet til Si. Det er typisk methyl-, ethyl-, phenyl- eller vinyl-grupper. På Figur 4 vises strukturen af methylsilikone, som syntetiseres i denne øvelse.

Sidegrupperne afgør silikonens kemiske og fysiske egenskaber og derfor dens mange forskellige anvendelser i alt fra gummi-slanger til kosmetik til tætningsmasse. Mange silikoner er imidlertid helt eller delvist flydende. De bringes til at størkne ved kemisk at binde flere polymerkæder sammen i større netværk. Som eksempel vil den methylsilikone, der fremstilles i denne øvelse, blive krydsbundet med borsyre og dermed opnå elastiske egenskaber. Produktet kan således formes til en lille hoppebold.



Figur 4a: Strukturformel for methylsilikone.



Figur 4b: Det er lange polymerkæder der giver silikone sit udseende og elastiske egenskaber. Elasticiteten skyldes at polymerernes orientering er en tilstand med høj entropi; når silikonen strækkes ud vil entropien falde fordi polymerkæderne strækkes og ordnes. Polymeren forsøger at trække sig sammen for at genvinde den høje entropi. (Foto: Colourbox)



Figur 4c: Silikone-polymerens "rygrad" består af $[-\text{Si}-\text{O}-]_x$ med ureaktive sidegrupper. Det gør silikone meget kemisk resistent, termisk stabil og vandafvisende. Materialet bruges derfor ofte som tætningsmiddel eller i husholdningsgenstande såsom grydelapper eller bageforme. Silikones egenskaber kan ændres ved at skifte sidekæderne på polymeren. (Foto: Colourbox)

B-ØVELSER

ØVELSE 5

Syntese og fotokatalytiske egenskaber af ZnO

UNDERVISNINGSMÅL

Der udføres en vådkemisk syntese af ZnO-nanopartikler, hvis fotokatalytiske egenskaber undersøges ved hjælp af den organiske forbindelse, methylenblåt. Partiklerne selv karakteriseres med BET-målinger af udvalgte prøver samt pulverdiffraktion med henblik på bestemmelse af partikelstørrelse og overfladeareal. Til øvelsen inddeles eleverne i hold af 2 personer.

FAGLIGE STIKORD

- Fotokatalyse
- Pulverdiffraktion, Bragg's Lov
- Overfladeareal, specifikt overfladeareal, BET-analyse
- Nanopartikler og nanoteknologi

BAGGRUND

Zinkoxid, ZnO, er et eksempel på et fotokatalytisk materiale. Partikler – især nanopartikler – af fotokatalytiske materialer kan katalysere kemiske reaktioner, når de udsættes for lys. I tilfældet ZnO skal lyset være i UV-området med en bølgelængde på ca. 365 nm. Her katalyserer ZnO nedbrydning af organisk materiale. Det nedbrydes først til mindre molekyler og i sidste ende til f.eks. CO₂ og H₂O.

En af de store anvendelsesmuligheder af ZnO og andre fotokatalysatorer findes indenfor vandrensning og forureningsbekæmpelse. Fastgjort til overflader kan katalysatorerne gøre disse overflader selvrensende, når blot de udsættes for UV-lys – f.eks. fra solen. Det kan bl.a. skabe permanent bakteriefrie overflader i hospitalsmiljøer. Der eksperimenteres også med fotokatalysatorer i vandrensning, hvilket er udfordrende, da spildevand i sig selv absorberer meget UV-lys. I de dele af verdenen, hvor drikkevand hyppigt er bakterieforurennet, f.eks. i Afrika, vil fotokatalytisk vandrensning være nyttigt.

De katalyserede reaktioner sker på overfladen af partiklerne, og derfor afhænger effektiviteten af, hvor meget overflade par-

tiklerne har. Det samlede overflade-areal af partiklerne pr. gram stof er derfor et vigtigt mål for, hvor effektiv en fotokatalysator kan blive.

Til undervisning i overflade-begrebet er det nyttigt at bruge en kugleformet partikel som eksempel. Her skalerer volumen med r^3 , mens arealet skalerer med r^2 , hvor r er radius af partiklen. Det følger, at hvis denne partikel er stor, vil den have et lille overfladeareal/volumen-forhold, hvorimod en meget lille partikel vil have et stort overfladeareal/volumen-forhold. Massen af partiklen afhænger derimod alene af dens volumen og densitet, hvor densiteten er en konstant. Dette betyder, at blot nogle få gram af meget små partikler – nanopartikler – typisk har samme overfladeareal som en fodboldbane.

En måde at finde overfladearealet i et pulver er ved eksperimentelt at bestemme partiklernes gennemsnitlige volumen, antage, at partiklerne er kugleformede, og bestemme radius. Herfra kan overfladearealet af hver partikel beregnes, og man kan gange op med antallet af partikler i prøven, som er bestemt ud fra massen og densiteten. Antagelsen om kugleformen er ofte rimelig god, især for meget små nanopartikler. Den egentlige facon er naturligvis også vigtig at undersøge. Det gøres oftest ved hjælp af elektronmikroskopi.

Det gennemsnitlige volumen af krystallitter i nano-størrelse kan bestemmes med pulver-røntgendiffraktion, som vil blive anvendt i denne øvelse. Under målingen sendes en røntgenstråle mod en prøve bestående af de syntetiserede partikler, og man måler den spredte røntgenstråling, der bliver udsendt. Den ordnede struktur i krystallerne fungerer som et optisk gitter, der bryder røntgenstrålingen og skaber et diffraktionsmønster. Mønsteret dikteres af strukturen i prøven, som man derfor kan regne sig tilbage til efterfølgende. Figuren herunder viser princippet i målingen.

De målte brydningsvinkler indeholder information om krystalstrukturen. Produktet fra øvelsen kan således identificeres som ZnO. Bredden af hver top indeholder information om størrelsen af krystallitter i prøven. Ud fra bredden af



Figur 5a: ZnO-partikler i nanostørrelse har en rensende effekt og bliver derfor bl.a. brugt at skabe sterile overflader, f.eks. på hospitaler. Her benyttes den fotokatalytiske effekt til at nedbryde bakterier, svampesporer, osv. (Foto: Colourbox)



Figur 5b: Den fotokatalytiske effekt af ZnO gør materialet i stand til at danne OH-radikaler, der er yderst reaktive og kan nedbryde organisk materiale. En tænkt anvendelse af ZnO er derfor i rensningsanlæg til at gøre forurenede vand drikkeligt – f.eks. i tredje verdens lande. Udfordringen er at få nok UV-lys, da spildevand selv er stærkt absorberende. (Foto: Colourbox)



Figur 5c: ZnO er et meget effektivt materiale til at blokere både UVA og UVB stråling fra solen, og anvendes derfor ofte i solcreme. Hvis partiklerne har nanostørrelse, indkapsles de i en kemisk inert "skal", så de ikke reagerer fotokatalytisk med vores hud. Alternativt benyttes partikler der er større, da deres overfladeaktivitet er ubetydelig. (Foto: Colourbox)

diffractionstoppe kan man altså bestemme radius af den gennemsnitlige krystallit og derfra beregne det totale overfladeareal.

Overfladearealet kan også bestemmes eksperimentelt ved hjælp af BET-analyse, som er opkaldt efter opfinderne Brunauer, Emmett og Teller. Her adsorberes et lag af enkelte molekyler af N_2 -gas på overfladen af partiklerne i en nøje afvejede materialeprøve. En BET-analysator måler trykændringerne, der opstår ved dannelsen af dette monolag. Herved kan det beregnes, hvor mange N_2 -molekyler, der er adsorberet og dermed ikke bidrager til trykket. Det er velkendt, hvor meget ét N_2 -molekyle fylder på en overflade i m^2 pr. molekyle. Man kan herved beregne det totale overfladeareal, der er tilgængelig for N_2 gassen.

I denne øvelse måles det specifikke overfladeareal af 1-2

udvalgte prøver ved BET-analyse. Da målingen tager ca. 2-3 timer, vil disse resultater om nødvendigt blive eftersendt til gymnasiet.

Sideløbende med karakteriseringen af partiklerne undersøges deres fotokatalytiske effekt på nedbrydning af methylenblåt under UV-stråling. Methylenblåt har et karakteristisk UV-spektrum, så dets tilstedeværelse i væsken kan måles ved hjælp af UV/VIS-spektroskopi. ZnO suspenderes i en opløsning af methylenblåt, og der udtages prøver fra reaktionsblandingen med jævne mellemrum. Tilstedeværelsen af methylenblåt i disse prøver måles kvalitativt med et UV/VIS-spektrometer. I takt med at de fotokatalytiske reaktioner skrider frem, forsvinder absorptionsspektret gradvist. Dette kan også ses direkte i opløsningen, hvis blå farve langsomt forsvinder.

MERE LÆSNING

WIKI LINKS OM MATERIALEKEMI (ENGELSK)

Bruges til at danne et overblik. Er ikke egnede som referencemateriale.

Materialevidenskab generelt: goo.gl/aJyuq

Uorganisk kemi generelt: goo.gl/kLIQqO

Nanopartikler (nanomaterialer): goo.gl/yE1Jz

Ultrastærke magneter: goo.gl/x5tmW

Halvledere: goo.gl/t8Be

Batterimaterialer (Lithium-ion): goo.gl/QIy1s

Solcellematerialer (nye og nuværende):
goo.gl/kpLHmu

KRYSTALLOGRAFI OG MATERIALEKEMI (DANSK)

Undervisningstilbud fra virksomheden Haldor Topsøe:
goo.gl/qyT1uC

Mere om Krystallografi (fra magasinet Aktuel Naturvidenskab):
goo.gl/7JWrVX

Katalysatorer: goo.gl/p3Nx7K

Uorganiske nanomaterialer: goo.gl/JZan3n

"Live"-studier af nanomaterialer i dansk erhvervsliv
(virksomheden Haldor Topsøe): goo.gl/L3b9lb

IGANGVÆRENDE FORSKNING (ENGELSK)

Center for Materialekrystallografi på Aarhus Universitet:
cmc.chem.au.dk

EKSEMPLER PÅ FAGTIDSSKRIFTER

"Nature Materials":
Den højest profilerede materialeforskning i dag
goo.gl/nYCGoa:

"Advanced Energy Materials":
Materialer der omsætter eller opbevarer energi
goo.gl/lGjoo

"Inorganic Chemistry":
Uorganisk kemi i alle facetter goo.gl/6ztMU

Det er normalt gratis at læse sammenfatningerne af alle artiklerne (kaldes for "abstracts"). De fulde artikler kan du få via din lærer gennem Statsbiblioteket i Aarhus.

NYTTIGE LINKS HER OG NU

Studieguiden til alle bacheloruddannelser på Aarhus
Universitet: bachelor.au.dk

Læs specifikt om Bacheloruddannelsen i Kemi:
bachelor.au.dk/kemi

Bacheloruddannelsen i Kemi-Teknologi
(kombineret kemi- og ingeniøruddannelse):
bachelor.au.dk/kemi-diplomingenioer

Læs om afdelingen for Uorganisk Materialekemi på
Institut for Kemi:
goo.gl/aFPpZO

SRP-PROJEKTER:

For eksempel "Syntese af en højtemperatur-superleder" eller "Syntese af et termoelektrisk materiale"
(inkl. fremstilling af et termoelektrisk modul):
goo.gl/KwLPS4

BESØGSSERVICE:

Få en hel dag på Institut for Kemi sammen med din klasse (intro til studier, rundvisninger, laboratoriearbejde, forelæsninger, klasseøvelser):
goo.gl/LhIhai

DET RULLENDE UNIVERSITET:

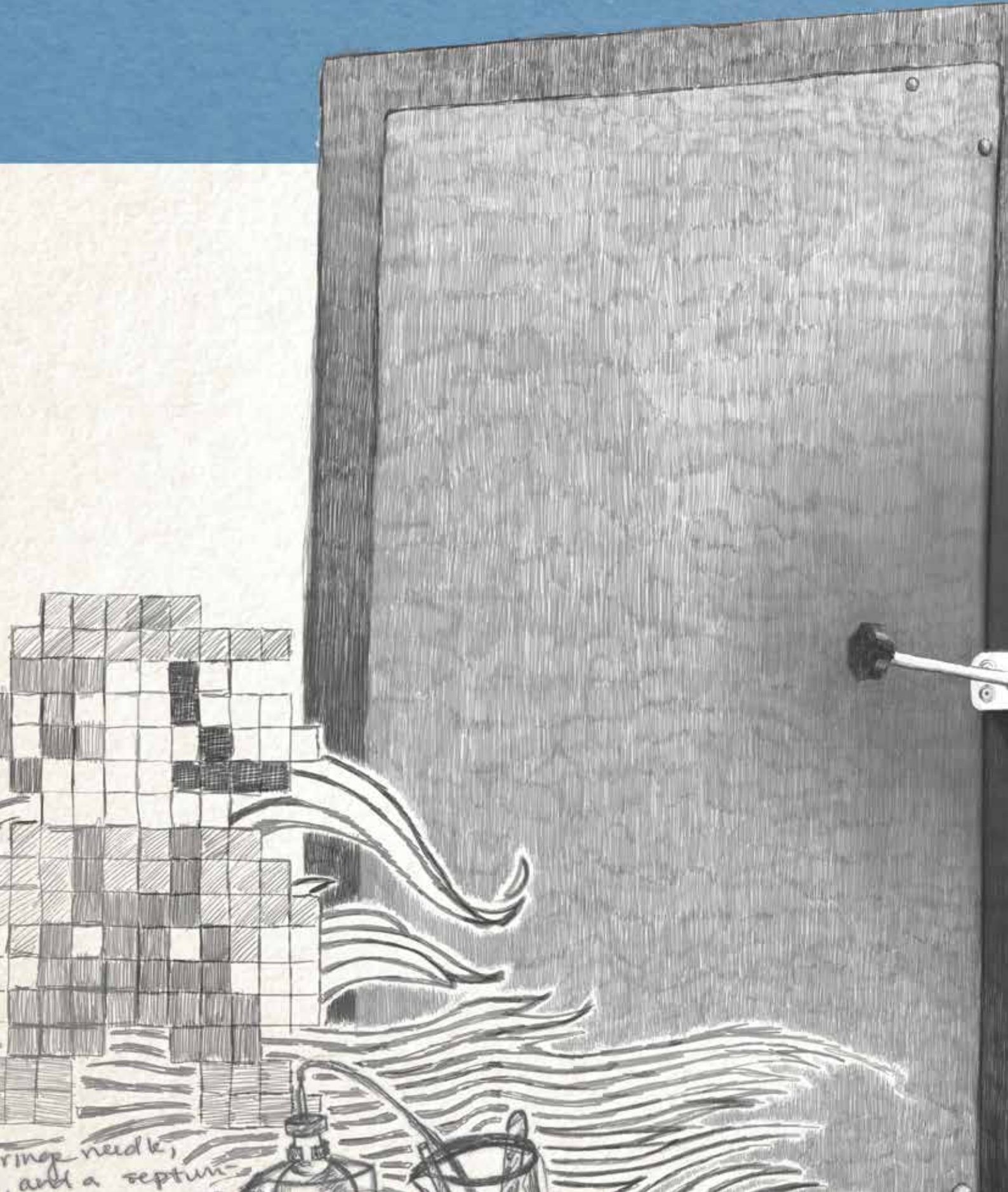
Få universitetets studerende til at komme ud og undervise dit gymnasium en hel dag: goo.gl/Z9Kxyo

ANDRE LINKS

"Uorganisk kemi" på Den Store Danske Netordbog:
goo.gl/VXKkl6

Browsing i grundstofferne og deres forbindelser (ENG):
goo.gl/iU9MR8

Browsing i grundstoffernes krystalstrukturer (ENG):
goo.gl/KcAuUM



ring stand,
and a septum