

F34

MESSUNG DER MAGNETISCHEN SUSZEPTIBILITÄT VON LÖSUNGEN NACH QUINCKE

LITERATUR

Ch.Kittel, Introduction to Solid State Physics

Verlag J.Wiley u. sons 4.Aufl. 1971, S.499-525

Deutsche Übersetzung: Einführung in die Festkörperphysik

Verlag R. Oldenbourg München u. Wien, 8., erw. Aufl. 1989, S. 455-483,

Kapitel „Diamagnetismus und Paramagnetismus“

G.M. Barrow, Bearb. G.W. Herzog, Physikalische Chemie,

Verlag Bohmann-Vieweg, 6. ber. Auflage, 1984,

Teil I, S.260-267, Unterkapitel „Magnetische Molekülmomente“

Alle gängigen Lehrbücher der Physikalischen und Anorganischen Chemie

Zur Frage der SI-Einheiten in der Magnetochemie:

T. Quickenden, R. Marshall, J.Chem.Education 49, 114-116 (1972)

AUFGABE

Mit einer MnSO_4 -Lösung bekannter Suszeptibilität wird die Feldstärke des benutzten Magneten geeicht.

Man bestimme die molare Suszeptibilität sowie die Dichte der 1m wässrigen Lösungen von drei der folgenden Substanzen: FeCl_2 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ und berechne daraus die permanenten magnetischen Momente der betreffenden Metallionen sowie die Zahl n der ungepaarten Elektronen.

1 Grundlagen

Die Definitionsgleichungen der magnetischen Feldgrößen werden hier nach dem Internationalen Einheitensystem (SI) angegeben. Das SI-System entspricht dem MKSA-System in der rationalisierten Form, d.h. die Faktoren 2π und 4π treten in den Formeln nicht auf.

Die magnetische Flussdichte B im Vakuum ist wie folgt definiert

$$B = \mu_0 H .$$

Dabei ist H die magnetische Feldstärke (Einheit A/m), und B die magnetische Flussdichte (Einheit Tesla = Vs m^{-2}). Die magnetische Permeabilität des Vakuums μ_0 ist eine Konstante.

$$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2 \text{A}^2}$$

Befindet sich Materie im Magnetfeld, verändert sich die magnetische Flussdichte

$$B = \mu_0 (H + M_v) .$$

Mit dieser Gleichung wird die Magnetisierung des Körpers M_v definiert.

Die Magnetisierung (Einheit A/m) ist aber auch

$$M_v = \frac{\text{magnetisches Moment}}{\text{Volumen}} .$$

Die magnetische Suszeptibilität pro Volumeneinheit χ ist als das Verhältnis der Magnetisierung M_v zu der Feldstärke H definiert:

$$\chi = \frac{M_v}{H}$$

χ ist dimensionslos.

Die magnetische Suszeptibilität eines Mols ist

$$\chi_M = \chi \frac{M}{\rho} \quad (\text{Einheit m}^3/\text{mol})$$

M = Molekulargewicht (Einheit kg/mol)

ρ = Dichte (Einheit 10^3 kg/m^3)

Stoffe, bei denen χ negativ ist, werden diamagnetisch genannt, Stoffe, die positives χ haben, heißen paramagnetisch.

Diamagnetische Stoffe besitzen ohne äußeres Magnetfeld kein magnetisches Moment. Wird der Stoff in ein Magnetfeld gebracht, so werden in den einzelnen Elektronenbahnen Zusatzströme induziert, deren Magnetfeld dem äußeren Magnetfeld entsprechend der Lenzschen Regel entgegengerichtet ist und somit die äußere Feldstärke herabsetzt. Der Diamagnetismus ist nicht temperaturabhängig.

Paramagnetische Stoffe enthalten permanente atomare magnetische Momente. Bei abgeschaltetem Feld ist die Magnetisierung gleich Null, da die einzelnen Momente gleichmäßig in alle Raumrichtungen zeigen und sich so gegenseitig kompensieren.

In einem äußeren Magnetfeld werden die Richtungen der atomaren Permanentmomente mit einer positiven Komponente in Feldrichtung energetisch bevorzugt und kommen daher häufiger vor. Es resultiert ein makroskopisches Moment, das dem äußeren Feld addiert wird. Grundsätzlich ist auch hier der kleinere Diamagnetismus durch das induzierte Moment vorhanden. Im Ganzen überwiegt aber die Orientierung (χ positiv).

Es gibt auch Stoffe, bei denen geordnete Bezirke der atomaren Momente vorkommen und die deswegen auch ohne ein äußeres Feld magnetisiert sein können (Ferromagnetismus und andere).

Der Paramagnetismus ist temperaturabhängig, da die thermische Bewegung die Orientierung der Momente durch das äußere Feld stört. Die Rechnung wird ganz ähnlich wie bei der dielektrischen Polarisation durchgeführt.

Man erhält daraus die Molsuszeptibilität eines paramagnetischen Stoffes:

$$\chi_M = \chi_{MD} + \mu_0 \frac{N_A \mu_M^2}{3k_B T} = \chi_{MD} + \frac{C}{T}$$

C = Curiekonstante

μ_M = atomares Moment

χ_{MD} = diamagnetische Suszeptibilität

N_A = Avogadrozahl; $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

k_B = Boltzmannkonstante; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

Mischungen oder Lösungen haben eine Suszeptibilität, die sich näherungsweise additiv aus denen der Bestandteile zusammensetzt.

$$\chi_{M12} = x_1 \chi_{M1} + x_2 \chi_{M2}$$

x_i = Molenbruch

1.1 Bestimmung der Suszeptibilität mittels der Steighöhenmethode

Ein inhomogenes Magnetfeld übt auf diamagnetische Körper eine Kraft in Richtung fallender Feldstärke aus. Paramagnetische Körper erfahren eine Kraftwirkung in Richtung steigender Feldstärke. Dieser Effekt wird zur Bestimmung der Suszeptibilität von Lösungen ausgenutzt. Das Verfahren geht auf Quincke zurück.

Ein Steigrohr wird mit der Flüssigkeit gefüllt. Befindet sich der Meniskus des einen Schenkels in einem inhomogenen Magnetfeld, der andere im feldfreien Raum, so wird eine Höhendifferenz Δh zwischen den beiden Flüssigkeitssäulen auftreten, die von der magnetischen Suszeptibilität der Lösung abhängt.

Im Gleichgewicht ist die potentielle Energie der Flüssigkeitssäule $m_{12} \cdot g \cdot \Delta h$ gleich der vom Feld geleisteten Arbeit:

$$m_{12} g \Delta h = \mu_0 \frac{H^2}{2} \chi V$$

$$\chi_{M12} = \frac{2\Delta h g M_{12}}{\mu_0 H^2}$$

$$M_{12} = x_1 M_1 + x_2 M_2$$

g = Erdbeschleunigung ($g = 9,807 \text{ ms}^{-2}$)

V = Volumen (Einheit m^3)

M_{12} = mittleres Molekulargewicht (Einheit kg/mol)

1.2 Berechnung von atomaren magnetischen Momenten

Das magnetische Moment eines freien Atoms setzt sich zusammen aus der Wirkung von dem

1. Spin der Elektronen
2. Bahndrehimpuls der um den Kern kreisenden Elektronen
3. durch ein äußeres Magnetfeld induzierten Bahnmoment der Elektronen

Auch Atomkerne können ein magnetisches Moment besitzen, das jedoch sehr viel kleiner als das elektronische Moment ist. (Beispiele: ^1H , ^{13}C)

In gefüllten Elektronenschalen, z.B. in der 1s Schale von He, kompensieren sich jeweils die Spin- und Bahndrehimpulsbeiträge der Elektronen, es bleibt nur das induzierte Moment übrig.

In nicht gefüllten Schalen bleibt ein resultierendes Moment

$$\mu_M = p \cdot \mu_B \cdot$$

μ_B , das Bohrsche Magneton, ist definiert als

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \cdot$$

e = elektrische Elementarladung (Einheit $1 \text{ C} = 1 \text{ As}$)

$h = \hbar \cdot 2\pi$ = Plancksches Wirkungsquantum (Einheit Js)

m_e = Masse des Elektrons (Einheit kg)

Beim Einsetzen der Konstante im SI-System erhält man

$$\mu_B = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$$

Dies stellt sozusagen das elektronische Elementarquantum des Magnetismus dar, es kann also als Maßeinheit betrachtet werden. Für ein einzelnes p -Elektron ($l=1$, $s=1/2$) beträgt zum Beispiel das magnetische Spinmoment $\mu_s = 2\mu_B\sqrt{s(s+1)} = +\sqrt{3}\mu_B$, das magnetische Bahnmoment $\mu_l = -\sqrt{l(l+1)}\mu_B = -\sqrt{2}\mu_B$. Das negative Vorzeichen symbolisiert, dass das magnetische Moment dabei dem entsprechenden Drehimpuls entgegengerichtet ist.

p ist die effektive Anzahl der Bohrschen Magnetonen in einem Atom und hängt ab vom Bahndrehimpuls der ungepaarten Elektronen, deren Spin sowie der Kopplung zwischen Spin und Bahndrehimpuls. Die Berechnung der Spin-Bahn-Kopplung erfordert die Lösung der Dirac-Gleichung (relativistische Schrödingergleichung). Näherungsweise kann p für zwei Spezialfälle recht gut abgeschätzt werden.

1. Fall: seltene Erden

Spinmomente und Bahnmomente der Elektronen sind zu einem Gesamtdrehimpuls gekoppelt (näherungsweise über die Russel-Saunders- oder die jj -Kopplung). Die Gesamtspinquantenzahl ist S , die Gesamtbahnquantenzahl ist L , die Gesamtdrehimpulsquantenzahl ist J .

Die effektive Anzahl der Magnetonen p lässt sich dann ausdrücken

$$p = g\sqrt{J(J+1)}$$

g ist der g -Faktor oder die Feinstrukturkonstante und lässt sich für jeden Besetzungszustand berechnen aus der Landé-Gleichung.

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

Die Regeln von Hund geben an, in welcher Reihenfolge die Niveaus einer Schale im Grundzustand mit Elektronen besetzt werden. Dabei muss das Pauliprinzip befolgt werden,

das vorschreibt, dass jeder Quantenzustand mit nur einem einzigen Elektron besetzt werden darf.

1. Die Gesamtspinquantenzahl S hat immer den größtmöglichen Wert (d.h. höchste Multiplizität). Zuerst werden also die Niveaus mit Elektronen von parallelem Spin aufgefüllt.
2. Die Gesamtbahnquantenzahl L hat den größtmöglichen Wert, den die erste Regel zulässt.
3. Liegen die gleichen höchsten Spin- und Bahndrehimpulse vor, so entspricht der Term mit dem kleineren Wert für die Gesamtdrehimpulsquantenzahl J dem Grundzustand, wenn die Schale weniger als halb gefüllt ist. Ist die Schale mehr als halb gefüllt, so liegt der Term mit größerer Gesamtdrehimpulsquantenzahl J energetisch günstiger.

Diese Berechnungsart liefert für die Elemente der Lanthanidengruppe recht gute Übereinstimmung mit den experimentellen atomaren Momenten.

2. Fall: leichte Übergangsmetalle

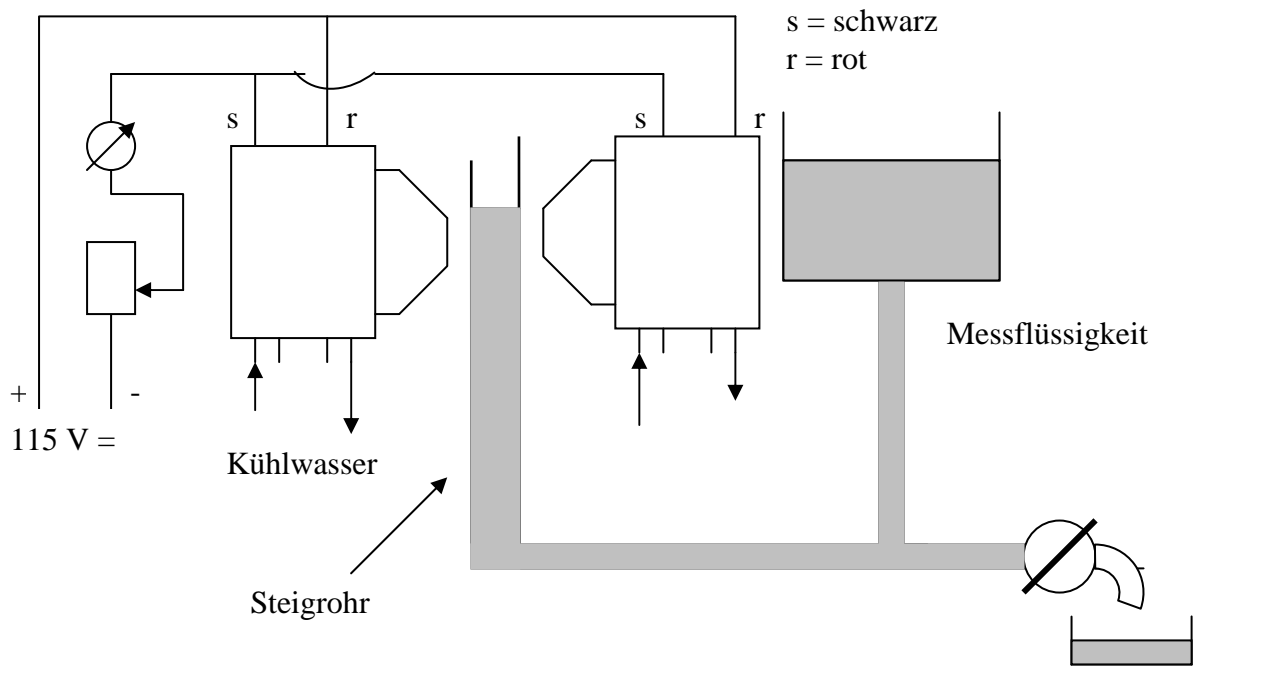
Bei den Übergangsmetallen von Ti^{3+} bis Cu^{2+} treten große Abweichungen zwischen den nach der ersten Methode berechneten und den experimentell gefundenen Momenten auf. Man stellt sich vor, dass bei diesen Elementen die Bahnmomente unterdrückt oder „entkoppelt“ sind (d.h. $L = 0$), und der g-Faktor bestimmt sich zu $g = 2$. Die effektive Anzahl der Bohrschen Magnetonen ist dann nur von der Spinquantenzahl S bestimmt.

$$p = 2\sqrt{S(S+1)}$$

2 Versuchsdurchführung

2.1 Apparatur

Die Apparatur besteht aus einem Magneten mit zwei Spulen, einem Glasgefäß, an das ein schmales Steigrohr und ein Hahn angesetzt sind, einem Labornetzgerät und einem Beobachtungsmikroskop mit einer Lampe.



2.2 Reinigung des Glasgefäßes

Man reinigt und trocknet das Gefäß vor jeder neuen Füllung gründlich! Dazu lässt man die alte Lösung möglichst vollständig abtropfen, auch das Steigrohr, und spült anschließend mit destilliertem Wasser. Das Gefäß wird mit Essigsäureethylester entfettet und mit Druckluft getrocknet.

2.3 Messung

Man setzt für jede Substanz 100 ml einer 1m-Lösung an. **Bitte beachten Sie dabei, dass die ausstehenden Chemikalien zum Teil Hydrate sind!**

Mit Hilfe des Pyknometers wird die Dichte der Lösungen bestimmt, auch die von Wasser sowie der MnSO₄-Lösung!

Bestimmung der Suszeptibilität:

Man füllt in das trockene Gefäß soviel Messlösung ein, dass der Meniskus im Steigrohr ein Stück über der Mitte der Polschuhe des Magneten steht. Nun lässt man durch den Hahn oder mittels einer Pipette soviel Flüssigkeit ab, bis sich der Meniskus genau im Zentrum des Bildausschnittes des Beobachtungsmikroskops befindet. Durch vorsichtiges Klopfen an das Gefäß wird kontrolliert, ob der Flüssigkeitsspiegel in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Man stellt das Kühlwasser an und schaltet den Spulenstrom ein (Labornetzgerät EA-PS 3150-04 B, Firma EA). Dabei wird der Drehschalter des Gleichstromnetzgerätes auf 90-100 V eingestellt, bis ein Strom von 2 A erreicht ist.

Nun lässt man in ein gewogenes sauberes Messgefäß soviel Lösung tropfen, bis der Meniskus im Steigrohr wieder in der ursprünglichen Höhe steht. Alternativ kann die Lösung auch mittels einer Pipette entnommen werden. Die abgelassene Lösungsmenge wird gewogen. Für jede Messlösung wird die ganze Prozedur dreimal wiederholt.

Man notiert die Raumtemperatur!!

3 Auswertung

Die Höhendifferenz Δh wird aus dem gemittelten Gewicht der abgelassenen Lösungsmenge, der Dichte und dem Querschnitt des Gefäßes ($F = 16,3 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$) berechnet. In der Tabelle sind die molaren Suszeptibilitäten von MnSO₄ und H₂O angegeben. Mit 1 m MnSO₄-Lösung wird die Feldstärke des Magneten H geeicht.

Die Suszeptibilitäten der übrigen Salze werden aus Δh und H mit Hilfe der Mischungsformel berechnet. Unter Vernachlässigung der diamagnetischen Anteile des Anions und von Kalium werden das atomare Moment der Übergangsmetallionen und die Anzahl der ungepaarten Elektronen berechnet.

	H ₂ O	MnSO ₄	FeCl ₂	FeCl ₃	Fe(NO ₃) ₃ ·9 H ₂ O
M [kg/mol]	0,018	0,1510	0,1268	0,1622	0,4040
mol. Susz. [m ³ /mol]	-1,629·10 ⁻¹⁰	+1,7166·10 ⁻⁷			

	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ ·12 H ₂ O	Ni(NO ₃) ₂	Co(CH ₃ COO) ₂
M [kg/mol]	0,4822	0,1827	0,1770

4 Zusatzfragen

1. Was ist magnetische Sättigung?
2. Informieren Sie sich über die Wirkungsweise einer Gouy-Waage.
3. Wie kann man extreme tiefe Temperaturen (< 2K) erreichen und messen?
4. Wie sieht der Temperaturverlauf der Molwärme eines Systems aus, bei dem nur zwei verschiedene Energieniveaus erlaubt sind?
5. Wie kann man in solch einem System überhaupt Temperatur definieren?