

F2 – Magnetische Waage

1. Aufgabenstellung:

Für anorganische Komplexverbindungen soll aus der Messung der magnetischen Suszeptibilität die Zahl der ungepaarten Elektronen und aus der Messung der UV-Spektren der Ligandenfeldparameter Δ ($= 10 D_q$) und der Racahparameter B bestimmt werden.

2. Theorie:

2.1. Magnetfeld:

Analog zur Polarisation im elektrischen Feld (elektrisches Dipolmoment pro Volumeneinheit) erfährt ein Stoff im magnetischen Feld der Stärke H eine Magnetisierung (magnetisches Dipolmoment pro Volumeneinheit) gemäß seiner magnetischen Volumenssuszeptibilität χ_V :

$$\underline{M} = \chi_V \underline{H} \quad (1)$$

Jedes Molekül mit ungepaarten Elektronen besitzt ein permanentes magnetisches Moment. Bei diamagnetischen Komplexen ($\chi_V < 0$) sind alle Elektronen gepaart und die einzelnen Spinmomente heben sich gegenseitig auf. Deshalb betrachten wir lediglich paramagnetische Komplexe ($\chi_V > 0$).

Existieren also permanente magnetische Momente, so können diese mit einem von außen angelegten B-Feld wechselwirken. Sie richten sich parallel zu den Feldlinien des externen B-Feldes aus und verstärken somit die magnetische Flußdichte (analog der Einstellung elektrischer Dipole im E-Feld).

Dies führt dazu, dass das Gewicht der Substanz im Magnetfeld scheinbar zunimmt. Diese Differenz lässt sich mit Hilfe der sogenannten „Magnetischen Waage“ bestimmen. Aus diesen Werten kann man die molare Suszeptibilität ermitteln und daraus die Zahl der ungepaarten Elektronen n am Zentralion eines Komplexes bestimmen. Letzteres erfolgt unter Verwendung der Spin-only-Gleichung:

$$\frac{m_i^{eff}}{\mu_B} = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S + 1)} = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \quad (2)$$

$$\mu_B \text{ ist dabei das Bohr'sche Magneton: } \mu_B = \frac{\hbar e}{2m_e}$$

2.2. Ligandenfeldtheorie:

Im „sphärischen“ Ligandenfeld, das dem Zustand des ligandenfreien Zentralteilchen entspricht, sind alle d-Orbitale entartet. Diese fünffache Entartung wird aufgehoben, wenn sich Liganden um das Zentralteilchen gruppieren, denn die d-Orbitale sind nicht

alle gleich: d_{xy} , d_{yz} und d_{xz} erstrecken sich zwischen den im Index angegebenen Koordinatenachsen. d_{z^2} und $d_{x^2-y^2}$ findet man dagegen entlang der Koordinatenachsen. Ein „starker“ Ligand verursacht eine große Aufspaltung (durch Wechselwirkung der Ligandenorbitale mit den anisotropen d-Orbitalen), ein „schwacher“ Ligand eine geringere. Die Klassifizierung „stark“ bzw. „schwach“ wird der spektrochemischen Reihe entnommen.

Der energetische Unterschied zwischen den entarteten Orbitalen t_{2g} und e_g wird mit dem Ligandenfeld-Parameter Δ bezeichnet und kann an Hand der UV/VIS-Spektren bestimmt werden.

Der Racah-Parameter B ist ein Maß für die Energie interelektronischer Abstoßung und wird ebenfalls mit Hilfe der UV/VIS-Spektren ermittelt.

3. Auswertung:

3.1. Anzahl der ungepaarten Elektronen:

3.1.1. Ansetzen der Lösungen:

X	m(X) in g	m(H ₂ O) in g	w(X)	w(H ₂ O)
MnSO ₄ ·H ₂ O	0,8424	10,0293	0,07749	0,92251
CrCl ₃ ·6H ₂ O	1,3505	9,9639	0,11936	0,88064
MnCl ₂ ·4H ₂ O	0,9809	10,0185	0,08918	0,91082
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,4521	10,0129	0,12666	0,87334

3.1.2. Dichtemessung nach Kratky:

Die Dichtemessungen nach Kratky erfolgten bei 20,0°C.

Um die Gerätekonstante A zu bestimmen wurden zusätzlich Luft und Wasser vermessen, deren Dichten bekannt sind.

Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Formel:

$$\rho_1 - \rho_2 = A(T_1^2 - T_2^2) \quad (3)$$

Für die Konstante A ermittelten wir den Wert:

$$A = 1,3713 \cdot 10^{-9} \text{ g/(cm}^3\text{s}^2\text{)}$$

	T / ns	ρ / (g/cm ³)
Luft	32469	0,0012
Wasser	42205	0,99819
MnSO ₄ ·H ₂ O	42772	1,06426
CrCl ₃ ·6H ₂ O	42710	1,05700
MnCl ₂ ·4H ₂ O	42645	1,04939
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	42901	1,07942

3.1.3. Suszeptibilitäten:

Die Messwerte sind in folgender Tabelle aufgelistet. (–M) bedeutet hier ohne und (+M) mit eingeschaltetem Magnetfeld. Die Δm -Werte sind jeweils die Differenzen von $m_{(+M)}$ und $m_{(-M)}$. Bei den 4 Lösungen wurde von dieser Differenz ebenfalls noch der Δm -Wert des leeren Röhrchens abgezogen.

	$m_{(-M)} / g$	$m_{(+M)} / g$	$\Delta m / g$
Röhrchen	14,43699	14,43415	-0,00284
$MnSO_4 \cdot H_2O$	18,24609	18,27460	0,03134
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	18,20028	18,20741	0,00997
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	18,14139	18,16808	0,02952
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	18,12326	18,14337	0,02294

Zur Auswertung erfolgt zunächst die Kalibrierung der Magnetischen Waage durch eine Vergleichsmessung mit $MnSO_4 \cdot H_2O$, dessen molare Suszeptibilität ebenso wie die von Wasser gegeben ist. Somit können mit Hilfe der bekannten Werte über einen Dreisatz die bestimmten Massen direkt in Suszeptibilitäten umgerechnet werden.

Die molaren Suszeptibilitäten für Wasser und 0,5M $MnSO_4 \cdot H_2O$ -Lösung sind im Skript gegeben:

$$\chi_{H_2O} = -0,1508 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\chi_{MnSO_4} = 0,1784 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Mit Hilfe der Formel

$$\chi_V = \rho \left(\frac{w_X \chi_X}{M_X} + \frac{w_{H_2O} \chi_{H_2O}}{M_{H_2O}} \right) \quad (4)$$

lässt sich daraus nun die Volumensuszeptibilität der $MnSO_4$ -Lösung berechnen und man erhält:

$$\chi_V = 7,8828 \cdot 10^{-5}$$

Zur Bestimmung der Volumensuszeptibilitäten der anderen Lösungen (X) wird folgende Formel genutzt:

$$\chi_V(X) = \frac{\chi_V(MnSO_4)}{\Delta m(MnSO_4)} \Delta m(X) \quad (5)$$

Die Molssuszeptibilitäten der anderen Lösungen berechnen sich wie oben nach Formel (4).

Es ergibt sich daraus folgende Tabelle:

	M / (g/mol)	$\chi_{V,X}$	$\chi_{mol,X} / (\text{cm}^3/\text{mol})$
$MnSO_4 \cdot H_2O$	169,01	$7,8828 \cdot 10^{-5}$	0,17840
$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	266,4	$2,5071 \cdot 10^{-5}$	0,07017
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	197,9	$7,4238 \cdot 10^{-5}$	0,17413
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291,03	$5,7703 \cdot 10^{-5}$	0,14058

Aus den molaren Suszeptibilitäten errechnen sich die effektiven magnetischen Momente der Substanzen (m^{eff}) gemäß:

$$\frac{m^{\text{eff}}}{\mu_B} = \frac{1}{\mu_B} \sqrt{\frac{3\chi_{\text{mol},X}kT}{N_A\mu_0}} \quad (6)$$

Für die effektiven magnetischen Momente und die Zahl n der ungepaarten Elektronen haben wir mit Hilfe der Gleichungen (6) und (2) folgende Werte ermittelt:

	m^{eff}/μ_B	n	$m^{\text{eff}}(\text{Lit})/\mu_B^{(3)}$	$n(\text{Lit})^{(3)}$
$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,6182	2,8	3,87	3
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5,6995	4,8	5,92	5
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5,1211	4,2	3,87	3

Cr^{3+} ist ein d^3 -System und besitzt 3 ungepaarte Elektronen. Bei Mn^{2+} handelt es sich um ein d^5 -System, das 5 ungepaarte Elektronen besitzt. Die von uns ermittelten Werte für die beiden high-spin-Komplexe $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stimmen annähernd mit den Literaturwerten überein.

Co^{2+} ist ein d^7 -System, das 3 ungepaarte Elektronen besitzt. Unsere Werte für $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liefern jedoch 4 ungepaarte Elektronen und liegen somit im Bereich von Co^{3+} -Komplexen.

3.2. Bestimmung der Parameter D_q und B :

Für diesen Teil der Auswertung benötigen wir die UV/VIS-Spektren, die wir von den unterschiedlichen Lösungen gemessen haben. Aus den Absorptionsmaxima wurde die Energiedifferenz des jeweiligen spektroskopischen Übergangs errechnet. Mit Hilfe der Tanabe-Sugano-Diagramme und der zugehörigen Termenergien wurden die Parameter bestimmt. Die Formel hierfür lautet:

$$E = aB + bD_q + \frac{cB^2}{10D_q} + \frac{d}{2} \sqrt{225B^2 + 100D_q^2 + e180BD_q} \quad (7)$$

3.2.1. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Die beiden Absorptionsmaxima liegen bei $\lambda_1 = 613,9 \text{ nm}$ und bei $\lambda_2 = 429,0 \text{ nm}$.

Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm für d^3 (Skript S. 33) lassen sich die diesen Energien zugehörigen Übergänge ermitteln:

$$\begin{aligned} E[{}^4T_2 \leftarrow {}^4A_2] &= 613,9 \text{ nm} = 16289 \text{ cm}^{-1} \\ E[{}^4T_1 \leftarrow {}^4A_2] &= 429,0 \text{ nm} = 23310 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Tab.4 im Praktikumsskript ergeben sich folgende Energien für die einzelnen Zustände:

$$E(^4A_2) = -12 D_q$$

$$E(^4T_2) = -2 D_q$$

$$E(^4T_1) = 7,5 B + 3 D_q - 0,5 (225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 B D_q)^{1/2}$$

Durch Bildung der Energiedifferenzen $E(^4T_2) - E(^4A_2)$ und $E(^4T_1) - E(^4A_2)$ erhält man:

$$16289 \text{ cm}^{-1} = 10 D_q$$

$$23310 \text{ cm}^{-1} = 7,5 B + 15 D_q - 0,5 (225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 B D_q)^{1/2}$$

Durch Lösen dieses Gleichungssystems ergibt sich:

$$D_q = 1628,9 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 723 \text{ cm}^{-1}$$

Literaturwerte ⁽⁴⁾:

$$D_q = 1740 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 750 \text{ cm}^{-1}$$

3.2.2. $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:

Für diese Verbindungen können weder der Ligandenfeldparameter noch der Racah-Parameter bestimmt werden, da es im Messbereich von 900 nm bis 190 nm keine Absorption (abgesehen von charge-transfer-Banden) gab.

Literaturwerte ⁽⁴⁾:

$$D_q = 780 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 790 \text{ cm}^{-1}$$

3.2.3. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Bei diesem Komplex erhielten wir aus dem Spektrum lediglich ein Adsorptionsmaximum bei 510,9 nm (= 19573 cm^{-1}). Das zweite Absorptionsmaximum liegt laut der Vorgabe des Assistenten bei 8100 cm^{-1} , also außerhalb unseres Messbereiches.

Aus dem Tanabe-Sugano-Diagramm für d^7 (Skript S. 33) lassen sich die diesen Energien zugehörigen Übergänge ermitteln:

$$E[^4T_2 \leftarrow ^4T_1] = 1234,6 \text{ nm} = 8100 \text{ cm}^{-1}$$

$$E[^4T_1 \leftarrow ^4T_1] = 510,9 \text{ nm} = 19573 \text{ cm}^{-1}$$

Mit Hilfe der Tab.4 im Praktikumsskript ergeben sich folgende Energien für die einzelnen Zustände:

$$E(^4T_2) = 2 D_q$$

$$E(^4T_1) = 7,5 B - 3 D_q - 0,5 (225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 B D_q)^{1/2}$$

$$E(^4T_1) = 7,5 B - 3 D_q + 0,5 (225 B^2 + 100 D_q^2 - 180 B D_q)^{1/2}$$

Daraus lassen sich (wie unter 3.2.1 beschrieben) die Parameter berechnen:

$$D_q = 922 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 839 \text{ cm}^{-1}$$

Literaturwerte ⁽⁴⁾:

$$D_q = 930 \text{ cm}^{-1}$$

$$B = 970 \text{ cm}^{-1}$$

4. Fehler:

Als Hauptfehlerquelle ist hier sicherlich zu nennen, dass es recht lange dauert bis das Röhrchen in der Magnetischen Waage ruhig hängt. Somit ergeben sich hier bei den einzelnen Messungen zwar Fehler, die sich aber durch Mittelwertbildung wieder relativieren.

Außerdem wird die fünfte Nachkommastelle nur abgeschätzt, was jedoch ebenfalls durch die Berechnung der Mittelwerte ausgeglichen wird.

Die Bestimmung der Massenanteile kann ebenfalls ungenau sein, da die Anzeige der Analysenwaage gelegentlich um bis zu 1 mg geschwankt hat.

5. Literatur:

- (1) P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1990**, 613f
- (2) J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, Walter de Gruyter & Co, Berlin, **1988**, 629f
- (3) H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Frankfurt/Main, **1967**, 126
- (4) H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Frankfurt/Main, **1967**, 86.