

Hinweise zur Zusatzaufgabe „, Permanentes magnetisches Moment “

Zusatzaufgaben zu Versuch 316 :

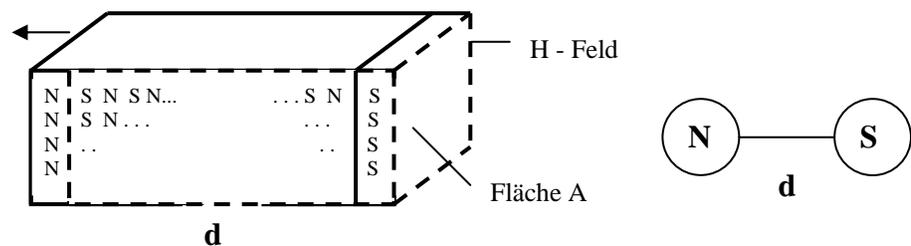
1. Berechnen Sie das magnetische Moment des Co^{2+} - Ions.
2. Welche Niveaus der Valenzelektronen sind beim Co^{2+} - Ion besetzt ?
3. Liegt ein High- oder Low-Spinkomplex in der wässrigen Lösung vor ?
4. Spielt das Bahnmoment der Valenzelektronen für das magnetische Moment des Co^{2+} - Ions eine Rolle ?

1. Berechnung des magnetischen Moments

Ein magnetisches Feld führt in einem (paramagnetischen) Probekörper zur Ausrichtung der vorhandenen Elementardipole. Dies hat eine Verstärkung der magnetischen Induktion B gemäß der Gleichung $B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H$ (in einem Material der relativen Permeabilität $\mu_r > 1$) gegenüber $B = \mu_0 \cdot H$ (im Vakuum) zur Folge. Ausdruck für die Verstärkung des B - Feldes ist die Polarisation J . Mit $\mu_r = \chi_m + 1$ (χ_m ...magnetische Suszeptibilität) folgt :

$$B = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H = \mu_0 \cdot H + \mu_0 \cdot \chi_m \cdot H = \mu_0 \cdot H + J \quad \text{mit} \quad J = \mu_0 \cdot \chi_m \cdot H \quad (1)$$

Die Polarisation kann als die *Flächendichte der magnetischen Polstärke* ($J = P / A$) oder als das je *Volumeneinheit induzierte magnetische Moment* ($J = M / V$) interpretiert werden. Beide Betrachtungen sind identisch, da das magnetische Moment M der Probe aus der Gesamtpolstärke P (Summe aller Elementardipole) mal dem Abstand d zwischen den resultierenden Polen berechnet wird (im einfachsten Fall eines stabförmigen Permanentmagneten ist d die Länge des Stabes) und das Produkt $A \cdot d$ das Volumen der Probe darstellt.



Man deutet im atomistischen Bild das gesamte magnetische Moment M als die Summe der Beiträge dM von N einzelnen Molekülen, d.h. aus $J = M / V$ folgt:

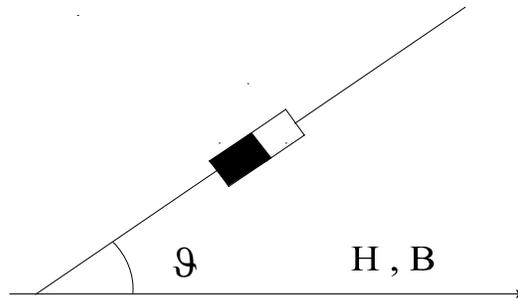
$$J = \frac{dM \cdot N}{V}$$

Dabei ist N/V die Moleküldichte. Für sie gilt $N/V = \rho \cdot N_A / M_{\text{mol}}$. Somit ergibt sich pro Molekül ein Anteil am Gesamtmoment von:

$$dM = \frac{\chi_m \cdot M_{\text{mol}} \cdot \mu_0}{\rho \cdot N_A} \cdot H \quad (2)$$

An dieser Stelle muß das Eigenmoment der Elementardipole mit betrachtet werden. Ohne äußeres Feld sind die Richtungen der Dipole im Probekörper infolge der Wärmebewegung statistisch verteilt. Im magnetischen Feld streben sie eine Vorzugsrichtung an. Für die Wahrscheinlichkeit einer Richtung gilt

$$w = \sim \exp \left[- \frac{W_{\text{pot}}}{kT} \right] \text{ mit } W_{\text{pot}} = m^* \cdot H \cdot (1 - \cos \vartheta)$$



$$\text{Damit erhält man nach /11/ für den Elementardipol: } dM = \frac{m^{*2} \cdot H}{3kT} \quad (3)$$

Es ist in unserem Fall zu beachten, daß bei den Molekülen paramagnetischer Substanzen das magnetische Moment durch Kreisströme hervorgerufen wird. Damit wirkt hier das B - Feld als Ursache für die Ausrichtung der Dipole:

$$W_{\text{pot}} = m \cdot B \cdot (1 - \cos \vartheta)$$

Mit $m^* = \mu_0 \cdot m$ folgt in diesem Fall aus Gl. 3

$$dM = \frac{m^2 \cdot \mu_0^2}{3kT} \cdot H \quad (4)$$

m^* ... magnetisches. Dipolmagnet (Coulombsches magnetisches Moment),
Einheit: Vsm

m ... elektromagnetisches Moment (Amperesches magnetisches Moment),
Einheit: Am^2

(Vgl. /7/, Bd. 2, Abschn. 4. 3. 4)

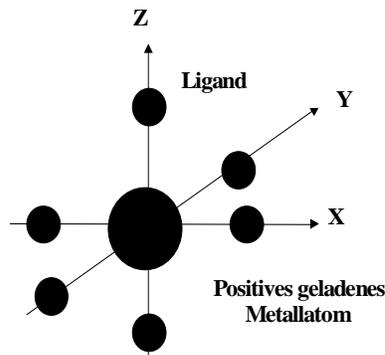
Aus Gl. 2 und Gl. 3 läßt sich der Zusammenhang zwischen der experimentell

bestimmbaren spezifischen Suszeptibilität einer Substanz und dem permanenten magnetischen Moment ihrer Moleküle ableiten (vgl. /7/, Bd. 2, Abschn.4.5.11):

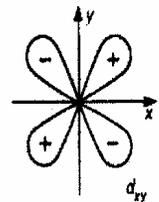
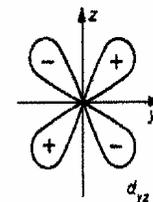
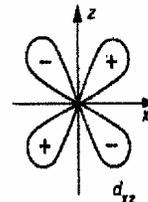
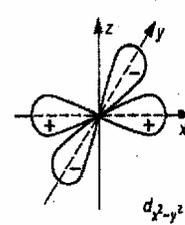
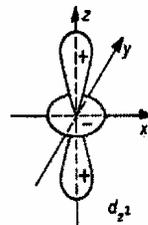
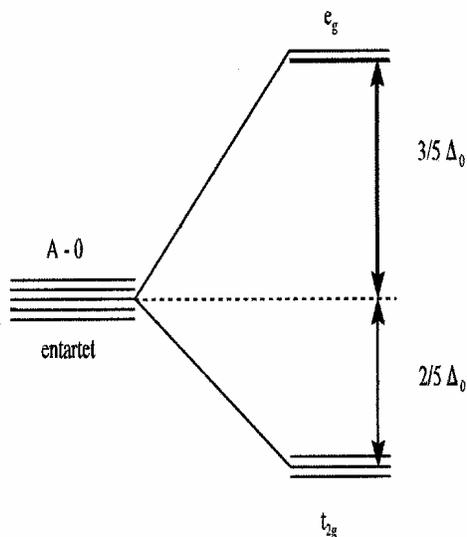
$$m = \sqrt{\frac{3kT \cdot M_{\text{mol}} \chi_m}{\mu_0 \cdot N_A \cdot \rho}} \quad (5)$$

M_{mol} ist hier die Molmasse des Kobaltchlorid. Geben Sie das magnetische Moment m auch, wie in der Atomphysik üblich, in Einheiten des Bohr'schen Magneton μ_B (siehe weiter unten) an.

2. Die Ligandenfeldtheorie

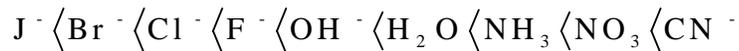


Die Ligandenfeldtheorie beschreibt die Elektronenstrukturen der Übergangsmetallkomplexe, insbesondere die der Komplexe mit d-Elektronen. Im freien Metallion Me^{m+} ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für alle fünf d-Orbitale gleich groß, d.h. die Niveaus sind entartet. Im Komplex spalten diese fünf d-Niveaus unter Einfluss eines oktaedrischen Feldes in zwei Niveaus auf.



Die unterschiedliche Beeinflussung der t_{2g} und e_g - Zustände erklärt sich dadurch, daß im oktaedrischen Feld die 3 t_{2g} - Funktionen stets zwischen den Ladungen und die beiden e_g - Orbitale in Richtung der Ladungen konzentriert sind. Infolge der Abstoßungskräfte sind t_{2g} - Zustände energetisch bevorzugt (räumliche Anordnung). Die Aufspaltung der d - Elektronen von Übergangsmetallen führt oftmals zu einer starken Absorption im sichtbaren Spektralbereich und erklärt somit die lebhaften Farben von Übergangskomplexverbindungen.

Die Größe der Aufspaltung der fünf d - Zustände im Ligandenfeld ist abhängig von der Art der Liganden, die das Zentralatom umgeben. Die spektrochemische Reihe



beschreibt die Reihenfolge der relativen Stärke der durch das Ligandenfeld entstandenen Aufhebung der Entartung des d-Niveaus. Die stärkste Aufspaltung erfolgt also durch Liganden wie Cyanid und schwächere Aufspaltungen durch Liganden wie H_2O .

Bei der Besetzung der d - Orbitale existieren zwei entgegengesetzte Bestrebungen:

1. Besetzung der energieärmeren t_{2g} - Zustände unter Überwindung der Paarungsenergie der Elektronen
2. Besetzung der Niveaus nach der Hund'schen Regel unter Überwindung der Aufspaltungsenergie der Elektronen.

Für Übergangselemente mit 4 - 7 d-Elektronen sind beide Möglichkeiten gegeben.

Es gilt:

- wenn $\Delta_0 > \text{Paarungsenergie } e^- \rightarrow \text{low-spin Komplex}$
- wenn $\Delta_0 < \text{Paarungsenergie } e^- \rightarrow \text{high-spin Komplex}$

3. Zusammenhang magnetisches Moment - Elektronenstruktur

Die magnetischen Eigenschaften der Metallionen der Komplexe werden durch den Bahndrehimpuls und die Summe der Elektronenspins bestimmt.

Befinden sich sehr starke Liganden im Komplex, so findet man durch die sehr große Aufspaltungsenergie gepaarte Elektronen in den t_{2g} - Zuständen oktaedrischer Komplexe und somit bei Abwesenheit ungepaarter Elektronen Diamagnetismus. Bei schwachen Liganden liegen die Verhältnisse umgekehrt; es werden alle d - Niveaus gemäß dem Pauli-Prinzip aufgefüllt und es bilden sich Komplexe mit Paramagnetismus.

Quantitativ errechnet sich die Größe des magnetischen Momentes bei reinem Spinmagnetismus nach:

$$m = \sqrt{4S(S+1)} \mu_B \quad (6)$$

Bei Berücksichtigung des Bahnmoments ohne Berücksichtigung der Spin-

Bahn-Kopplung (L - S - Kopplung) ergibt sich für m:

$$m = \sqrt{4 S (S + 1) + L (L + 1)} \mu_B \quad (7)$$

S... Gesamtspin der Elektronenhülle des Atoms

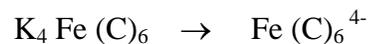
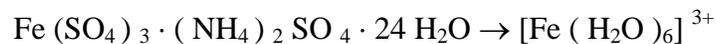
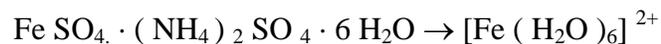
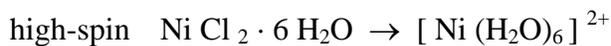
L... Gesamtdrehimpuls der Elektronenhülle des Atoms

μ_B ... Bohrsches Magneton $\mu_B = \frac{h \cdot e}{4\pi \cdot m_0} = 9.27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$

Gl. 6 ergibt somit das Minimum und Gl. 7 das Maximum für das magnetische Moment. Die Ursache der Zwischenwerte ist darin zu suchen, daß die elektrischen Felder der anderen Atome, Ionen und Moleküle, die das Metallion in seinen Verbindungen umgeben, die Bahnbewegung der Elektronen behindern und den Bahndrehimpuls völlig oder teilweise unterdrücken können.

4. Beispiele für die high - spin und low - spin - Komplexe

In der Lösung werden folgende Ionen gebildet :



Komplex	3 d	4 s	4 p
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow$	—	— — —
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow$	—	— — —
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$\uparrow\downarrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	—	— — —
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	—	— — —

Ion	Anzahl der d – Elektronen	Magnetisch anomale Komplexe (low - spin)		
		Zahl d. Ungepaarten Elektronen	Spin-Moment μ_B	experimentelle Momentwerte μ_B
Cr ²⁺	4	2	2,83	3,20 - 3,0
Mn ³⁺		2		3,18
Mn ²⁺	5	1	1,73	1,80 - 2,10
Fe ³⁺		1		2,00 - 2,50
Ni ²⁺	8	0	0	diamagnetisch
Fe ²⁺	6	0	0	diamagnetisch
Co ³⁺		0		1,80
Co ²⁺	7	1	1,73	1,80 – 2,00
Ni ³⁺		1		diamagnetisch

Übersicht über magnetische Momente von Komplexverbindungen mit Zentralionen der ersten Übergangsmetallreihe

Ion	Anzahl der d-Elektronen	Magnetisch normale Komplexe (High spin)				experimentelle Momentwerte
		Zahl der Ungepaarten Elektronen	Symbol	μ_S	μ_{S+L}	
Ti ³⁺	1	1		1,73	3,0	1,65 – 1,79
V ⁴⁺			² D			1,68 – 1,78
V ³⁺	2	2	³ F	2,83	4,47	2,75 – 2,85

V ²⁺	3	3		3,87		3,80 – 3,90
Cr ³⁺			⁴ F		5,2	3,70 – 3,90
Mn ³⁺						3,80 – 4,00
Cr ²⁺	4	4		4,9		4,75 – 4,90
Mn ³⁺						4,90 – 5,00
Mn ²⁺	5	5	⁶ S	5,92	5,92	5,65 – 6,10
Fe ³⁺						5,70 – 6,00
Fe ²⁺	6	4	⁵ D	4,90	5,48	5,10 – 5,70
Co ³⁺						4,30
Co ²⁺	7	3	⁴ F	3,87	5,20	4,30 – 5,20
Ni ³⁺						
Ni ²⁺	8	2	³ F	2,83	4,47	2,80 – 3,50
Cu ²⁺	9	1	² D	1,73	3	1,70 – 2,20

Literatur:

/7/ Grimsehl, Bd.2 und Bd.4 ,
 /11/ Recknagel, Elektrizität und Magnetismus