

Einführung in physikalisch-chemische Methoden im anorganisch-
chemischen Grundpraktikum

(Diplomstudiengang Chemie)

Ausgegeben seit Sommersemester 2007

Suszeptibilitätsmessungen mit der Magnetwaage
Mark I von Johnson-Matthey

Marek Petrik

Philipps-Universität

Fachbereich Chemie

AG Harbrecht

Marburg

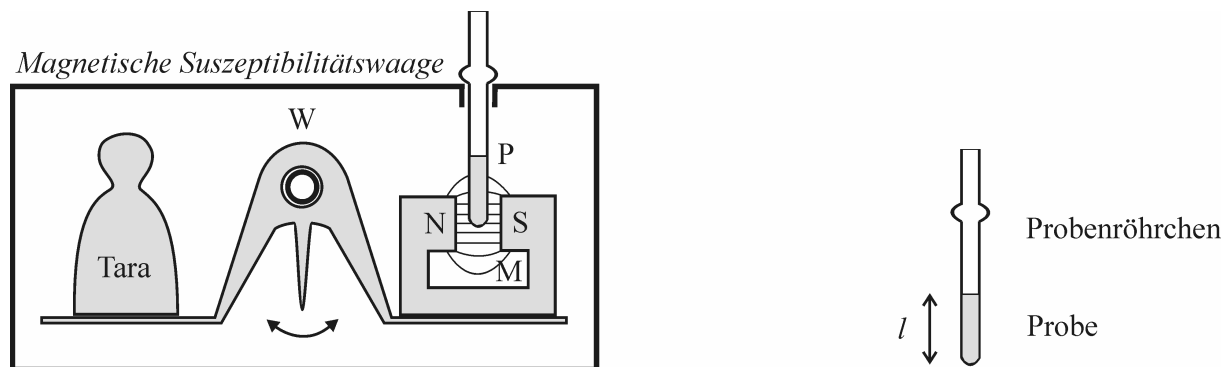
2007

Theorie

1. Suszeptibilitätsmessung nach Gouy-Rankine

Nach L. S. Gouy (1889) wird ein langer Probenzylinder an einer empfindlichen Waage aufgehängt. Der Probenzylinder ragt aus dem Magnetfeld M zwischen zwei Polschuhen N und S heraus. Da das Magnetfeld am Rand der Polschuhe inhomogen ist, werden paramagnetische Proben zwischen die Polschuhe hineingezogen, diamagnetische Proben werden herausgedrückt. Die resultierende Kraft K verursacht eine scheinbare Gewichtsänderung, welche mittels der Waage festgestellt werden kann.

A. O. Rankine (1934) hat die umgekehrte Anordnung vorgeschlagen. Der Magnet mit den Polschuhen N und S ist nun an dem Waagebalken W angebracht, die Probe P steht fest. Diese Anordnung wird im Praktikum in der magnetischen Suszeptibilitätswaage benutzt.



Die Kraft K hängt von der Volumensuszeptibilität χ_v der Probe wie folgt ab (vgl. Literatur):

$$K = \frac{1}{2} \cdot A \cdot \mu_o \cdot H^2 \cdot \chi_v$$

Hier ist A der Querschnitt des Probenzylinders und H die magnetische Feldstärke. Die Volumensuszeptibilität χ_v kann bei Kenntnis der Dichte ρ durch die Grammsuszeptibilität χ_G ersetzt werden (vgl. weiter unten):

$$K = \frac{1}{2} \cdot A \cdot \mu_o \cdot H^2 \cdot \rho \cdot \chi_G$$

Die Dichte ρ berechnet man aus der Probenhöhe l (Füllhöhe der Substanz im Probenröhrchen), dem Querschnitt A und der Masse m :

$$\rho = \frac{m}{A \cdot l}$$

Somit ergibt sich für die Kraft K :

$$K = \frac{m}{2 \cdot l} \cdot \mu_o \cdot H^2 \cdot \chi_G$$

Für die Grammsuszeptibilität χ_G folgt hieraus:

$$\chi_G = C \cdot \frac{l \cdot K}{m} \quad \text{mit} \quad C = \frac{2}{\mu_0 \cdot H^2}$$

Da das Probenröhrchen selbst ebenfalls eine (negative) Suszeptibilität aufweist, muss die daraus resultierende Kraft K_O zuerst gemessen und nachher subtrahiert werden, d.h.:

$$\chi_G = C \cdot \frac{l}{m} \cdot (K - K_O)$$

Die Gerätekonstante C kann mit Hilfe einer Standardsubstanz ermittelt werden.

2. Das Curie-Gesetz

Paramagnetische Stoffe erfahren in einem Magnetfeldgradienten eine Kraft in Richtung höherer Feldstärke, diamagnetische Stoffe hingegen in Richtung niedrigerer Feldstärke. Die Volumensuszeptibilität χ_V eines Stoffes gibt an, ob die magnetische Kraftflussdichte B (bei gegebener Feldstärke H) in dem Stoff grösser, gleich oder kleiner als im Vakuum ist. Anschaulich heisst das, dass die Feldlinien dichter ($\chi_V > 0$), gleich dicht ($\chi_V = 0$) oder weniger dicht ($\chi_V < 0$) gebündelt sind als im Vakuum. Es gilt:

$$B = H \cdot \mu_0 \cdot (1 + \chi_V)$$

Hierbei ist μ_0 die Induktionskonstante (Vakuumpermeabilität). Die Summe $1 + \chi_V$ bezeichnet man als relative Permeabilität - d.h. Durchlässigkeit für magnetische Feldlinien - des Stoffes und kürzt sie häufig mit μ ab:

$$\mu = 1 + \chi_V$$

Nach P. Curie (Ehemann von M. Curie) ist bei genügend hoher Temperatur (oft schon unterhalb Raumtemperatur) für viele paramagnetische Stoffe die Suszeptibilität χ_V umgekehrt proportional zu der absoluten Temperatur T (Curie-Gesetz von 1895). Es gilt:

$$\chi_V = \frac{N_V \cdot p^2 \cdot \mu_0}{3 \cdot k_B \cdot T}$$

Hier ist N_V die Anzahl magnetischer Momente pro Volumeneinheit, p der Betrag des einzelnen Momentes und k_B die Boltzmann-Konstante.

Man kann die Suszeptibilität auch auf das Gewicht anstatt auf das Volumen beziehen und spricht dann von der Grammsuszeptibilität χ_G (eigentlich Kilogramm-Suszeptibilität in SI-Einheiten). Die Umrechnung erfolgt mit Hilfe der Dichte ρ des Stoffes:

$$\chi_G = \frac{\chi_V}{\rho}$$

Am günstigsten ist es manchmal, die Suszeptibilität auf die Stoffmenge von einem Mol zu beziehen. Die molare Suszeptibilität χ_M kann aus der Grammsuszeptibilität χ_G berechnet werden:

$$\chi_M = \chi_G \cdot M$$

Hier ist M die Molmasse des betreffenden Stoffes. χ_M kann nach den letzten zwei Gleichungen direkt aus χ_V berechnet werden:

$$\chi_M = \frac{M}{\rho} \cdot \chi_V$$

und somit auch aus dem Curie-Gesetz:

$$\chi_M = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{N_V \cdot p^2 \cdot \mu_O}{3 \cdot k_B \cdot T}$$

Weiterhin kann N_V , die Anzahl der magnetischen Momente pro Volumeneinheit, in die Anzahl pro Gewichtseinheit N_G umgerechnet werden:

$$N_G = \frac{N_V}{\rho}$$

Das Curie-Gesetz lautet danach:

$$\chi_M = \frac{M \cdot N_G \cdot p^2 \cdot \mu_O}{3 \cdot k_B \cdot T}$$

Schließlich ist das Produkt aus M und N_G gleich der Loschmidt-Konstanten (Avogadro-Zahl) N_L , so dass wir für das Curie-Gesetz erhalten:

$$\chi_M = \frac{N_L \cdot p^2 \cdot \mu_O}{3 \cdot k_B \cdot T} \quad \text{oder umgeformt:} \quad p = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{N_L \cdot \mu_O} \cdot \chi_M}$$

p bezeichnet man häufig als das experimentelle magnetische Moment μ_{EXP} . Zusammen mit der weiter oben gegebenen Beziehung zwischen χ_M und χ_G ergibt sich hieraus:

$$p = \mu_{EXP} = \sqrt{\frac{3 \cdot k_B \cdot T}{N_L \cdot \mu_O} \cdot M \cdot \chi_G}$$

Als Einheit des magnetischen Momentes benutzt man meistens das Bohr-Magneton μ_B und gibt als Ergebnis des Experimentes die Zahl n_{EXP} der Bohr-Magnetonen pro Formeleinheit an:

$$n_{EXP} = \frac{\mu_{EXP}}{\mu_B}$$

3. Konstanten

Bohr-Magneton

$$\mu_B = 9,27408 \cdot 10^{-24} \text{ JT}^{-1} (= \text{Am}^2)$$

Boltzmann-Konstante

$$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Loschmidt- (Avogadro-) Zahl

$$N_L = 6,0221 \cdot 10^{+23} \text{ mol}^{-1}$$

Induktionskonstante (Vakuumpermeabilität)

$$\mu_0 = 1/(\epsilon_0 c^2) = 1,2566 \cdot 10^{-6} \text{ VsA}^{-1}\text{m}^{-1}$$

Influenzkonstante

$$\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ AsV}^{-1}\text{m}^{-1}$$

Lichtgeschwindigkeit

$$c = 299\,792\,458 \text{ ms}^{-1}$$

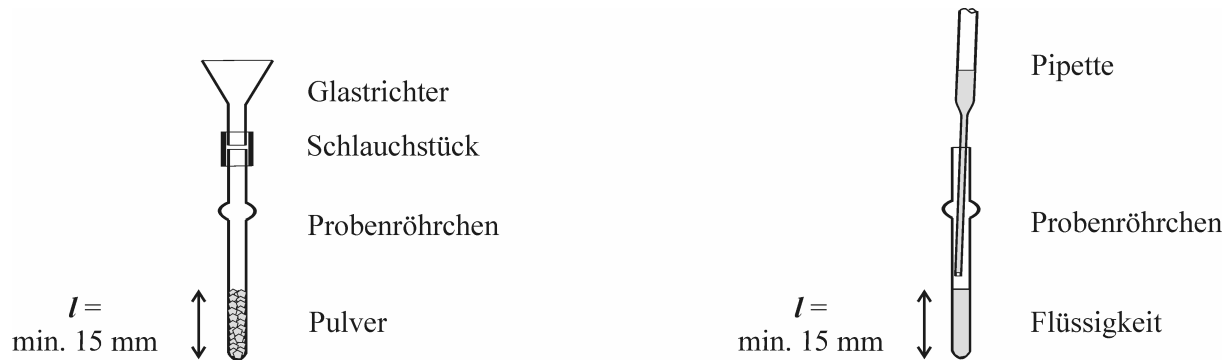
4. Literatur

A. Weiss, H. Witte, Magnetochemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 17 ff., 133 ff.

H. Vogel, Gerthsen-Vogel Physik, 17. Aufl., Springer-Verlag, 1993, S. 360 ff.

Suszeptibilitätswaage Mark I (Johnson-Matthey) – Schritt für Schritt

1. Einschalten (RANGE-Schalterstellung **X 0.1**).
2. Mindestens 10 Minuten equilibrieren lassen (thermisches Gleichgewicht).
3. Mittels **ZERO**-Knopf die Anzeige auf Null stellen und dann leeres, sauberes, trockenes Probenröhrchen messen (= Kraft K_0).
4. Das Probenröhrchen auf einer Analysenwaage wiegen (= Masse m_0).
5. Probe in das Probenröhrchen einfüllen (mindestens 15 mm hoch). **Flüssigkeiten** mittels lang ausgezogener Glaspipette (Vorsicht, Pipettenspitze im Probenröhrchen nicht abbrechen). **Feststoffe** mittels Mikrotrichter unter Klopfen, um eine gleichmäßige Packungsdichte zu gewährleisten. **Nicht neben der Waage mit Chemikalien hantieren, sondern nur am eigenen Laborarbeitsplatz!**



6. Füllhöhe der Probe mit einer Millimeter-Skala messen (= Länge l).
7. Das gefüllte Probenröhrchen auf der Analysenwaage wiegen (= Masse m_v).
8. Mittels **ZERO**-Knopf die Anzeige auf Null stellen und dann Probenröhrchen mit der Probe messen (= Kraft K).
9. Probenröhrchen (und Mikrotrichter, falls benutzt) vollständig entleeren und **mindestens drei Mal** mit dest. Wasser ausspülen (mittels lang ausgezogener Glaspipette füllen und vollständig entleeren, das ganze mindestens drei Mal).
10. Die Grammsuszeptibilität χ_G nach folgender Gleichung berechnen (l in Metern und $m_v - m_0$ in Kilogramm einsetzen, $K - K_0$ bleibt dimensionslos):

$$\chi_G = C \cdot \frac{l}{m_v - m_0} \cdot (K - K_0) \quad \text{mit} \quad C = 1,71 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$$

11. Falls die Waage neu kalibriert werden soll, Schritte **1.** bis **9.** mit einer Substanz von bekanntem χ_G durchführen und C durch Einsetzen in obige Gleichung bestimmen.