

Magnetische Momente (Gouysche Waage)

Ziel des Versuches

Der Versuch dient dem Kennenlernen der Grundbegriffe des magnetischen Feldes (Feldstärke, magnetische Induktion, Suszeptibilität, magnetisches Moment, Dia- und Paramagnetismus). Aus Messungen der Suszeptibilität von Salzlösungen mit Kationen der 1. Übergangsreihe sollen die magnetischen Momente der Ionen bestimmt und mit den aus der Elektronenkonfiguration berechneten Werte verglichen werden (Anwendung der Hund'schen Regeln).

Theoretische Grundlagen

1. Magnetische Grundgrößen

Das magnetische Feld wird durch zwei Feldvektoren beschrieben, die magnetische Feldstärke \mathbf{H} (SI-Einheit A/m) und die magnetische Induktion \mathbf{B} (Einheit Vs/m²). Die Feldstärke \mathbf{H} ist vom umgebenden Medium unabhängig, ihre Ursache ist der elektrische Strom. Die Induktion (oder "magnetische Flussdichte") \mathbf{B} wird vom umgebenden Medium beeinflusst. Im materiefreien Raum (und in guter Näherung in Luft) besteht zwischen beiden Größen der Zusammenhang

$$B = \mu_0 \cdot H \quad \text{mit } \mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs/Am.} \quad (1)$$

Im materieerfüllten Raum werden durch das Magnetfeld magnetische Dipole induziert (Diamagnetismus) oder vorhandene, aber wegen der Wärmebewegung statistisch orientierte permanente Dipole des Mediums parallel zum Feld ausgerichtet (Paramagnetismus). Das resultierende magnetische Moment pro Volumeneinheit ist die Magnetisierung \mathbf{M} (da das magnetische Dipolmoment die SI-Einheit A·m² hat, ist die SI-Einheit der Magnetisierung A·m²/m³ = A/m). Die Magnetisierung liefert einen zusätzlichen Beitrag zur magnetischen Induktion:

$$B = \mu_0 \cdot H + \mu_0 \cdot M \quad (2)$$

Im Fall des Dia- und Paramagnetismus ist die Magnetisierung proportional zur Feldstärke:

$$M = \kappa \cdot H \quad (3)$$

wobei der einheitslose Proportionalitätsfaktor κ ("Suszeptibilität") nicht von der Feldstärke abhängt (diese Aussage gilt nicht für Ferromagnetika!). Die magnetische Induktion wird somit

$$B = \mu_0 \cdot (1 + \kappa) \cdot H = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot H \quad (\mu_r \text{ ist die relative "Permeabilität"}) \quad (4)$$

Die Suszeptibilität ist proportional zur Zahl der magnetischen Moleküle/Volumeneinheit. Eine stofftypische Größe wird erhalten, wenn κ durch die Konzentration dividiert wird. Zwei neue Größen werden eingeführt:

die *spezifische* Suszeptibilität χ , wenn κ durch die Dichte ρ dividiert wird:

$$\chi = \kappa / \rho \quad (\text{SI-Einheit m}^3/\text{kg}), \quad (5)$$

die *molare* Suszeptibilität X , wenn χ mit der Molmasse M multipliziert wird:

$$X = \chi \cdot M = \kappa \cdot M / \rho \quad (\text{SI-Einheit m}^3/\text{mol}). \quad (6)$$

Je nach Größe und Vorzeichen der Suszeptibilität κ unterscheiden sich verschiedene Stoffklassen bezüglich ihres Verhaltens in inhomogenen Magnetfeldern in charakteristischer Weise.

Bei **diamagnetischen** Stoffen ist $\kappa < 0$ (Größenordnung -10^{-5} bei kondensierten Stoffen). Das in der Elektronenhülle der Atome/Moleküle induzierte magnetische Moment ist dem Magnetfeld H entgegengerichtet; diamagnetische Stoffe werden aus dem Magnetfeld hinausgedrückt. Der Diamagnetismus ist eine allgemeine Eigenschaft aller Stoffe, er wird bei para- und ferromagnetischen Stoffen lediglich durch andere Erscheinungen überdeckt. Die spezifische diamagnetische Suszeptibilität χ_{dia} ist eine temperaturunabhängige Stoffkonstante.

Bei **paramagnetischen** Stoffen ist $\kappa > 0$ (Größenordnung $+10^{-4}$ bei kondensierten Stoffen). Das induzierte magnetische Moment entsteht durch Einstellung vorhandener (permanenter) Dipole parallel zum Magnetfeld, es hat somit die Richtung des Magnetfeldes. Paramagnetische Stoffe werden in das Magnetfeld hineingezogen.

Für die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Suszeptibilität χ gilt in einfachen Fällen das Curiesche Gesetz (siehe auch Gl.(11)):

$$\chi = \text{const} / T \quad . \quad (7)$$

Bei Mischungen oder Lösungen sowie bei reinen Stoffen, die verschiedene Teilchenarten enthalten (z.B Ionenkristalle), setzt sich die spezifische Suszeptibilität χ additiv aus den Suszeptibilitäten χ_i der Teilchenarten zusammen:

$$\chi = \sum w_i \chi_i \quad , \quad \text{wobei } w_i \text{ die Massenbrüche der Komponenten } i \text{ sind.} \quad (8)$$

Eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Anwendung der Gl.(8) besteht darin, dass nur die spezifischen Suszeptibilitäten von Lösungen direkt messbar sind, nicht aber die einzelner Ionenarten. In der Regel sind folgende Annahmen zulässig:

- die spezifische Suszeptibilität des Wassers ist in einer Lösung dieselbe wie in reinem Wasser;
- die spezifische Suszeptibilität einer diamagnetischen Ionenart kann gegenüber der einer paramagnetischen vernachlässigt werden.

Unter diesen Voraussetzungen erhält man aus Gl.(8) für Lösungen, die eine paramagnetische Kationenart K neben einer diamagnetischen Anionenart enthalten:

$$\chi = w_K \chi_K + w_{H_2O} \chi_{H_2O} \quad . \quad (9)$$

Die spezifische Suszeptibilität der Kationen wird somit

$$\chi_K = \frac{\chi - w_{H_2O} \cdot \chi_{H_2O}}{w_K} \quad . \quad (10)$$

Die molare Suszeptibilität $X_K = \chi_K \cdot M_K$ (M_K = Molmasse der Kationen) hängt mit dem permanenten magnetischen Moment m_p der Kationen wie folgt zusammen:

$$X_K = \frac{N_A \cdot \mu_0 \cdot m_p^2}{3k \cdot T} \quad (N_A = \text{Avogadrokonstante, } k = \text{Boltzmannkonstante}). \quad (11)$$

(Diese Gleichung kann man sich folgendermaßen plausibel machen: bei der Parallelstellung eines permanenten Dipols (Dipolmoment m_p) im Magnetfeld H wird die Dipolenergie $\Delta E = \mu_0 m_p H$ frei. Die Wärmebewegung (thermische Energie kT) stört die Ausrichtung der Dipole. Der Quotient Dipolenergie/thermische Energie bestimmt, welcher Anteil einer gegebenen Zahl von Dipolen im Mittel parallel zum Magnetfeld orientiert ist. Das Gesamtdipolmoment/Mol (das ist die molare Magnetisierung M) ist das Produkt aus Dipolmoment m_p und der Zahl der ausgerichteten Dipole:

$$M = \frac{N_A \cdot \mu_0 \cdot m_p \cdot H}{k \cdot T} \cdot m_p \quad .$$

Der Vorfaktor von H ist nach Gl. (3) die (in diesem Falle molare) Suszeptibilität, sie stimmt bis auf einen Faktor $1/3$ mit der aus der Boltzmann-Statistik folgenden exakten Formel Gl. (11) überein).

2. Atomistische Beschreibung der magnetischen Momente

Im Gegensatz zu den elektrischen Ladungen gibt es in der Natur keine magnetischen Ladungen. Die magnetischen Erscheinungen werden von den elementaren magnetischen Dipolen verursacht. Ein magnetischer Dipol entsteht, wenn eine elektrische Ladung (z.B. ein Elektron) eine geschlossene Bahn durchläuft. Das von diesem "Kreisstrom" erzeugte magnetische Feld entspricht dem Feld eines kurzen Stabmagneten (d.h. eines magnetischen Dipols mit einem Nord- und einem Südpol). Das Dipolmoment m_p ist das Produkt aus Strom und der vom Strom umschlossenen Fläche (SI-Einheit $A \cdot m^2$). Da eine Kreisbewegung der Elektronen in Atomen oder Molekülen einem Drehimpuls entspricht, ist das magnetische Moment immer dem Drehimpuls proportional. Zum Gesamtdrehimpuls eines Atoms tragen der Bahndrehimpuls und der Eigendrehimpuls (Spin) aller Elektronen bei.

Im Fall der Russell-Saunders-Kopplung setzen sich die Bahndrehimpulse aller Elektronen zu einem resultierenden Gesamtbahndrehimpuls zusammen (Quantenzahl $L = \sum m_l$; m_l sind die zur Bahndrehimpulsquantenzahl l eines Elektrons gehörenden "magnetischen Quantenzahlen"), die Eigendrehimpulse zu einem Gesamtspin (Quantenzahl $S = \sum m_s$). Beide koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls (Quantenzahl J), dessen Erwartungswert $\hbar \sqrt{J \cdot (J + 1)}$ ist. Der Betrag des magnetischen Momentes eines Atoms mit der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J wird dann:

$$m_p = g_J \cdot \mu_B \cdot \sqrt{J \cdot (J + 1)} \quad . \quad (12)$$

μ_B ist das Bohrsche Magneton ($\mu_B = e \cdot \hbar / 2 \cdot m_e = 9.2741 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$; g_J ist der "Landé-Faktor":

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad . \quad (13)$$

Der Landé-Faktor hat im Falle des reinen Spinmagnetismus ($L=0$, $J=S$) den Wert 2, bei reinem Bahnmagnetismus ($S=0$, $J=L$) dagegen den Wert 1. Bei gleichem Drehimpuls ist das vom Spin verursachte magnetische Moment also doppelt so groß wie das vom Bahndrehimpuls herrührende. Klassisch ist das nicht verständlich. Das Ergebnis spiegelt nur wieder, dass die magnetischen Eigenschaften nur quantentheoretisch und nicht klassisch beschreibbar sind.

Die Größen L, S und J im Grundzustand eines Atoms (oder Ions) werden mit Hilfe der Hund'schen Regeln ermittelt (Friedrich Hund, Rektor der Universität Jena 1947-1949):

1. Der Gesamtspin S besitzt den maximalen Wert, der durch das Pauli-Prinzip zugelassen wird.
2. Der Bahndrehimpuls L hat den Maximalwert, der mit dem obigen Wert von S verträglich ist.
3. Der Gesamtdrehimpuls ist gleich $|L-S|$, wenn die Schale weniger als halbvoll ist und gleich $L+S$, wenn sie mehr als halbvoll ist. Ist die Schale halbgefüllt, ergibt die erste Regel $L=0$, also $J=S$.

Wenn L und S beide gleich Null sind, ist auch $J=0$. Damit wird nach Gl.(12) auch das magnetische Moment $m_p=0$. Solche Atome und Atomionen sind diamagnetisch. Diamagnetismus tritt immer dann auf, wenn nur vollbesetzte Schalen vorhanden sind.

Dass in diesem Falle überhaupt ein magnetisches Moment auftritt, hängt damit zusammen, dass beim Einbringen der Substanz in ein Magnetfeld ein zusätzlicher Strom der Elektronen um den Kern induziert wird ("Larmor-Präzession"). Das durch diesen Strom verursachte magnetische Moment (induzierter Strom mal vom Strom umschlossene Fläche $\pi \langle r^2 \rangle$) ist dem äußeren Feld entgegengerichtet (Lenz'sche Regel), so dass die Substanz aus dem Magnetfeld herausgedrängt wird. Die molare diamagnetische Suszeptibilität ergibt sich zu:

$$\chi_{dia} = -\frac{\mu_0 \cdot N_A \cdot Ze^2}{6m_e} \cdot \langle r^2 \rangle \quad (m_e = \text{Elektronenmasse}). \quad (14)$$

Die diamagnetische Suszeptibilität nimmt also mit der Anzahl Z der Elektronen und der mittleren Ausdehnung der Atom- bzw. Molekülorbitale zu (mittlerer Radius $\sqrt{\langle r^2 \rangle}$).

Wenn Atomionen (insbesondere der 1. und 2. Übergangsreihe) in Lösung oder im Kristallgitter starken Wechselwirkungen mit Teilchen ihrer Umgebung unterliegen, ist die Berechnung des resultierenden magnetischen Momentes erheblich schwieriger. In starken elektrostatischen "Ligandenfeldern" sind die Orientierungen der p- und d-Orbitale weitgehend festgelegt, so dass sich die magnetischen Bahnmomente nicht oder nur teilweise vom Magnetfeld ausrichten lassen. Das beobachtete magnetische Moment enthält in diesen Fällen praktisch nur den Spinanteil (in Gl.(12) wird $J=S$ und $g=2$):

$$m_p = 2 \cdot \mu_B \cdot \sqrt{S(S+1)} \quad (15)$$

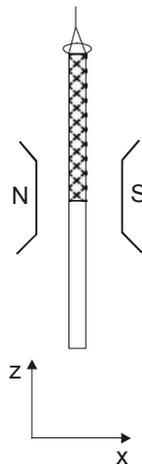
Man sagt, der "Bahndrehimpuls ist ausgelöscht". Da nach der 1. Hund'schen Regel der Spin mit der Zahl Z der ungepaarten Elektronen zusammenhängt ($S = Z/2$), wird

$$m_p = \mu_B \cdot \sqrt{Z(Z+2)} \quad (16)$$

Bei den Ionen der Seltenen Erden findet man dagegen recht genau die durch Gl.(12) gegebenen magnetischen Momente. Die ungepaarten 4f-Elektronen sind durch die äußeren 5s- und 5p-Elektronen so vollständig abgeschirmt, dass das elektrostatische Feld der Liganden nicht zu einer räumlichen Fixierung der f-Orbitale und einer Auslöschung des Bahndrehimpulses führt. Damit gilt Gl.(12).

Durchführung

Die Suszeptibilität wird im Versuch mit der Gouyschen Waage gemessen. Dabei wird eine Probelösung bekannter Konzentration in ein langes Glasrohr gefüllt und so in den Polspalt eines Elektromagneten gehängt, dass sich ein Teil der Probe im praktisch feldfreien Raum außerhalb des homogenen Magnetfeldes befindet. Wird das Magnetfeld eingeschaltet, werden paramagnetische Proben in den Bereich des maximalen Feldes hineingezogen. Die dabei auftretende Zugkraft wird mit einer empfindlichen Analysenwaage gemessen.



Die Kraft, die auf einen magnetischen Dipol wirkt, ist proportional zum Feldgradienten dH_x/dz (Änderung der Feldstärke pro Längeneinheit in der zum Magnetfeld senkrechten Richtung z). Da das Gesamtdipolmoment pro Volumeneinheit der Probe gleich der Magnetisierung \mathbf{M} ist, wird die Kraft pro Volumeneinheit:

$$f_z = \mu_0 \cdot |\mathbf{M}| \cdot \frac{dH_x}{dz} = \mu_0 \cdot \kappa \cdot H_x \cdot \frac{dH_x}{dz} \quad (17)$$

Bei einem in z -Richtung ausgedehnten Rohr mit der Querschnittsfläche A trägt jedes Volumenelement $dV = A dz$ mit dem Anteil

$$dF_z = \mu_0 \cdot \kappa \cdot H_x \cdot \frac{dH_x}{dz} \cdot A dz \quad (18)$$

zur gesamten Kraft bei. Integration über die Gesamtlänge der Probe liefert

$$F_x = \mu_0 \cdot \kappa \cdot A \cdot \frac{1}{2} \cdot \int_z^0 \frac{d(H_x^2)}{dz} \cdot dz = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \cdot \kappa \cdot A \cdot (H_2^2 - H_1^2) \quad (19)$$

wobei H_2 die Feldstärke in Polschuhmitte und H_1 am oberen Probenende ist. Beim Einschalten des Magnetfeldes zeigt die Analysenwaage eine Massenzunahme Δm an, die der Gewichtskraft $F_g = \Delta m \cdot g$ entspricht. Gleichsetzung von magnetischer und Gewichtskraft ergibt

$$g \cdot \Delta m = \frac{1}{2} \cdot \kappa \cdot \mu_0 \cdot A \cdot (H_2^2 - H_1^2) \quad (20)$$

Die spezifische Suszeptibilität $\chi = \kappa/\rho$ wird damit

$$\chi = \frac{2g \cdot \Delta m}{\mu_0 \cdot A \cdot \rho \cdot (H_2^2 - H_1^2)} \quad \text{bzw.} \quad \chi = \frac{2\mu_0 \cdot g \cdot \Delta m}{A \cdot \rho (B_2^2 - B_1^2)} \quad (21)$$

Der mittlere Rohrquerschnitt wird aus dem Volumen v der Lösung und Füllhöhe h berechnet

$$(A = \frac{v}{h}).$$

Mit $\rho \cdot v = m$ (Masse der Lösung) und $H = \frac{1}{\mu_0} \cdot B$ ergibt sich:

$$\chi = \frac{2\mu_0 \cdot g \cdot h \cdot \Delta m}{m \cdot (B_2^2 - B_1^2)} \quad (22)$$

Das Experiment wird im allgemeinen so durchgeführt, dass $B_1^2 \ll B_2^2$ ist. Darum ist:

$$\chi = \frac{2\mu_0 \cdot g \cdot h \cdot \Delta m}{m \cdot B_2^2}. \quad (22a)$$

Die Gültigkeit dieser Näherung ist durch Feldmessungen zu prüfen. Dazu wird mit einem Fluxmeter (Induktionsspule mit Kriechgalvanometer) die magnetische Induktion B_2 in der Polschuhmitte und B_1 am oberen Probenende gemessen.

Einzelheiten zur Magnetfeldeinstellung sind der Arbeitsplatzanweisung zu entnehmen.

Die Dichten der zu messenden Lösungen werden durch Wägung ermittelt:

3.00 ml Lösung werden mit einer Eppendorf-Pipette in das Proberohr gefüllt und gewogen. Die Genauigkeit der Pipette ist durch eine Messung der Dichte von Wasser zu überprüfen. Gegebenenfalls ist aus der bekannten Dichte des Wassers bei Raumtemperatur und dem Messwert eine Volumenkorrektur für die Pipette abzuleiten.

Der effektive Rohrquerschnitt A ergibt sich aus dem Probevolumen und der Höhe Δh der Flüssigkeitssäule zu $A = V / \Delta h$ (Δh mit einem Stahlmaßstab bei jeder neuen Lösung messen, aus allen Messungen Mittelwert und Streuung bilden).

Die Erdbeschleunigung hat in Jena den Wert $g = 9.81123 \text{ ms}^{-2}$.

Aufgaben

- 1.) Blindversuch: Masse des leeren Rohres ohne und mit Magnetfeld. Eventuelle Massendifferenz als Korrektur bei allen anderen Messungen berücksichtigen.
- 2.) Messung von je 3 ml destillierten Wassers sowie von vier vom Assistenten ausgegebenen Lösungen paramagnetischer Salze. Die Füllhöhe h und die Masse m der Lösung (ohne Magnetfeld) ist zu messen.
- 3.) Messung der Massendifferenz mit und ohne Magnetfeld je 2 mal. Bei größeren Abweichungen ($> 1 \text{ mg}$) sind weitere Kontrollmessungen erforderlich. Mittelwert bilden.
- 4.) Messung von B_2 und B_1 mit dem Fluxmeter, Überprüfung der Näherung $B_2^2 \gg B_1^2$, gegebenenfalls vollständige Gleichung (22) zur Auswertung heranziehen.
- 5.) Die spezifischen Suszeptibilitäten χ des Wassers und der vier paramagnetischen Lösungen sind zu bestimmen.
- 6.) Die spezifischen Suszeptibilitäten χ_k (Gl.(10)) und die Molsuszeptibilitäten X_k der vier Kationen sind zu berechnen.

- 7.) Für jedes Kation sind das permanente magnetische Moment m_p und der Quotient m_p / μ_B ("Zahl der Magnetonen") zu berechnen (Gl.(11)). (T = Raumtemperatur, messen!).
- 8.) Für jedes gemessene Kation ist die Zahl Z der ungepaarten Elektronen unter der Voraussetzung vollständiger Auslöschung des Bahndrehimpulses zu berechnen ("spin-only-value"). Zum Vergleich sind die aus der Elektronenkonfiguration erhältlichen theoretischen Werte von Z anzugeben. Bei welchen Ionen deuten sich Anteile des Bahnmagnetismus an?
- 9.) Für den Grundzustand jedes Kations sind nach den Hundschen Regeln L, S und J, das Termsymbol sowie das magnetische Moment m_p / μ_B zu berechnen, das bei Abwesenheit eines starken Ligandenfeldes auftreten würde Gl.(12). (Freie Ionen in der Gasphase haben dieses magnetische Moment).

Bei welchen der gemessenen Verbindungen stimmen die so berechneten magnetischen Momente mit den Messungen näherungsweise überein? Begründung!

Hinweise

Auf den Flaschen mit den zu verwendenden Lösungen ist jeweils die Molalität m_k der Kationen (K) angegeben. Daraus ergibt sich die Molalität m_{fu} der Formeleinheiten des wasserfreien Salzes (K_kA_a): $m_{fu} = m_k/k$.

Für die Massenbrüche des Wassers und der Kationen gelten die Gleichungen

$$w_{H_2O} = \frac{1}{1 + m_{fu} \cdot M_{fu}}, \quad w_k = \frac{m_k \cdot M_k}{1 + m_{fu} \cdot M_{fu}} = m_k \cdot M_k \cdot w_{H_2O}.$$

(M_k , M_{fu} : Molmasse von K bzw. K_kA_a).

Nach der Messung ist das Rohr in die Abfallflasche zu entleeren, mit Wasser mehrfach zu spülen und vor der nächsten Messung sorgfältig zu trocknen (mit Watte umwickelte Bürste verwenden, Watte mehrfach erneuern).

Für jede Lösung ist die zugehörige Pipettenspitze zu verwenden, Vertauschen vermeiden!

Beim Betrieb der Magnete ist zu beachten, dass der Strom beim Abschalten des Magnetfeldes **langsam** von seinem Maximalwert (≈ 5 A) auf Null heruntergeregelt wird. Magnetfeld niemals schlagartig abschalten!

Anzugebende Werte

- 1.) Δm des leeren Rohres;
- 2.) m , Δm , χ von H_2O und vier paramagnetischen Lösungen;
- 3.) m_p , m_p/μ_B , Z, Z(theoretisch);
- 4.) L, S, J, g_J und Termsymbole für die vier Kationen, m_p / μ_B aus Gl.(12), Vergleich mit der Messung.

Literatur

Eine umfassende Zahlenwertsammlung (paramagnetische und diamagnetische Suszeptibilitäten, magnetische Momente der Ionen in Lösungen und Festkörpern) findet man in:

Landolt-Börnstein, Neue Serie, Vol. II/2.

Die in dieser Sammlung in "elektromagnetischen cgs-Einheiten" angegebenen spezifischen oder molaren Suszeptibilitäten sind mit dem Faktor $4\pi \cdot 10^{-6}$ zu multiplizieren, um die SI-Einheit der

Suszeptibilität (m^3/kg bzw. m^3/mol) zu erhalten.