

Magnetne lastnosti

Magnetne lastnosti

Elektroni imajo spin, ki ustvarja magnetno polje.

Elektroni v atomu ali ionu so lahko v parih. Parni elektroni dajo majhen magnetni moment, snovi so diamagnetne.

Takšna razporeditev je značilna za veliko večino elementov glavnih skupin in njihovih spojin, izjeme so na primer radikali in spojine z lihim številom elektronov (NO, NO₂, ClO₂).

V spojinah prehodnih elementov imajo kovinski atomi enega ali več nesparjenih elektronov, ki dajejo močno magnetno polje, snovi pa so paramagnetne.

Para- in diamagnetni kompleks Co³⁺

Iz magnetnih lastnosti prehodnih elementov lahko določimo oksidacijsko število in razporeditve elektronov v *d* orbitalah.

Co(III) [Ar] 3d⁶

Co(II) [Ar] 3d⁷

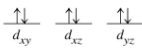
močno polje ligandov



šibko polje ligandov



visokospinski kompleks
[CoF₆]³⁻
 $\Delta < P$



nizkospinski kompleks
[Co(NH₃)₆]³⁺
 $\Delta > P$

Para- in feromagnetna snov

ni magnetnega polja

v magnetnem polju



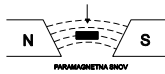
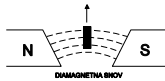
paramagnetna snov



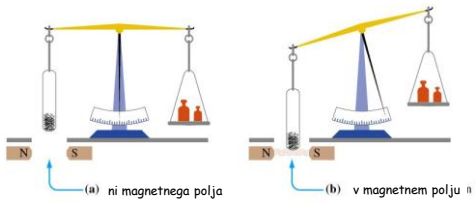
feromagnetna snov

Snov v magnetnem polju

Magnetno polje diamagnetne snovi odbija, paramagnetne pa privlači.



Paramagnetna snov na magnetni tehtnici



Paramagnetnim snovem se masa v navzočnosti magnetnega polja navidezno poveča, diamagnetnim pa zmanjša.

Magnetni moment, μ_S

Število nesparjenih elektronov v kovinskem ionu določa magnetni moment μ_S :

$$\mu_S = g\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

g žiromagnetna konstanta ($g = 2$ v BM),
 S vsota spinov nesparjenih elektronov ($\frac{1}{2}$ za vsak elektron)
 n število nesparjenih elektronov

Enačba za μ_S upošteva le spin elektronov, ne pa magnetnega prispevka orbital (ta prispevek ni zanemarljiv pri lantanidih).

Magnetni moment, μ_S

Za en nesparjen elektron iona V^{4+} [Ar] $3d^1$ je magnetni moment:

$$\mu_S = 2\sqrt{0,5(0,5+1)} = 1,73 \text{ BM}$$

Enota magnetnega momenta je Bohrov magneton (BM) ali μ_B
 $1 \mu_B = 1 \text{ BM} = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$

Izračunane vrednosti za n nesparjenih elektronov so:

| | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| μ_S | 1,73 | 2,83 | 3,87 | 4,90 | 5,92 | 6,93 | 7,94 |

Magnetna susceptibilnost

Magnetno susceptibilnost bomo določili z Evansovo tehniko.

Snov napolnimo v stekleno cevko in

- stehamo (prazno in polno cevko, da dobimo maso snovi m , enota je g),
- izmerimo dolžino snovi v cevki (l , enota je cm).

Izračunamo masno magnetno susceptibilnost χ_g :

$$\chi_g = \frac{IC(R - R_0)}{10^9 m}$$

C konstanta tehtnice,
 R odčitek na tehtnici, ko je v njej vzorec, in
 R_0 odčitek na tehtnici, ko je v njej prazna cevka.

Če upoštevamo predlagane enote (g,cm), bo izračunana vrednost μ_{eff} v BM.

Konstanta tehtnice

Hg[Co(CNS)₄] je standard.

χ_g (Hg[Co(CNS)₄]) = 16,44 · 10⁻⁶ pri 20 °C

Konstanto tehtnice C izračunamo iz meritev (l , m , R , R_0) za standard

$$\chi_g = \frac{IC(R - R_0)}{10^9 m} \quad C = \frac{10^9 m \chi_g}{l(R - R_0)}$$

Če $T \neq 20$ °C upoštevamo popravek:

$$\chi_g = \frac{4981 \cdot 10^{-6}}{283 + t} \quad (t \text{ - } ^\circ\text{C})$$

Magnetna susceptibilnost

Molsko susceptibilnost izračunamo:

$$\chi_M = \chi_g \cdot M \quad M \text{ - molska masa snovi}$$

Molska susceptibilnost obsega :

paramagnetni prispevek nesparjenih kovinskih elektronov in diamagnetne prispevke atomov z elektronskimi pari.

Molsko susceptibilnost kovinskega atoma χ_A dobimo, če odštejemo diamagnetne korekcije:

$$\chi_A = \chi_M - \text{vsota diamagnetnih korekcij}$$

Pri izračunu vsote diamagnetnih korekcij upoštevamo vse atome v spojini.

Diamagnetne korekcije in μ_{eff}

| 1. vrsta kovin prehoda: -13 · 10 ⁻⁶ | | | |
|--|------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Li ⁺ | -1 · 10 ⁻⁶ | Mg ²⁺ | -4 · 10 ⁻⁶ |
| Na ⁺ | -7 · 10 ⁻⁶ | Ca ²⁺ | -9 · 10 ⁻⁶ |
| K ⁺ | -15 · 10 ⁻⁶ | Sr ²⁺ | -16 · 10 ⁻⁶ |
| Rb ⁺ | -22 · 10 ⁻⁶ | Ba ²⁺ | -22 · 10 ⁻⁶ |
| Cs ⁺ | -33 · 10 ⁻⁶ | Zn ²⁺ | -13 · 10 ⁻⁶ |
| NH ₄ ⁺ | -13 · 10 ⁻⁶ | Cd ²⁺ | -20 · 10 ⁻⁶ |
| Cu ⁺ | -15 · 10 ⁻⁶ | Hg ²⁺ | -36 · 10 ⁻⁶ |
| Ag ⁺ | -27 · 10 ⁻⁶ | | |
| F ⁻ | -9 · 10 ⁻⁶ | CNS ⁻ | -34 · 10 ⁻⁶ |
| Cl ⁻ | -23 · 10 ⁻⁶ | CH ₃ COO ⁻ | -29 · 10 ⁻⁶ |
| Br ⁻ | -34 · 10 ⁻⁶ | S ²⁻ | -28 · 10 ⁻⁶ |
| I ⁻ | -50 · 10 ⁻⁶ | OH ⁻ | -11 · 10 ⁻⁶ |
| CN ⁻ | -13 · 10 ⁻⁶ | O ²⁻ | -6 · 10 ⁻⁶ |
| CO ₃ ²⁻ | -28 · 10 ⁻⁶ | ClO ₄ ⁻ | -32 · 10 ⁻⁶ |
| NO ₃ ⁻ | -19 · 10 ⁻⁶ | H ₂ O | -13 · 10 ⁻⁶ |
| SO ₄ ²⁻ | -38 · 10 ⁻⁶ | NH ₃ | -16 · 10 ⁻⁶ |

Efektivni magnetni moment nato izračunamo iz χ_A :

$$\mu_{eff} = 2828 \sqrt{\chi_A T}$$

T [K]

Efektivni magnetni moment - meritve

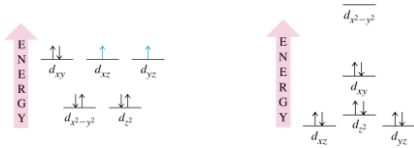
| el. konf. | centralni ion | šibko polje ligandov | | močno polje ligandov | |
|-----------|-----------------------------|----------------------|---------------------|----------------------|--------------------|
| | | št. neparnih elekt. | magnetni moment, BM | št. neparnih elekt. | magnetni moment BM |
| d^1 | Ti^{3+}, V^{4+} | 1 | 1,68-1,78 | 1 | 1,68-1,78 |
| d^2 | Ti^{2+}, V^{3+} | 2 | 2,75-2,85 | 2 | 2,75-2,85 |
| d^3 | Cr^{3+}, V^{2+} | 3 | 3,70-4,00 | 3 | 3,70-4,00 |
| d^4 | Cr^{2+}, Mn^{3+} | 4 | 4,75-5,00 | 2 | 3,18-3,30 |
| d^5 | Fe^{3+}, Mn^{2+} | 5 | 5,65-6,10 | 1 | 1,80-2,50 |
| d^6 | $Fe^{2+}, Co^{3+}, Pt^{4+}$ | 4 | 5,10-5,70 | 0 | 0 |
| d^7 | Co^{2+} | 3 | 4,30-5,20 | 1 | 1,70-2,00 |
| d^8 | $Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}$ | 2 | 2,80-3,50 | 2 | 2,80-3,50 |
| d^9 | Cu^{2+} | 1 | 1,70-2,20 | 1 | 1,70-2,20 |
| d^{10} | Cu^+, Zn^{2+}, Hg^{2+} | 0 | 0 | 0 | 0 |

| | | | | | | | |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| n | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| μ_g | 1,73 | 2,83 | 3,87 | 4,90 | 5,92 | 6,93 | 7,94 |

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ je diamagneten. Kako so ligandi koordinirani na centralni ion?

tetraedrično

kvadratno planarno



Meritve za izračun χ_A in μ_{eff}

| spojina | $m(cev)/g$ | $m(cev+vzor)/g$ | $m(vzor)/g$ | $f(vzor)/cm$ | R_s | R |
|----------------------------------|------------|-----------------|-------------|--------------|-------|------|
| $Hg[Co(CNS)_4]$ | 0,8432 | 1,096 | 0,2528 | 1,9 | -34 | 2050 |
| $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ | 0,8259 | 1,1129 | 0,2870 | 2,4 | -32 | 595 |
| $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | 0,8316 | 1,0758 | 0,2442 | 2,5 | -30 | 2650 |
| $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ | 1,0215 | 1,3523 | 0,3308 | 3,5 | -27 | 3480 |

Izračun χ_A in μ_{eff}

| spojina | $\chi_g \times 10^{-6}$ | M/g/mol | $\chi_M \times 10^{-3}$ | $\chi_d \times 10^{-4}$ | $\chi_A \times 10^{-3}$ | μ_{eff} BM | št. nepar- nih elekt. |
|----------------------------------|-------------------------|---------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|-----------------------------|
| <chem>CuSO4.5H2O</chem> | | | | | | | |
| <chem>Fe(NH4)2(SO4)2.6H2O</chem> | | | | | | | |
| <chem>CoCl2.6H2O</chem> | | | | | | | |
