

# Dipolmomente und magnetische Momente

Sven Siebler  
Alexander Zulauf

21.11.2003

## Einleitung

Es ist bekannt, dass die Atome aus einem positiven Kern und aus einer negativ geladenen Elektronenwolke bestehen. Die Atome sind weiterhin nach außen neutral und zeigen kein Dipolmoment. Diese Beobachtung lässt den Rückschluss zu, dass die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen. Das heißt, die positive und negative Ladung kompensieren sich gegenseitig. Diese Situation ändert sich, wenn wir ein Atom in ein elektrisches Feld bringen. Das elektrische Feld übt auf die Ladungen eine Kraft aus. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass die Ladungen sich dann in entgegengesetzter Richtungen bewegen und es zu einer Ladungstrennung kommt. Mit der Ladungstrennung entsteht ein elektrisches Dipolmoment. Auch bei Molekülen lässt sich im elektrischen Feld eine Ladungstrennung und somit ein elektrisches Dipolmoment erzeugen.

Wir wollen das Verhalten der Materie im elektrischen sowie im magnetischen Feld untersuchen.

## Verhalten der Materie im elektrischen Feld

Durch Anlegen einer Spannung an die Platten eines Plattenkondensators wollen wir uns ein elektrisches Feld erzeugen. Wir nehmen zunächst an, dass sich zwischen den Platten Vakuum befindet. Ist die Fläche  $A$  der Platten hinreichend groß gegenüber ihrem Abstand  $d$ , so

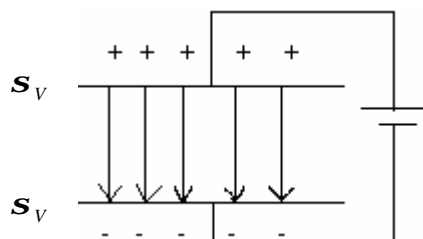
herrscht zwischen ihnen ein homogenes Feld  $\vec{E}$ . Die Stärke dieses Feldes ist

$$|\vec{E}| = E = \frac{U}{d} \quad (1)$$

Ursprung des elektrischen Feldes sind die Ladungen. Folglich muss es eine Beziehung zwischen der Feldstärke  $E$  und der Flächenladungsdichte  $s_v$  geben:

$$s_v \equiv \frac{Q}{A} = \epsilon_0 E \quad (2)$$

$Q$  = Ladung,  $\epsilon_0$  = elektrische Feldkonstante =  $8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$ .



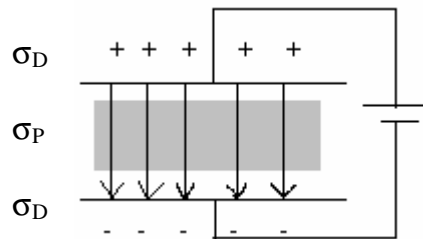
Der Kondensator besitzt eine Kapazität C:

$$C = \frac{Q}{U} \quad (3)$$

Bringen wir ein Dielektrikum, also einen den Strom nicht leitenden Stoff, zwischen die Platten, beobachten wir bei Konstanzhaltung der Spannung U eine Erhöhung der Flächenladungsdichte. Diese Erhöhung erfolgt um den Faktor  $\epsilon_r$ . Es folgt für die Flächenladungsdichte:

$$\mathbf{s}_D = \epsilon_r * \mathbf{s}_V \quad (4)$$

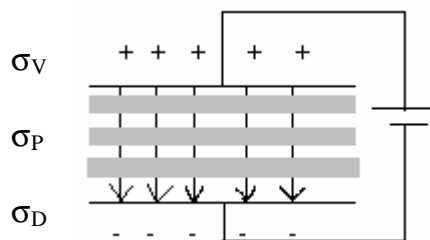
$\epsilon_r$  ist die Dielektrizitätskonstante. Sie ist stoffspezifisch und hat im Vakuum definitionsgemäß den Wert 1.



$\sigma_P$  ist die zusätzliche Flächenladungsdichte und lässt sich formelmäßig wie folgt beschreiben:

$$\sigma_P = (\mathbf{s}_D - \mathbf{s}_V) = \mathbf{s}_V (\epsilon_r - 1) = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)E \quad (5)$$

Die Flächenladungsdichte und somit die Kapazität des Kondensators erhöht sich auch bei teilweise gefülltem Kondensator. Es muss nur die Bedingung erfüllen, dass der Spalt zwischen den Dielektrika kleiner ist wie der Plattenabstand.



Die Feldstärke in dem Spalt ist

$$E' = \frac{\mathbf{s}_D}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r \mathbf{s}_V}{\epsilon_0} = \epsilon_r E \quad (6)$$

Dieses Ergebnis bedeutet, dass wir an der Phasengrenze Vakuum/Dielektrikum eine Änderung der Feldstärke von  $\epsilon_r E$  auf E haben.

Wir müssen uns also fragen wie es zu diesem Unterschied kommt.

Da das Dielektrikum nicht leitend ist, findet keine Elektronenwanderung von Innen des Stoffs zur Oberfläche statt. Es handelt sich hierbei um eine Ladungstrennung und somit eine Dipolbildung. Betrachten wir ein Volumenelement  $dV$  mit der Stirnfläche  $dA$  und der Dicke  $d\delta$ , so ist diesem Volumenelement ein *elektrisches Dipolmoment*  $dp$  zuzuordnen, das sich aus der Ladung  $dQ$  und dem Abstand  $d\delta$  der positiven und negativen Ladungen voneinander ergibt:

$$dp = dQ * dd = \mathbf{s}_p * dA * dd = \mathbf{s}_p * dV. \quad (7)$$

Der Quotient aus dem Dipolmoment und Volumen ist die *elektrische Polarisation P*

$$P = \frac{dp}{dV} = \mathbf{s}_p. \quad (8)$$

Bei der elektrischen Polarisation handelt es sich um eine vektorielle Größe. Für die el. Polarisation gilt ebenfalls:

$$\vec{P} = (\mathbf{e}_r - 1) * \mathbf{e}_0 * \vec{E} = {}^1N \vec{p} \quad (9)$$

<sup>1</sup>N ist die Anzahldichte der Moleküle und  $\vec{p}$  die zur Feldrichtung parallele Komponente des Dipolmomentes eines einzelnen Moleküls. Die Größe in den Klammern wird auch als elektrische Suszeptibilität bezeichnet:

$$\mathbf{c}_e = \mathbf{e}_r - 1 \quad (10)$$

Wir haben bereits gesehen, dass ein elektrisches Feld eine Ladungstrennung und somit ein *induziertes Dipolmoment  $p_i$*  verursacht. Nun können wir zwei Polarisationsarten unterscheiden.

Entsprechend ihrer Entstehungsweise gibt es eine **Verschiebungspolarisation** und eine **Orientierungspolarisation**.

Es handelt sich um eine Verschiebungspolarisation, wenn das Teilchen von vornherein kein Dipolmoment besitzt und dieses erst durch das el. Feld verursacht wird. Man unterscheidet hierbei zwei Fälle:

*Elektronenpolarisation*: Das induzierte Dipolmoment entsteht durch eine Verschiebung von Elektronen relativ zu den viel schwereren positiven Kernen.

*Ionenpolarisation*: Das induzierte Dipolmoment entsteht durch eine Verschiebung schwerer positiver Ionen relativ zu schweren negativen Ionen.

Kein Dipolmoment bei Abwesenheit eines el. Feldes besitzen Atome, einatomige Ionen, homonukleare zweiatomige und symmetrische mehratomige Moleküle, z.B. H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>. Besitzen jedoch Moleküle bereits ein Dipolmoment, so wird dieses im el. Feld ausgerichtet und wir sprechen von einer Orientierungspolarisation. Ein bereits vorhandenes Dipolmoment nennt man auch ein *permanentes Dipolmoment  $\mathbf{m}$* . Ein permanentes Dipolmoment besitzen polare Moleküle wie zum Beispiel HCl, CO oder H<sub>2</sub>O.

Das induzierte Dipolmoment ist proportional zur Feldstärke. Es ergibt sich:

$$p_i = \alpha E \quad (11)$$

$\alpha$  = Polarisierbarkeit.

Haben wir den Kondensator mit einem Gas mit einem niedrigen Druck gefüllt, so können wir die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  wie folgt berechnen:

Aus Gleichung (9) und (11) erhalten wir

$$\vec{P} = (\mathbf{e}_r - 1) * \mathbf{e}_0 * E = {}^1N \alpha E, \text{ und mit } {}^1N = \frac{N_A \mathbf{r}}{M} \text{ folgt } (\mathbf{e}_r - 1) * \mathbf{e}_0 * E = \frac{N_A \mathbf{r}}{M} \alpha E.$$

Umformen ergibt:

$$\mathbf{e}_r = 1 + \frac{N_A \mathbf{r}}{M \mathbf{e}_0} \alpha \quad (12)$$

Ist das Dielektrikum eine kondensierte Phase, dann erhalten wir die *Clausius-Mosottische* Gleichung:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \equiv P_{mol} \quad (13)$$

$P_{mol} = \text{molare Polarisation.}$

Für die Orientierungspolarisation gilt:

$$P_{orient} = N \frac{m^2 E}{3kT} \quad (14)$$

Für verdünnte Gase folgt daraus

$$\epsilon_r = 1 + \frac{N_A \rho}{M \epsilon_0} \left( \alpha + \frac{m^2}{3kT} \right) \quad (15)$$

und für kondensierte Phase:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left( \alpha + \frac{m^2}{3kT} \right) \quad (16)$$

Wir können also zusammenfassend sagen, dass sich die Polarisation aus der Verschiebungs- und Orientierungspolarisation bzw. Elektronen-, Ionen- und Orientierungspolarisation zusammensetzt:

$$P = P_V + P_O = P_E + P_I + P_O \quad (17)$$

Wir wollen einen Schritt weitergehen. Es ist leicht nachzuvollziehen, dass die Elektronen sich in einem elektrischen Feld schneller bewegen wie die Ionen. In einem hochfrequenten el. Feld gibt es einen Punkt, an dem die Ionen der Feldannäherung nicht mehr folgen können (Debye-Falkenhagen-Effekt). Die Polarisation ist dann nur auf die Elektronenpolarisation zurückzuführen. Ist dies der Fall, so werden wir nicht mehr die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  messen können. Wir müssen dann von der *Maxwellschen Beziehung*

$$n^2 = \epsilon_r \quad (18)$$

Gebrauch machen. Bei sehr hohen Frequenzen wird auch keine Orientierung der Teilchen im Feld eintreten, so dass wir Gleichung (13) mit der Gleichung (18) modifizieren müssen und erhalten:

$$R_{mol} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha_E \quad (19)$$

Diese Gleichung wird auch als *Lorentz-Lorenzsche* Beziehung bezeichnet.  $R_{mol}$  ist die *molare Refraktion* und  $\alpha_E$  die Elektronenpolarisation.

## Verhalten der Materie im magnetischen Feld

Definition: Genauso, wie Materie im el. Feld polarisiert wird, wird sie auch im magn. Feld polarisiert. Wir beobachten dann anstatt der *Polarisation*  $\vec{P}$  die *Magnetisierung*  $\vec{M}$ .

Es gibt also viele Parallelen zwischen dem Verhalten der Materie im elektrischen und im magnetischen Feld.

Analog zur Polarisation ist die Magnetisierung als Quotient aus dem magnetischen Moment und dem Volumen definiert. Beziehungen zwischen weiteren Größen seien in einer Tabelle zusammengefasst:

| Elektrostatik               |                                | Magnetostatik               |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| Größe                       | Beziehung                      | Größe                       | Beziehung                      |
| elektrische Feldstärke      | $\vec{E}$                      | magnetische Feldstärke      | $\vec{H}$                      |
| el. Feldkonstante           | $\epsilon_0$                   | magn. Feldkonstante         | $\mu_0$                        |
| Dielektrizitätszahl         | $\epsilon_r$                   | Permeabilitätszahl          | $\mu_r$                        |
| Dielektrizitätskonstante    | $\epsilon$                     | Permeabilität               | $\mu$                          |
| elektrische Polarisation    | $\vec{P}$                      | Magnetisierung              | $\vec{M}$                      |
| elektrische Suszeptibilität | $c_e = \epsilon_r - 1$         | magnetische Suszeptibilität | $c_m = \mu_r - 1$              |
| el. Dipol                   | $\vec{p} = \frac{\vec{P}}{1N}$ | magn. Moment                | $\vec{m} = \frac{\vec{M}}{1N}$ |

Ein Magnetfeld kann durch einen Permanentmagneten oder durch eine stromdurchflossene Spule erzeugt werden. Das Magnetfeld besitzt eine magnetische Feldstärke  $\vec{H}$  und wenn man Materie in das Feld bringt, erfährt diese eine magn. Polarisation. Bei vielen Stoffen findet man eine Proportionalität zwischen der Magnetisierung  $\vec{M}$  und der magn. Feldstärke  $\vec{H}$ :

$$\vec{M} = c_m \vec{H} \quad (20)$$

Die magn. Suszeptibilität  $c_m$  kann unabhängig von der Feldstärke  $\vec{H}$  sein. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1.  $\vec{M}$  ist  $\vec{H}$  entgegengerichtet. Das bedeutet, dass die magn. Suszeptibilität  $c_m$  negativ ist. In diesem Fall sprechen wir von **Diamagnetismus**.
2.  $\vec{M}$  hat die gleiche Richtung wie  $\vec{H}$ . Dann ist  $c_m$  positiv, und wir sprechen von **Paramagnetismus**.

Eine andere Gruppe von Stoffen zeichnet sich durch sehr große positive Werte der magnetischen Suszeptibilität aus.  $c_m$  ist dann nicht unabhängig von  $\vec{H}$ . Es kann sogar ohne Gegenwart eines Magnetfeldes eine Magnetisierung vorliegen. Wir sprechen dann von **Ferromagnetismus**. Weiterhin gibt es auch **Antiferromagnetismus** und **Ferrimagnetismus**.

Wir wollen kurz auf Dia- und Paramagnetismus eingehen.

Diamagnetismus: Das magnetische Moment ist die Folge der Kreisbewegung der Elektronen um den Kern oder um ihre eigene Achse. Setzt man Stoffe nun plötzlich einem äußeren Magnetfeld aus, so muss in jeder dieser Kreisbahnen ein Induktionsstrom auftreten. Nach der Lenzschen Regel muss er so gerichtet sein, dass er seiner Entstehungsursache entgegenwirkt, dass er also ein Magnetfeld erzeugt, das dem verursachenden Feld entgegen gerichtet ist. Damit ist auch das induzierte magn. Moment dem äußeren Feld entgegengerichtet. Da die Bewegung der Elektronen um den Kern reibungslos erfolgt, bleibt der beim Einschalten des Feldes induzierte Strom und damit auch das magnetische Moment erhalten, bis das äußere Feld wieder abgeschaltet wird. Für die *diamagnetische Suszeptibilität* folgt:

$$c_m^{dia} = -1N |\vec{m}_i| / |\vec{H}| = -1N m_0 (e^2 / 6m_e) \sum \langle r^2 \rangle \quad (21)$$

Paramagnetismus: Im Gegensatz zum Diamagnetismus ist der Paramagnetismus an das Vorhandensein eines magnetischen Moments gebunden. Er kann also nicht vorliegen, wenn der Gesamtdrehimpuls  $\vec{L}$  und der Gesamtspin  $\vec{S}$  null sind. Atome, deren Gesamtdrehimpuls oder Gesamtspin von null verschieden sind, sollten ein permanentes magnetisches Moment besitzen und paramagnetisch sein. Bei Molekülen im stabilen Zustand ist die Vektorsumme der individuellen magnetischen Momente im Allgemeinen null. Dies ist die Folge der Bindung zwischen den Atomen. Liegt dennoch ein vom Gesamtspin herrührendes magnetisches Moment vor, so gibt dieses einen Hinweis auf die Zahl der ungepaarten Elektronenspins. Für die *paramagnetische Suszeptibilität* folgt:

$$c_m^{para} = 1N m_0 \frac{|\vec{m}^2|}{3kT} \quad (22)$$

## Aufgabenstellung

### Teil 1

1. Man bestimme das Dipolmoment von Chlorcyclohexan.
2. Für Cyclohexan ist das permanente Dipolmoment null. Man berechne die Größe  $(\mathbf{a}_A - \Delta \mathbf{a}_E)$  nach der Gleichung

$$(\mathbf{a}_A - \Delta \mathbf{a}_E) = \frac{3\mathbf{e}_0}{N_A} (P - R) \quad (23)$$

und prüfe nach, ob die Anwendung von der Gleichung

$$\mathbf{m}_{perm} = \sqrt{\frac{9\mathbf{e}_0 kT}{N} (P - R)} \quad (24)$$

gerechtfertigt ist.

### Teil 2

1. Man messe die Suszeptibilität  $c_L$  von wässrigen  $\text{NiCl}_2$ -Lösungen und von reinem Wasser bei Zimmertemperatur. Man verwende Lösungen, die etwa 10 ml Lösung 0,3 bis 3 g  $\text{NiCl}_2$  enthalten.
2. Man trage  $c_L$  in Abhängigkeit von  $x_G$  auf und ermittle aus der erhaltenen Kurve die Suszeptibilitäten von festem  $\text{NiCl}_2$  und von  $\text{H}_2\text{O}$ . Daraus berechne man  $\mu_{perm}$  von  $\text{NiCl}_2$  unter der Annahme, dass  $\mu_{perm}^2 / (3kT) \gg \alpha$  ist.

3. Man überlege sich anhand des Aufbaus der Elektronenhüllen, dass  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  diamagnetisch und  $\text{Ni}^{2+}$  paramagnetisch ist.

### Versuchsaufbau und Durchführung (Teil 1)

Die Messung der relativen Dielektrizitätskonstanten wird mit Hilfe eines Schwingkreises durchgeführt. Ein Schwingkreis besteht aus einer Spannungsquelle, einer Spule und einem Kondensator. In der Versuchsanordnung sind parallel zur Spule zwei Kondensatoren geschaltet, ein Messkondensator und ein variabler Drehkondensator. Ein Schwingkreis hat die Eigenschaft eine Eigenfrequenz zu erzeugen, für die gilt:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{LC}}$$

$L$  = Induktivität der Spule;  $C$  = Kapazität des Kondensators

Die Kapazität des Drehkondensators wird so lange variiert, bis die Eigenfrequenz des Schwingkreises mit der Erregerfrequenz übereinstimmt (Resonanz). Im Resonanzfall fließt der gesamte Strom über das Drehspulinstrument ab. Es gilt:

$$C = \frac{1}{L\omega^2}$$

Für die Kapazität  $C_x$  eines Plattenkondensators gilt:

$$C_x = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A_x}{d_x}$$

mit  $A$  = Fläche einer Platte;  $d$  = Abstand zwischen den Platten;  $\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante  
 $\epsilon_r$  = relative Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums.

Wegen  $C = C_1 + C_2$  erhält man:

$$\frac{1}{L\omega^2} = \frac{A_1 \epsilon_0 \epsilon_r}{d_1} + \frac{A_2 \epsilon_0 \epsilon_r}{d_2}$$

Man erkennt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen dem Wert an der Drehwinkelskala des variablen Kondensators und der relativen Dielektrizitätskonstanten besteht, da der Wert des Drehwinkels proportional zu der Kapazität ist.

Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 22 °C durchgeführt. Zuerst wurde eine Kalibrierkurve aufgenommen; hierbei wurden vier bekannte Lösungen vermessen. Das Dipolmoment von Chlorcyclohexan wurde dann bei verschiedenen Molenbrüchen  $x_G$  in Cyclohexan bestimmt. Die Dichten der Lösungen wurden durch Wiegen von je 2 mL Lösung bestimmt und die Brechzahlen mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers gemessen.

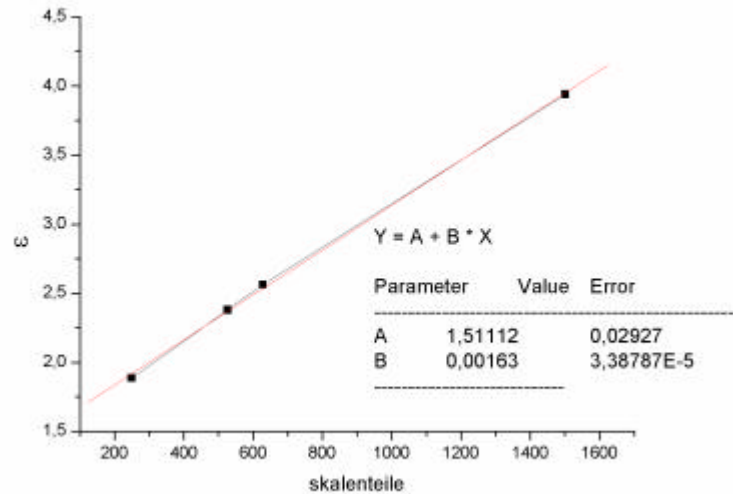
### Messwerte und Auswertung

#### Messwerte für die Kalibrierkurve

| Substanz | Dielektrizitätskonstante |                          |
|----------|--------------------------|--------------------------|
|          | Literaturwert $\epsilon$ | Mittelwert [Skalenteile] |
| Hexan    | 1,8865                   | 249                      |

|              |        |        |
|--------------|--------|--------|
| o-Xylol      | 2,562  | 628    |
| Toluol       | 2,379  | 526,7  |
| Diethylether | 4,2666 | 1500,7 |

## Kalibrierkurve



Aus der Kalibrierung folgt ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und den Skalenteilen ST:

$$\epsilon = 1,51112 + 0,00163ST$$

## Aufgabe 1.1: Bestimmung des Dipolmomentes von Chlorcyclohexan

Um das Dipolmoment von Chlorcyclohexan zu bestimmen, wurden mehrere Lösungen unterschiedlichen Molenbruchs von Chlorcyclohexan und Cyclohexan angesetzt und je dreimal gemessen. Aus den jeweiligen Mittelwerten wurde mit Hilfe der Kalibriergeraden der Wert für die relative Dielektrizitätskonstante der Lösung  $\epsilon_L$  bestimmt. Dabei ist die molare Polarisation einer Lösung definiert durch:

$$P_L = \frac{\epsilon_L - 1}{\epsilon_L + 2} \cdot \frac{x_G M_G + (1 - x_G) M_{LM}}{r_L}$$

mit  $x_G$  = Stoffmengenverhältnis des Gelösten;  $M_G$  = molare Masse des Gelösten;  $M_{LM}$  = molare Masse des Lösungsmittels;  $(1 - x_G)$  = Stoffmengenverhältnis des Lösungsmittels;  $r_L$  = Dichte der Lösung

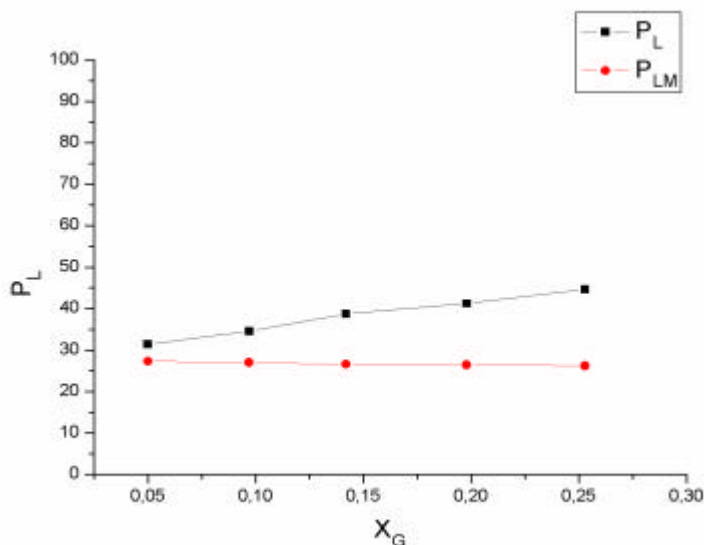
Es ergibt sich somit:

| $x_G$   | $\epsilon_L$ | Dichte $r_L$ | $P_L$    | $P_{LM}(1-x_G)$ |
|---------|--------------|--------------|----------|-----------------|
| 0,04998 | 2,20741      | 0,785        | 31,39413 | 27,28678        |
| 0,097   | 2,36687      | 0,794        | 34,49284 | 26,97748        |
| 0,142   | 2,61626      | 0,806        | 38,68157 | 26,57583        |
| 0,198   | 2,7404       | 0,8105       | 41,21029 | 26,42828        |
| 0,253   | 2,94715      | 0,8185       | 44,6581  | 26,16997        |

Die molare Polarisation der Lösung  $P_L$  setzt sich aus dem Anteil  $P_{LM}$  des Lösungsmittels und dem Anteil  $P$  des Chlorcyclohexans zusammen:

$$P_L = P x_G + P_{LM}(1 - x_G)$$

Die Auftragung der Polarisation des Lösungsmittels als Funktion des Molenbruchs ergibt folgende Graphik:



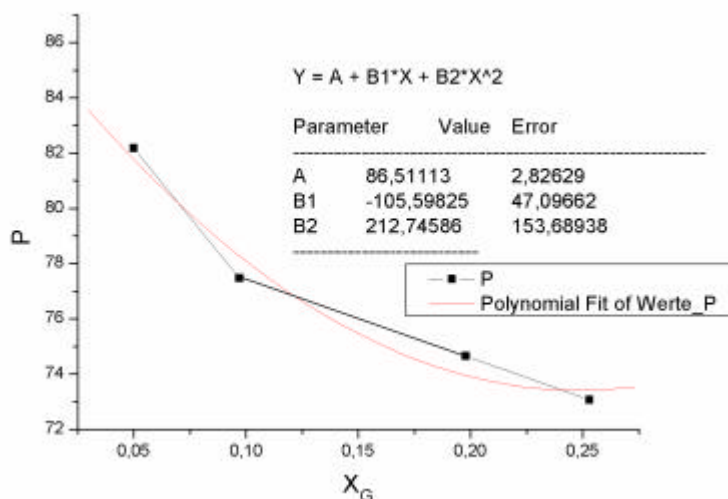
Um das Dipolmoment von Chlorcyclohexan zu bestimmen, ist nur die Polarisation  $P$  des Moleküls von Bedeutung. Man erhält den Wert von  $P$  indem man  $P_{LM}(1-x_G)$  von  $P_L$  abzieht und diesen Wert anschließend durch  $x_G$  teilt.

| $x_G$   | $P_L$    | $P_{LM}(1-x_G)$ | $P$  |
|---------|----------|-----------------|--|
| 0,04998 | 31,39413 | 27,28678        | 82,17995   |
| 0,097   | 34,49284 | 26,97748        | 77,47794   |
| 0,142   | 38,68157 | 26,57583        | Dieser Wert war viel zu hoch und wurde als Ausreißer gewertet. |
| 0,198   | 41,21029 | 26,42828        | 74,65664   |
| 0,253   | 44,6581  | 26,16997        | 73,07563   |

Die molare Polarisation  $P$  ist von der Konzentration abhängig. Durch Auftragen von  $P$  in Abhängigkeit von  $x_G$  und durch Extrapolation auf  $x_G \text{ @ } 0$  erhält man die unbeeinflusste Polarisation  $P_G$  der Einzelmoleküle.

$$P_G = \lim_{x_G \rightarrow 0} P$$

Die Auftragung der Polarisation  $P$  als Funktion des Molenbruchs ergibt:



Aus dem Diagramm erhält man für  $P_G$  einen Wert von **86,51113 cm<sup>3</sup>/mol**.

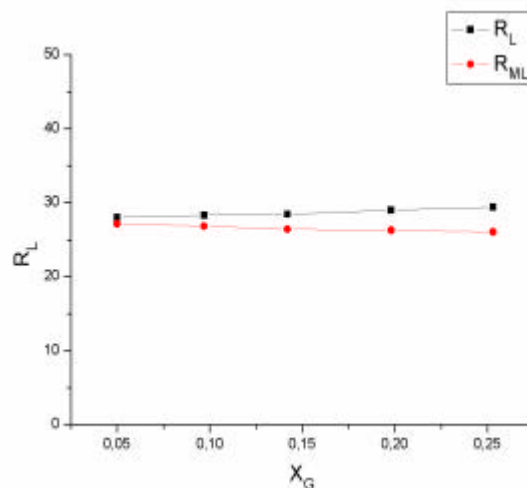
Um  $R$  zu bestimmen geht man in gleicher Weise vor. Durch Umformen erhält man:

$$R_L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{x_G M_G + (1 - x_G) M_{LM}}{r_L}$$

Es ergibt sich somit:

| $x_G$   | $n$    | Dichte $r_L$ | $R_{LM}(1-x_G)$ | $R_L$    |
|---------|--------|--------------|-----------------|----------|
| 0,04998 | 1,4258 | 0,785        | 27,12958        | 28,01895 |
| 0,097   | 1,4273 | 0,794        | 26,82207        | 28,31064 |
| 0,142   | 1,4285 | 0,806        | 26,42273        | 28,45279 |
| 0,198   | 1,43   | 0,8105       | 26,27603        | 28,99602 |
| 0,253   | 1,4315 | 0,8185       | 26,01921        | 29,39968 |

Die Auftragung der Refraktion des Lösungsmittels als Funktion des Molenbruchs ergibt folgende Graphik:



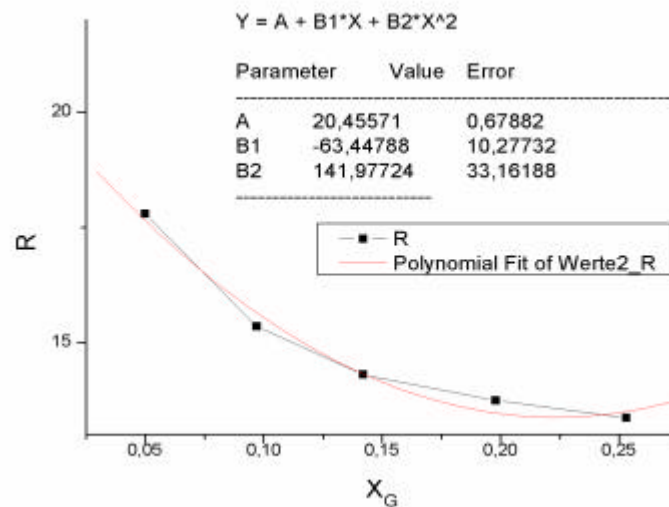
Analog zur Polarisation erhält man den Wert von  $R$  indem man  $R_{LM}(1-x_G)$  von  $R_L$  abzieht und diesen Wert anschließend durch  $x_G$  teilt:

| $x_G$   | $R_L$    | $R_{LM}(1-x_G)$ | $R$      |
|---------|----------|-----------------|----------|
| 0,04998 | 28,01895 | 27,12958        | 17,79447 |
| 0,097   | 28,31064 | 26,82207        | 15,3461  |
| 0,142   | 28,45279 | 26,42273        | 14,29617 |
| 0,198   | 28,99602 | 26,27603        | 13,73734 |
| 0,253   | 29,39968 | 26,01921        | 13,36155 |

Durch Auftragen von  $R$  in Abhängigkeit von  $x_G$  und durch Extrapolation auf  $x_G @ 0$  erhält man die unbeeinflusste Refraktion  $R_G$  der Einzelmoleküle.

$$R_G = \lim_{x_G \rightarrow 0} R$$

Die Auftragung der Refraktion R als Funktion des Molenbruchs ergibt:



Aus dem Diagramm erhält man für  $R_G$  einen Wert von **20,45571 cm<sup>3</sup>/mol**.

Das permanente Dipolmoment lässt sich nun mit Gleichung (24) bestimmen:

$$\begin{aligned} m_{\text{perm}} &= \sqrt{\frac{9e_0kT}{N_A}} \cdot (P - R) \quad \text{mit } (P - R) = (86,51113 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 20,45571 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 66,05542 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{9 \cdot 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1} \cdot 1,38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 295,15 \text{ K}}{6,02205 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}}} \cdot 66,05542 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \\ &= 5,968 \cdot 10^{-30} \text{ Cm} \\ &= \mathbf{1,79 \text{ D}} \text{ (Debye)} \end{aligned}$$

Der Literaturwert für das Dipolmoment von Chlorcyclohexan beträgt für die axiale Stellung des Chlors 1,91 D, für die äquatoriale Stellung 2,44 D. Es wird angenommen, dass das Molekül bei Raumtemperatur schnell von der einen Konformation in die andere wechseln kann. Daher wird zum Vergleich mit dem experimentellen Wert das arithmetische Mittel herangezogen. Dieses beträgt 2,175 D. Die Abweichung beträgt somit 21,5 %.

#### Aufgabe 1.2: Überprüfung, ob die Näherung bei der Erstellung der Gleichung

$$m_{\text{perm}} = \sqrt{\frac{9e_0kT}{N_A}} \cdot (P - R) \quad \underline{\text{gerechtfertigt ist}}$$

Die obige Gleichung geht von der Näherung aus, dass der Beitrag des induzierten Dipolmoments unabhängig von der Frequenz des Wechselfeldes ist. Dies muss jedoch nicht immer der Fall sein. Bei kleinen Frequenzen setzt sich die Polarisierbarkeit  $\alpha$  zusammen aus einem Anteil  $\mathbf{a}_A$ , der auf die Verschiebung der Atomkerne zurückzuführen ist, und einem Anteil  $\mathbf{a}_E$ , der auf die Verschiebung der Elektronen zurückzuführen ist. Der Anteil der

Verschiebungspolarisation der Elektronen wird mit zunehmender Frequenz immer größer. Ändert er sich um  $\mathbf{D}\mathbf{a}_E$ , dann gilt:

$$\mathbf{m}_{\text{perm}} = \sqrt{3kT \left( \frac{3e_0}{N_A} (P - R) - (\mathbf{a}_A - \Delta\mathbf{a}_E) \right)} \quad (25)$$

Ist  $(\mathbf{a}_A - \mathbf{D}\mathbf{a}_E)$  hinreichend klein gegenüber  $\mathbf{m}_{\text{perm}}^2 / 3kT$ , so geht obige Gleichung in

$$\mathbf{m}_{\text{perm}} = \sqrt{\frac{9e_0 kT}{N_A} \cdot (P - R)}$$

über.

Zur Bestimmung der Größe  $(\mathbf{a}_A - \mathbf{D}\mathbf{a}_E)$  wird von Cyclohexan ausgegangen, welches dem Chlorcyclohexan strukturell sehr ähnlich ist, jedoch kein permanentes Dipolmoment besitzt. Mit

$$\mathbf{m}_{\text{perm}} = 0$$

folgt aus Gleichung (25):

$$\mathbf{a}_A - \Delta\mathbf{a}_E = \frac{3e_0}{N_A} (P - R)$$

P und R beziehen sich auf reines Cyclohexan; die Werte können aus den Gleichungen (13) und (19) berechnet werden. Mit  $\epsilon = 2,0243$ ;  $n = 1,42$ ;  $M = 84,156 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\rho = 0,774 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  folgt:  $P = 27,67 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $R = 27,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Daraus ergibt sich:

$$\mathbf{a}_A - \Delta\mathbf{a}_E = \frac{3 \cdot 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}}{6,022136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (27,67 - 27,52) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 6,62 \cdot 10^{-42} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$$

Den Vergleichswert erhält man durch Einsetzen des experimentell bestimmten Dipolmoments in den oben genannten Ausdruck

$$\frac{\mathbf{m}_{\text{perm}}^2}{3kT} = \frac{(5,968 \cdot 10^{-30} \text{ Cm})^2}{3 \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 295,15 \text{ K}} = 2,91 \cdot 10^{-39} \text{ C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$$

Man erkennt, dass ein Unterschied von 3 Zehnerpotenzen besteht. Die Annahme

$$(\mathbf{a}_A - \mathbf{D}\mathbf{a}_E) \ll \mathbf{m}_{\text{perm}}^2 / 3kT$$

ist somit gerechtfertigt.

### Fehlerbetrachtung

Mögliche Fehlerquellen sind:

1. Gerätefehler: Um gerätebedingte Messschwankungen zu kompensieren wurden alle Werte dreimal gemessen und jeweils der Mittelwert gebildet.
2. Wägefehler (fehlerhafte Molenbrüche und Dichten; Brechzahlen). Erschwerend kommt hinzu, dass gerade bei kleinen Molenbrüchen sich der Wägefehler besonders stark auswirkt.

3. Ablesefehler (graphische Extrapolation). Dies ist wahrscheinlich die größte Fehlerquelle. Man kann den Graphen jeweils die Fehler für die Steigung und Ordinatenabschnitt entnehmen. Die Größen sind jeweils mit ca. 3% Fehler behaftet. Und weil die Größen fortlaufend in die nächsten Gleichungen eingesetzt werden und alle berechneten Werte voneinander abhängen, unterliegt die ganze Auswertung dem Gesetz der Fehlerfortpflanzung.
4. Fehlerhafte Volumina bei der Dichtebestimmung. Das Gefäß zur Dichtebestimmung ist auf 20°C geeicht. Wir haben bei 22°C gemessen.
5. Wenige Eichsubstanzen, d.h. zu wenige Punkte für die Ausgleichsgerade.

### Versuchsaufbau und Durchführung (Teil 2)

Im zweiten Teil des Versuchs soll die molare Suszeptibilität von  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bestimmt werden. Suszeptibilitäten dia- und paramagnetischer Stoffe misst man über die Kraft, die ein inhomogenes Magnetfeld auf solche Proben ausübt. Je nachdem, ob die Suszeptibilität positiv oder negativ ist, wird der Probenkörper zu Stellen größerer oder kleinerer Feldstärke hingezogen. Diese Kraft misst man mit einer Waage als Gewichtsänderung beim Einschalten des magnetischen Feldes.

Nach der Methode von Gouy bringt man die Probe so in ein Magnetfeld, dass ihr eines Ende im Bereich des homogenen Feldes  $H$  zwischen den parallelen Polschuhen eines Elektromagneten, ihr anderes Ende bereits im fast feldfreien Raum ( $H_0$ ) befindet.

Die Suszeptibilität ergibt sich dann aus

$$c = \frac{2m_0 F}{AB^2 r} \quad (26)$$

und die molare Suszeptibilität aus

$$c_m = c \cdot M \quad (27)$$

$\mu_0$  = magn. Feldkonstante,  $F$  = Kraft,  $A$  = Fläche des Probenrohrs,  $B$  = magn. Flussdichte,  $\rho$  = Dichte der Probe und  $M$  die molare Masse der Probe.

Im Versuch wurden vier  $\text{NiCl}_2$ -Lösungen gemessen. Dabei wurde Lösungen verwendet, die 0,3 bis 3 g  $\text{NiCl}_2$  in 10ml Wasser enthielten.

Die Suszeptibilität  $\chi_L$  einer Lösung setzt sich dann aus den Suszeptibilitäten  $\chi_G$  des Gelösten und  $\chi_{LM}$  des Lösungsmittels zusammen, und zwar aus den entsprechenden Stoffmengenverhältnissen  $x_G$  und  $x_{LM}$ :

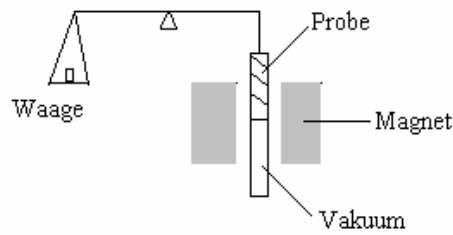
$$\chi_L = x_G \chi_G + x_{LM} \chi_{LM} \quad (28)$$

Mit  $x_{LM} = 1 - x_G$  folgt:

$$\begin{aligned} \chi_L &= x_G \chi_G + (1 - x_G) \chi_{LM} \\ &= x_G (\chi_G - \chi_{LM}) + \chi_{LM} \end{aligned} \quad (29)$$

Trägt man nun  $\chi_L$  gegen  $x_G$  auf, dann erwartet man eine Gerade. Aus dem Schnittpunkt A mit der Ordinate folgt  $\chi_{LM}$  und aus der Steigung B der Wert für  $(\chi_G - \chi_{LM})$ .

An dieser Stelle sei die Messanordnung schematisch dargestellt:



### Messwerte und Auswertung

Die Masse des leeren Probenröhrchens beträgt ohne eingeschaltetes Magnetfeld **31,08700g**, mit eingeschaltetem Magnetfeld **31,08362g**. Diese Werte wurden von den Messwerten des Ni Salzes abgezogen. Die Fläche A des Probenröhrchens wurde zu 0,922cm<sup>2</sup> bestimmt.

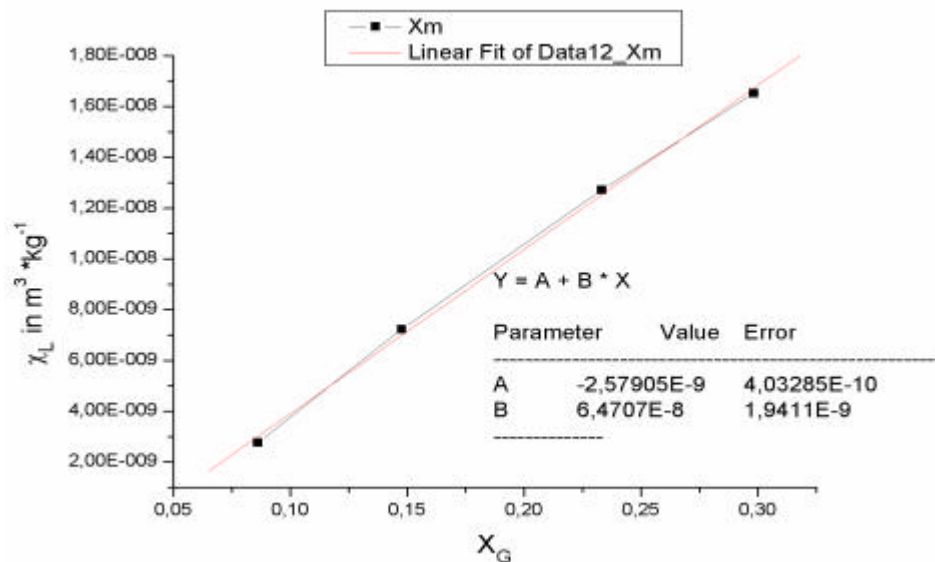
Die magn. Flussdichte B beträgt 0,5 T.

Mit Gleichung 26 kann aus den Messwerten die Suszeptibilität  $\chi_L$  der Ni-Lösung berechnet werden. Dabei ist  $\mu_0 = 1,256637 \cdot 10^{-6} \text{VsA}^{-1} \text{m}^{-1}$ ,  $g = 9,81123 \text{ms}^{-2}$ ,  $\rho = 1,92 \text{gml}^{-1}$ .

$$[\chi_L] = \frac{V \cdot s \cdot A^{-1} \cdot m^{-1} \cdot kg \cdot m \cdot s^{-2}}{m^2 \cdot kg \cdot m^{-3} \cdot V^2 \cdot s^2 \cdot m^{-4}} = m^3 \cdot kg^{-1}$$

| $x_G$  | m ohne Feld [g] | m mit Feld [g] | $\Delta m$ [g] | $\chi_L$ [ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ ] |
|--------|-----------------|----------------|----------------|--|
| 0,0862 | 10,39857        | 10,40353       | 0,00496        | 2,76E-09                                 |
| 0,1477 | 10,68055        | 10,69353       | 0,01298        | 7,23E-09                                 |
| 0,2333 | 11,36256        | 11,38538       | 0,02282        | 1,27E-08                                 |
| 0,2983 | 11,46822        | 11,49788       | 0,02966        | 1,65E-08                                 |

Die Auftragung von  $\chi_L$  in Abhängigkeit von  $x_G$  ergibt eine Gerade:



Aus dem Ordinatenabschnitt A folgt für  $\chi_{LM}$   $-2,57905 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Aus diesem Wert und der Steigung erhält man für  $\chi_G$ :

$$B = (\chi_G - \chi_{LM}) = 6,4707 \cdot 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Rightarrow \chi_G = B + \chi_{LM} = (6,4707 \cdot 10^{-8} - 2,57905 \cdot 10^{-9}) \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} = 6,212 \cdot 10^{-8} \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Für  $\chi_m$  folgt daraus und der Gleichung 27 mit  $M(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 76,72 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ :

$$c_m = 6,212 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot 76,72 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = \mathbf{4,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}}$$

Der Literaturwert für  $\chi_m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  ist mit  $4240 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  angegeben. Dies entspricht  $\chi_m(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 4,24 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Der von uns bestimmte Wert liegt somit um 12,5% über dem Literaturwert. Der Fehler ist sicherlich messtechnisch bedingt, d.h. konkret die Waage ist sehr empfindlich, so dass die von der Waage angezeigten Werte sehr schwanken, was wiederum das Ablesen der Werte erschwert. Andererseits liefert uns die oben dargestellte Gerade einen Wert A, der mit 15,6% Fehler behaftet ist. Der Wert der Steigung ist mit 3% Fehler behaftet. Diese Fehler pflanzen sich in der weiteren Rechnung fort.

Unter der Annahme  $\mu_{\text{perm}}^2 / (3kT) \gg \alpha$  lässt sich aus  $c = N_A m_0 \left( a + \frac{m_{\text{perm}}^2}{3kT} \right)$  das permanente

Dipolmoment  $\mu_{\text{perm}}$  für das Salz bestimmen:

$$m_{\text{perm}} = \sqrt{\frac{3kTc}{N_A m_0}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 4,77 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} \cdot 295,15 \text{ K}}{6,022136 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 1,256637 \cdot 10^{-6} \text{ VsA}^{-1} \text{ m}^{-1}}} = \mathbf{8,78 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2}$$

Die Abhängigkeit zwischen den ungepaarten Elektronen  $N_e$  und dem permanenten Dipolmoment ist gegeben durch:

$$m_{\text{perm}} = m_{\text{bohr}} \cdot \sqrt{N_e (N_e + 2)} \quad (30)$$

Durch umformen dieser Gleichung erhalten wir für  $N_e$

$$N_e = -1 \pm \sqrt{1 + (m_{\text{perm}} / m_{\text{bohr}})^2}$$

$\mu_{\text{bohr}} = 9,2741 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ . Wir setzen den von uns berechneten Wert für  $\mu_{\text{perm}}$  ein und erhalten

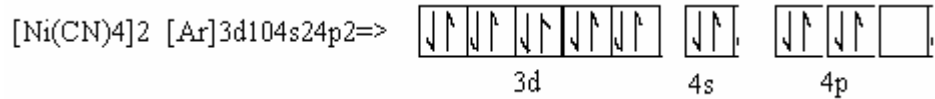
$$N_e = \mathbf{-1 \pm 1,38}$$

Wir erhalten somit für die Anzahl der ungepaarten Elektronen in Nickelsalz einen unbrauchbaren Wert von 0,38 und einen Wert  $|N_e| = 2,38$ .

Somit ergibt unsere Rechnung zwei ungepaarte Elektronen im  $\text{Ni}^{2+}$ -Ion. Schauen wir uns die Besetzung der Elektronenhülle von  $\text{Ni}^{2+}$  an, so bekommen wir tatsächlich zwei ungepaarte Elektronen!

### Aufgabe 2.3

$\text{Ni}^{2+} [\text{Ar}] 3d^8 \Rightarrow$   ungepaarte Elektronen  $\Rightarrow$  **paramagnetisch**



$\Rightarrow$  alle Elektronen sind gepaart  $\Rightarrow$  **diamagnetisch**

### Literatur

- 1 G. Wedler, „Lehrbuch der Physikalischen Chemie“, 4. Auflage, Wiley-VCH, 1997
- 2 Holleman-Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, 101. Auflage, Walter de Gruyter, 1995
- 3 CRC, „Handbook of chemistry and physics, 81<sup>st</sup> Edition, 2000