

# **Praktikum Instrumentelle Analytik**

**Sommersemester 2004**

**Protokoll zum Teil Magnetochemie**

Gruppe 1  
Jasmin Fischer

## 1.1 Kurze Zusammenfassung der theoretischen Grundlagen für den Versuch

Grundlage dieser Untersuchung sind die magnetischen Phänomene Diamagnetismus und Paramagnetismus.

Ein diamagnetischer Stoff enthält ausschließlich gepaarte Elektronen. Wird dieser Stoff in ein Magnetfeld gebracht, so induziert dieser ein Magnetfeld, das nach der Lenz'schen Regel dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Der Stoff wird also aus dem Magnetfeld herausgedrückt.

Ein paramagnetischer Stoff verfügt über ungepaarte Elektronen. In ein magnetische Feld gebracht, richten sich die magnetische Dipole in diesem Stoff so aus, dass sie dem äußeren Magnetfeld gleichgerichtet sind. Der Stoff wird in das Magnetfeld hineingezogen.

Da auch paramagnetische Stoffe über gepaarte Elektronen verfügen, ist auch hier ein diamagnetischer Effekt zu erwarten, der dem Paramagnetismus entgegengesetzt wirkt. Tatsächlich ist dies auch der Fall, allerdings ist der Diamagnetismus um einige Größenordnungen kleiner als der Paramagnetismus und wird im folgenden vernachlässigt.

In einer magnetischen Waage (Aufbau siehe unten) kann also der diamagnetische bzw. paramagnetische Charakter einer Substanz relativ einfach festgestellt werden. Darüber hinaus ist es aber auch möglich, Informationen über die Anzahl der ungepaarten Elektronen zu erhalten.

## 1.2 Theoretische Betrachtung der Elektronenkonfiguration von $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Die untersuchte Substanz ist  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Das Eisen in dieser Verbindung ist ein zweifach positiver Kation mit der Elektronenkonfiguration:



Da d-Orbitale fünffach entartet sind und beim Auffüllen der Orbitale das Pauli-Prinzip (an einem Ort dürfen nie mehrere Elektronen gleichen Spins sein) beachtet werden muss, ist liegen hier offensichtlich zwei gepaarte und vier ungepaarte Elektronen vor.

Eisensulfat muss also ein stark paramagnetischer Stoff sein.

Einen theoretischen Zusammenhang zwischen der Anzahl der ungepaarten Elektronen und der Stärke der magnetischen Eigenschaften eines Stoffes stellt die spin-only-Näherung dar:

$$\mu_s = g \sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

$\mu_s$  beschreibt nun das berechnete magnetische Moment dieser Substanz.  $g$  ist der Landé-Faktor, der für Elektronen bei etwa 2 liegt;  $\mu_B$  ist das Bohr'sche Magneton..

$S$  ist die Gesamtspinquantenzahl, die sich aus der Summe aller Spins (hier ist  $S = 2$ ) ergibt. Es ergibt sich also für das Eisensulfat einen berechneten magnetischen Moment von  $\mu_s = 4,89 \mu_B$ .

Die oben genannte Formel zur Berechnung von  $\mu_s$  vernachlässigt den Einfluss des Bahndrehimpulses. Dies ist für die 3d-Atome in guter Näherung möglich, da sich die Valenzelektronen schon sehr weit vom Kern entfernt aufhalten. Der Bahndrehimpuls ist also vernachlässigbar klein.

### 1.3 Grundlagen der experimentellen Ermittlung der Elektronenkonfiguration

$\mu$  kann nicht nur berechnet werden, sondern auch experimentell mithilfe der Magnetwaage ermittelt werden. Dazu wird zunächst der Ausschlag der Waage bei verschiedenen Temperaturen und bei eingeschaltetem Magnetfeld bestimmt. Es muss eine Korrektur von dem so erhaltenen Wert vorgenommen werden, da das Probenröhrchen aus Glas und somit diamagnetisch ist. Dieser diamagnetische Effekt wirkt dem paramagnetischen Effekt entgegen und vermindert somit das Messergebnis. Es muss also eine Röhrchenkorrektur vorgenommen werden.

Die so erhaltene  $\Delta m_{\text{korrr}}$ -Werte können nun zur Berechnung der Suszeptibilität  $\chi$  herangezogen werden:

$$\chi_G = (2 \cdot \Delta m_{\text{korrr}} \cdot g \cdot l) / (\mu_0 \cdot m \cdot H_{\text{max}}^2)$$

es bedeuten

$g = 9,81 \text{ m/s}^2$  (Erdbeschleunigung)

$l$  = Füllhöhe des Röhrchens

$\mu_0 = 1$  (magnetische Feldkonstante in cgs-Einheiten)

$H_{\text{max}}$  = magnetische Feldstärke des angelegten Feldes

$m$  = Masse der Probe

Die so erhaltenen Gramm-Suszeptibilität  $\chi_G$  wird nun in eine molare Größe  $\chi_{\text{mol}}$  umgerechnet:

$$\chi_{\text{mol}} = \chi_G \cdot M$$

Die Suszeptibilität einer paramagnetischen Substanz ist durch das Curie-Weiss-Gesetz mit der Temperatur verknüpft:

$$\chi_{\text{mol}} = C / (T \cdot \theta) \quad \text{Curie-Weiss-Gesetz}$$

$\mu_{\text{eff}}$  wird in Einheiten des Bohr'schen Magnetons angegeben ( $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-21} \text{ erg(Gaus)}$ )

$C$  = Currie-Konstante

$\theta$  = Weiss-Konstante

Eine graphische Darstellung von  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$  über  $T$  liefert also über den Kehrwert der Steigung die Curie-Konstante und über den T-Achsen-Abschnitt die Weiss-Konstante.

Es besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Curie-Konstante und dem magnetischen Moment  $\mu$ :

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu}} \sqrt{C}$$

$k$  = Boltzmann-Konstante

$C$  = Currie-Konstante

$N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$\mu = \mu_0 = 1$

Nun können der errechnete und der experimentell ermittelte Wert verglichen werden und somit die anfangs vermutete Elektronenkonfiguration bestätigt oder widerlegt werden.

## 1.4 Versuchsaufbau und Durchführung

Eine Methode, die Elektronenkonfiguration von Verbindungen zu bestimmen, besteht in einer magnetischen Messung nach der Gouy-Methode.

Der Aufbau für diese Messmethode sieht wie folgt aus:

Die Probensubstanz wird also zunächst sehr fein gemörsert und dann möglichst dicht in ein dünnes Glasstäbchen gefüllt. Wichtig ist es, die Masse der Probensubstanz möglichst genau zu bestimmen. Hierzu wird das Glasröhrchen einmal leer und einmal befüllt gewogen. Außerdem muss die Füllhöhe des Stäbchens bestimmt werden.

Die Probe wird nun in die magnetische Waage gehangen. Die Substanz muss so in der Waage angebracht werden, dass diese an ihrem unteren Ende an der Stelle des maximalen Magnetfeldes ist. Das andere Ende der Probe muss außerhalb des angelegten Magnetfeldes liegen.

In der Waage wird die Substanz indirekt mit flüssigem Stickstoff auf etwa 180K gekühlt. Um die Bildung von Eiskristallen in der Apparatur zu verhindern, wird diese zunächst evakuiert und dann mit Stickstoff auf einen Druck von ca. 100Torr gebracht.

Nun wird die Waage auf Null gebracht und das Magnetfeld wird eingeschaltet. Nach fünf Minuten Haltezeit wird der Wert an der Waage in mg gemessen. Die Temperatur wird nun sukzessive auf 200, 220 bzw. 240K erhöht und es werden die jeweiligen Messwerte an der Waage abgelesen.

## 1.5 Auswertung der Messung

Die untersuchte Substanz ist Eisensulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ). Vor der Versuchsdurchführung wurden folgende Daten aufgenommen:

Füllhöhe,  $l = 10,4\text{cm}$

Masse der Probensubstanz,  $m = 0,3652\text{g}$

magnetische Feldstärke des angelegten Feldes,  $H_{\text{max}} = 3590\text{ Oe}$

Molare Masse,  $M = 277,8\text{ g/mol}$

In der folgenden Tabelle sind die Werte der Messergebnisse und der Röhrenkorrektur. Die Werte für  $\chi_G$  wurden über die Gleichung

$$\chi_G = (2 \cdot \Delta m_{\text{korr}} \cdot g \cdot l) / (\mu_0 \cdot m \cdot H_{\text{max}}^2)$$

ermittelt.

Daraus wurde  $\chi_{\text{mol}}$  über  $\chi_{\text{mol}} = \chi_G \cdot M$  berechnet.

T [K]	$\Delta m$ [g]	RK* [g]	$\Delta m_{\text{korr}}$ [g]	$\chi_G$ [g]	$\chi_{\text{mol}}$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$\chi_{\text{mol}}^{-1}$ [mol/cm <sup>3</sup> ]
180,5	0,01375	0,00018	0,01393	$6,04 \cdot 10^{-5}$	0,0168	59,524
200,1	0,01222	0,00017	0,01239	$5,37 \cdot 10^{-5}$	0,0149	67,114
219,0	0,01124	0,00016	0,01140	$4,94 \cdot 10^{-5}$	0,0137	72,993
239,3	0,01041	0,00017	0,01057	$4,58 \cdot 10^{-5}$	0,0127	78,596

Im folgenden wird  $\chi_{\text{mol}}^{-1}$  über der Temperatur aufgetragen, um aus der Steigung über das Currie-Weiss-Gesetz die Curie-Konstante C und die Weiss-Konstante  $\theta$  zu ermitteln (Grafik siehe Anhang).

Die Steigung der so ermittelten Geraden beträgt  $0,3229\text{ mol/cm}^3\text{K}$ . Somit ist die Currie-Konstante  $C = 3,097\text{cm}^3\text{K/mol}$ .

Die Weiss-Konstante  $\theta$  ergibt sich aus dem T-Achsenabschnitt und ist somit  $\theta = -5,68\text{K}$ .

Aus der Currie-Konstante lässt sich  $\mu$  über die Gleichung

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N\mu}} \sqrt{C}$$

ermitteln.

$$\begin{aligned} \rightarrow \mu_{\text{eff}} &= 4,6153 \cdot 10^{-20} \text{ G / erg} \\ &= 4,977 \mu_{\text{B}} \end{aligned}$$

Im Punkt 1.2 wurde ein theoretisches  $\mu$  von  $\mu_s = 4,89 \mu_{\text{B}}$  berechnet. Stellt man diesen Wert gegen den experimentell ermittelten Wert, so kann lässt sich eine ungefähre Übereinstimmung feststellen. Somit ist die anfangs aufgestellte These., Eisensulfat verfüge über vier ungepaarte und ein gepaartes Elektron in den 3d-Orbitalen gestützt.

## 1.6 Vergleich mit Literaturwerten

Im Lenard Börnstein konnte folgender Wert für das magnetische Moment von  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  gefunden werden:  $\mu = 5,22$  (siehe Anhang). Außerdem konnte folgender Literaturwert<sup>1</sup> für das magnetische Moment von Fe(II) gefunden werden  $\mu_{\text{ber}} = 4,90 \mu_{\text{B}}$  (gefunden Wert bei  $\mu_{\text{eff}} = 5,0-5,6 \mu_{\text{B}}$ ).

Es ist also eine relativ gute Übereinstimmung der Literaturwerte mit dem Messergebnis festzustellen.

## 1.7 Allgemeine Fehlerbetrachtung

Der Messwert weist doch noch eine relativ große Abweichung vom errechneten Wert auf. Dieser Fehler kann durch diverse Ungenauigkeiten bei der Versuchsdurchführung entstanden sein:

- Bereits bei der Probenvorbereitung können sich Fehler eingeschlichen haben. Fehler verursachen kann zum Beispiel eine ungenaue Wägung der Probensubstanz. Auch die Waage hat eine gewisse Ungenauigkeit, die beachtet werden muss.
- Die Füllhöhe der Probensubstanz im Messröhrchen wurde mit einem Lineal abgemessen, was eine exakte Messung ebenfalls erschwert.
- Da bei der Auswertung an einer Stelle über das Volumen des Röhrchens integriert wird, muss die Substanz möglichst dicht gepackt werden. Bereits kleinste Einschlüsse von Luft können hier einen Fehler verursachen.
- Bei der Messung wird im Vakuum gearbeitet. Im Laufe der Messung konnte jedoch beobachtet werden, dass der Druck leicht anstieg. Es muss also eine undichte Stelle in der Apparatur geben. Luft hat ebenfalls magnetische Eigenschaften, die das Ergebnis verfälschen können.
- Vermutlich ist auch das Magnetfeld nicht immer exakt eingestellt, es muss also noch der Fehler der Maschine beachtet werden.
- Bei der Auswertung werden Näherungsfunktionen zur Hilfe genommen. Näherungen geben von Natur aus eben keine exakten Werte an, sondern möglichst genaue Umschreibungen der Tatsachen.

---

<sup>1</sup> Quelle: „Lehrbuch der Anorganischen Chemie“ Hollemann Wiberg, Walter de Gruyter, 1976, S.898

## 2.1 Bestimmung des Grundzustandes von Samarium (III)

Samarium hat die Elektronenkonfiguration  $4f^6 6s^2$ . Wird dieses ionisiert, werden zunächst die Elektronen aus dem  $6s$ -Orbital entfernt und anschließend die aus den  $4f$ -Orbitalen. Für  $\text{Sm}^{3+}$  ergibt sich also eine Elektronenkonfiguration von  $4f^5$ .

Zur Ermittlung des Grundterms müssen die Regeln von Hundt beachtet werden. Der Grundzustand ist der Zustand maximaler Spinmultiplizität. Dieser Zustand ist erreicht, wenn möglichst wenig Elektronen ungepaart sind. Beim  $\text{Sm}^{3+}$  können alle fünf Elektronen ungepaart in den  $4f$ -Orbitalen untergebracht werden:

$$\begin{array}{cccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow & \_ & \_ \\ +3 & +2 & +1 & 0 & -1 & -2 & -3 \end{array}$$

Somit ist die Spinquantenzahl des Grundterms gegeben durch

$$S = \sum s = 5/2$$

Bei Spingleichheit ist der Zustand der Grundzustand, der die höchste Bahndrehimpulsquantenzahl hat. Die Elektronen befinden sich also in den Orbitalen der höchsten magnetischen Quantenzahl  $l$  (s.o.).

Die Bahndrehimpulsquantenzahl ergibt sich aus

$$L = \sum l = 5$$

Es handelt sich also um einen H-Term der Spinmultiplizität  $5/2$ .

Bei gleicher Spinmultiplizität und gleicher Bahndrehimpulsquantenzahl ist nach Hundt derjenige Zustand der Grundzustand, für den bei weniger als halb gefüllter Unterschale die niedrigste Spin-Bahn-Kopplungsquantenzahl  $J$  erreicht wird. Die ist der Fall für

$$J = L - S = 5/2$$

Der Term des Grundzustandes lautet also

$${}^{2S+1}L_J \qquad {}^6H_{5/2}$$

## 2.2 Welches magnetische Moment wird für Samarium (III) erwartet?

Bei den Lanthaniden ist es nicht möglich, das magnetische Moment mit der spin-only-Näherung zu berechnen. Es muss folgende Gleichung benutzt werden:

$$\mu = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)} \mu_B$$

Für den Grundterm mit  $L = 5$  und  $S = 5/2$  ergibt sich also

$$\mu = 8,062 \mu_B$$

Es wird also ein magnetisches Moment von etwa  $\mu = 8,062 \mu_B$  erwartet.

### 3.1 Bestimmung der Elektronenkonfiguration von $p^1f^1$

Zur Bestimmung der Elektronenkonfiguration von  $p^1f^1$  muss zunächst die Überlegung angestellt werden, wie viele Möglichkeiten es gibt, die Elektronen in anzuordnen. Da sich ein Elektron in den p-Orbitalen und eins in den f-Orbitalen befindet, ergibt sich eine Anzahl von  $6 \cdot 14 = 84$  Möglichkeiten. Man beginnt nun, die verschiedenen Möglichkeiten zu permutieren und zeigt so alle möglichen Mikrozustände an, die in der Tabelle jeweils durch einen senkrechten Strich dargestellt sind.

$m_s$  ergibt sich aus der Summe aller Spins und  $m_l$  aus der Summe aller Nebenquantenzahlen  $l$ .

	1	0	-1
4			
3			
2			
1			
0			

Anschließend werden aus der so entstandenen Mikrozustandskarte die Terme der Verbindung ermittelt. Dazu geht man wie folgt vor:

Beginnend bei dem Mikrozustand mit dem höchsten  $m_l$  werden nach und nach Striche weggestrichen. Der Zustand  $m_l = 4$  und  $m_s = 0$  ist beispielsweise 9-fach entartet, da die Entartung im allgemeinen durch  $2n+1$  gegeben ist. Der Entartungsgrad beider Quantenzahlen wird anschließend multipliziert.

Betrachten wir beispielsweise den Zustand  $m_l = 4$  und  $m_s = 1$ , so ergibt sich für  $m_l$  eine Entartung von 9 und für  $m_s$  eine Entartung von 3, was eine Gesamtentartung von  $9 \cdot 3 = 27$  ausmacht.

Für jede Entartung des Mikrozustandes wird in der Mikrozustandskarte ein Mikrozustand gestrichen, der dann von dem jeweiligen Zustand schon eingenommen wird. Dies wird so lange durchgeführt, bis alle Striche in der Mikrozustandskarte bestimmten  $m_l$  und  $m_s$ -Werten zugeordnet sind:

	1	0	-1
4			
3			
2			
1			
0			

$L = 4, S = 0 \rightarrow 9$ -fach entartet

|  $L = 3, S = 1 \rightarrow 7 \cdot 3 = 21$ -fach entartet

|

$L = 4, S = 1 \rightarrow 9 \cdot 3 = 27$ -fach entartet

|  $L = 2, S = 0 \rightarrow 5$ -fach entartet

|

$L = 3, S = 0 \rightarrow 7$ -fach entartet

|  $L = 2, S = 1 \rightarrow 5 \cdot 3 = 15$ -fach entartet

|

Aus der Mikrozustandskarte ergeben sich also folgende Terme:

$$\begin{aligned}
 &^1G, ^3G \\
 &^1F, ^3F \\
 &^1D, ^3D \\
 &^1P, ^3P
 \end{aligned}$$

Was jetzt noch zu berechnen ist, sind die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen  $J$ . Sie wird wie folgt ermittelt:

$$\begin{aligned}
 J = L+S, L+S-1, L+S-2, \dots L-S & \quad \text{für } L \geq S \\
 J = S+L, S+L-1, S+L-2, \dots S-L & \quad \text{für } S \geq L
 \end{aligned}$$

Durch diese Berechnungen ergeben sich folgende Terme für die Elektronenkonfiguration  $p^1f^1$ :

$$\begin{aligned}
 &^1G_4, \\
 &^3G_5, ^3G_4, ^3G_3 \\
 &^1F_3 \\
 &^3F_4, ^3F_3, ^3F_2 \\
 &^1D_2 \\
 &^3D_3, ^3D_2, ^3D_1 \\
 &^1P_1 \\
 &^3P_2, ^3P_1, ^3P_0
 \end{aligned}$$

### 3.2 Bestimmung des Grundterms der Elektronenkonfiguration $p^1f^1$

Wie bereits in Aufgabe zwei erläutert, kann der Term des Grundzustandes anhand der Hund'schen Regeln ermittelt werden. Nach diesen Regeln ist der Grundzustand bei der Elektronenkonfiguration  $p^1f^1$  gegeben durch den Term  $^3G_3$ .

#### 4. Betrachtung einer hypothetischen Gold(IV)-Verbindung

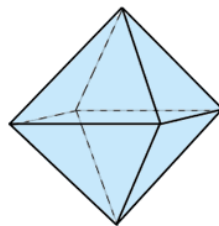
Gold ist eines der Edelmetalle und hat die Elektronenkonfiguration  $4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Die betrachtete Verbindung ist das  $K_2AuF_6$ . Es handelt sich hier also um ein  $AuF_6^{2-}$ -Anion. Da Fluoride für ihre starke Elektronegativität bekannt sind, ist davon auszugehen, dass diese mit der Oxidationszahl  $-I$  das Gold in ein Kation überführen, dessen Oxidationszahl somit  $+4$  wäre.

Gold wird also ionisiert und gibt dabei vier Elektronen ab. Das erste Elektron wird zunächst aus dem  $6s$ -Orbital genommen und die weiteren drei Elektronen aus den  $5d$ -Orbitalen. Folglich hat das Au (VI)-Ion folgende Elektronenkonfiguration:  $4f^{10}5d^7$ .

Es existieren also sieben Elektronen in der Valenzschale. Ausgehend von freien Ionen kann von entarteten Orbitalen ausgegangen werden. Das bedeutet, die Orbitale haben alle die gleiche Energie und werden nach den Regeln von Hundt und Pauli aufgefüllt. Es wäre also folgende Aufteilung der Elektronen zu beobachten:

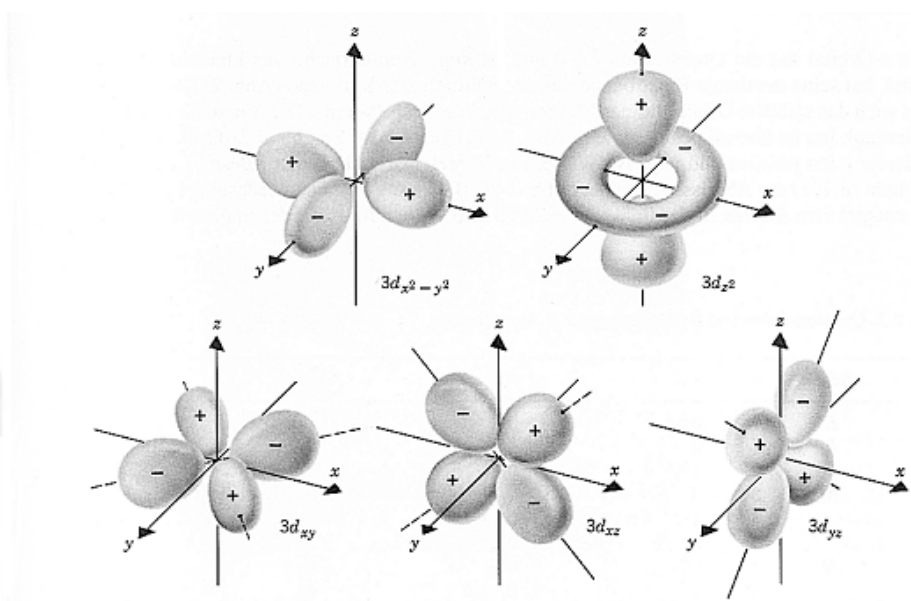


Tatsächlich sind die Orbitale aber nicht entartet, sondern sie spalten in verschiedene Energieniveaus auf. Bei einer Bindung mit sechs Liganden wird nach dem VSEPR-Prinzip eine oktaedrische Koordinierung des Zentralteilchens angenommen:

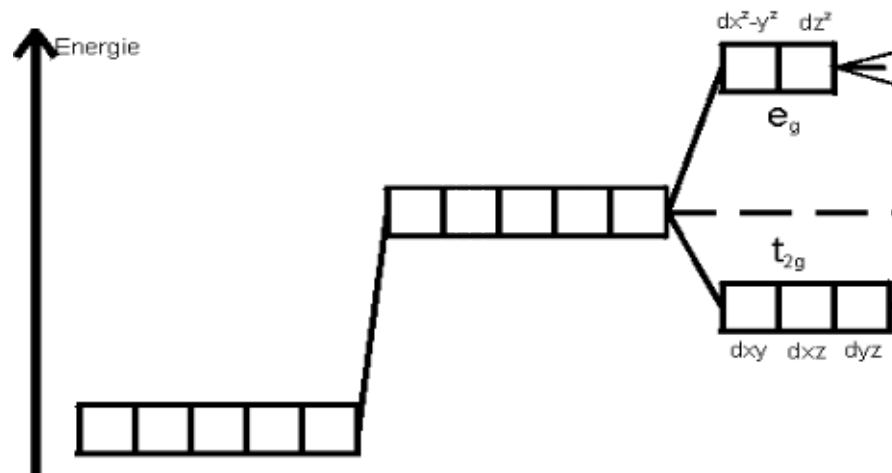


Im Zentrum dieses Oktaeders befindet sich nun also das Gold(VI)-Ion und auf den Ecken sitzen die Fluoride.

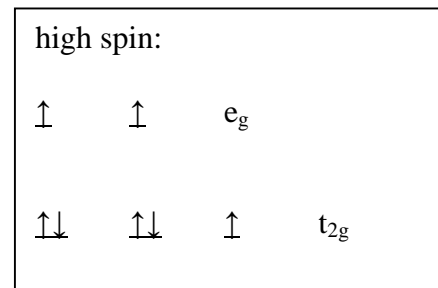
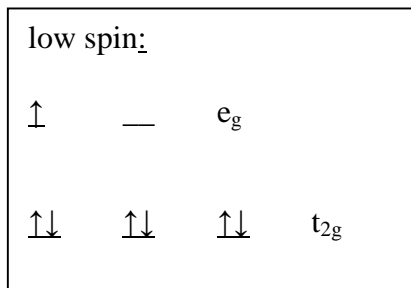
Eine Betrachtung der Form der  $d$ -Orbitale macht plausibel, weshalb diese in ihren Energien aufspalten:



Nimmt man nämlich jetzt an, das Gold(IV)-Ion läge im Zentrum des Koordinatensystems und die Fluoride würden einen Oktaeder um dieses Zentrum herum bilden, fällt auf, dass die Orbitale  $x^2-y^2$  und  $z^2$  sehr nah an den Liganden liegen. Die Elektronen innerhalb der beiden Orbitale kommen sich folglich sehr nahe und die Abstoßungskräfte steigen an. Im oktaedrischen Ligandenfeld sind also die  $x^2-y^2$  und  $z^2$  energetisch etwas angehoben, während die  $xy$ -,  $xz$ - und  $yz$ -Orbitale energetisch abgesenkt werden:



Nun gibt es mehrere Möglichkeiten, die Elektronen auf die Orbitale zu verteilen. Es ergibt sich eine low-spin-Komplex, wenn die abgesenkten Orbitale voll mit gepaarten Elektronen besetzt sind und das siebte Elektron im  $e_g$ -Zustand ist. Außerdem ist ein high-spin Zustand denkbar, bei dem nur vier gepaarte und dafür drei ungepaarte Elektronen vorliegen:



Die Anzahl der ungepaarten Elektronen hat direkten Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften eines Stoffes. Eine magnetische Messung des  $\text{AuF}_6^{2-}$  gibt also Auskunft darüber, ob in diesem Fall ein high-spin oder ein low-spin vorliegt.

Unabhängig davon, ob eine high-spin oder eine low-spin-Verbindung vorliegt, wird eine Messung der Suszeptibilität zeigen, dass die Substanz paramagnetisch ist. Die zeigt sich zum einen in der Größe der Suszeptibilität, zum anderen daran, dass die Suszeptibilität eines paramagnetischen Stoffes von der Temperatur abhängt (sie steigt mit T), eine Eigenschaft, die sie nicht mit diamagnetischen Stoffen teilen.

Welche Werte können nun für die magnetischen Momente der untersuchten Substanz angenommen werden?

Die spin-only-Näherung, die auch bereits in Aufgabe 1 angewandt wurde, dient hier zur Berechnung des magnetischen Moments  $\mu$ :

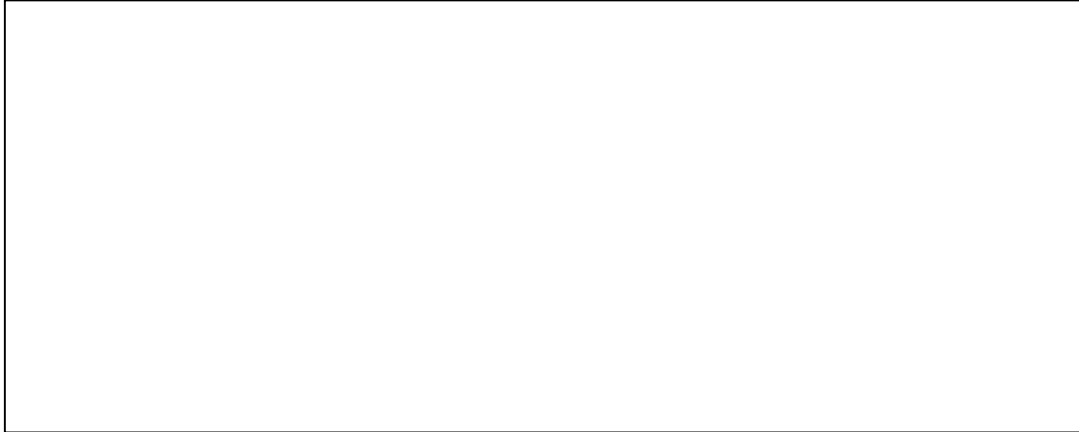
$$\mu = g\sqrt{S(S+1)} \mu_B$$

Somit ergibt sich für den low-spin mit einer Spinquantenzahl  $S = 1/2$  ein magnetisches Moment von  $\mu = 17,32 \mu_B$  und für den high-spin mit  $S = 3/2$  ein magnetisches Moment von  $\mu = 3,873 \mu_B$ .

Eine Bestimmung des magnetischen Moments ist entweder über die Gouy-Methode möglich, die bereits in Aufgabe 1 angewandt wurde oder durch die Faraday-Methode. Der Unterschied besteht darin, dass die Probe bei der Faraday-Methode in ein inhomogenes Magnetfeld (allerdings mit konstanter Änderung) gebracht wird. Hierfür ist bedeutend weniger Probensubstanz notwendig als bei der Gouy-Methode.

**5. Ni(acac)<sub>2</sub> ist rot und diamagnetisch. Beim Lösen in H<sub>2</sub>O erhält man eine grüne paramagnetische Lösung. Wie kommt dieses Phänomen zustande?**

Ni(acac)<sub>2</sub> liegt in fester Form als quadratisch-planarer Komplex vor. Bei quadratisch-planar angeordneten Liganden spaltet das Ligandenfeld folgendermaßen auf:



Besetzt man die Orbitale nach Hundt und Pauli, wird schnell ersichtlich, dass die acht Valenzelektronen des Nickels alle gepaart sind. Folglich ist die Substanz diamagnetisch.

In Wasser gelöst geht die Anordnung des Ni(acac)<sub>2</sub> von der quadratisch-planaren in eine tetraedrische über. Die Ligandenfeldaufspaltung im Tetraederfeld ist wie folgt:



Die Besetzung der Orbitale führt hier zu einem paramagnetischen Stoff, da zwei ungepaarte Elektronen vorliegen.