



Praktikum

Grundlagen der Materialwissenschaften

FB Chemieingenieurwesen

Labor für Anorg. Chemie
Angew. Materialwiss.

Magnetismus von Übergangsmetallkomplexen

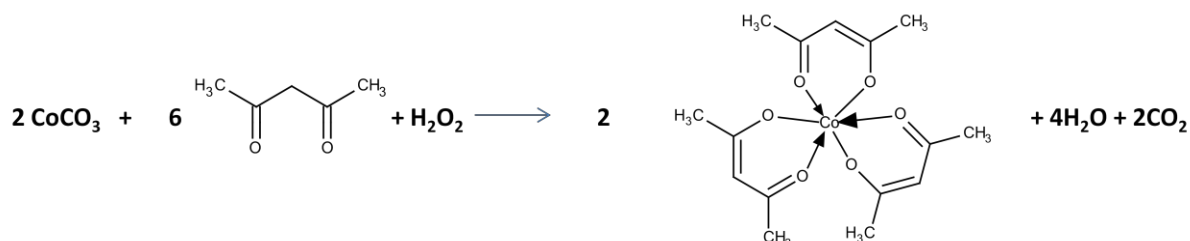
Version 05/2013

Synthese von Triacetylacetonatcobalt(III) [$\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_3$]

1,114 g (0,0084 mol) Cobaltcarbonat $\cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit 8,000 ml Acetylaceton (0,078mol) im 100 ml Rundkolben auf 90 °C erhitzen und rühren. Zutropfen von 12,0 ml H_2O_2 –Lsg.(10%ig) über einen Zeitraum von 45 min.

Die Lösung färbt sich grün und der Komplex fällt in Form von dunkelgrünen Kristallen aus.

Der Kolben mit der Mischung wird in einem Salz-Eisbad abgekühlt. Kristalle über eine Glasfritte filtrieren und dreimal mit 5 mL DI Wasser waschen. Rückstand 48 h bei 110 °C trocknen



Synthese von Triacetylacetonatmangan(III) [$\text{Mn}^{\text{III}}(\text{acac})_3$]

0,75 g (0,0054 mol) Kaliumpermanganat in 15 mL DI Wasser unter Rühren bei 80 °C lösen. Die Lösung mit Eis auf Raumtemperatur kühlen und unter schnellem Rühren, langsam 3,5 mL (\equiv 0,033 mol) Acetylaceton hinzutropfen. Bei zu schnellem Zutropfen ist eine starke Schaumbildung zu beobachten, die zum Überlaufen führen kann.

Nach vollständiger Zugabe, die Lösung 5 Minuten zum Sieden erhitzen und anschließend das Becherglas in Eis abschrecken. $\text{Mn}(\text{acac})_3$ fällt in Form von braun-schwarzen Kristalliten aus.

Kristalle über eine Glasfritte filtrieren und dreimal mit 5 mL DI Wasser waschen und 10 Minuten trocken filtrieren. Rückstand 30 Minuten im Vakuumtrockenschrank trocknen umstörendes „diamagnetisches“ Wasser abzutrennen.

Charakterisierung

Die Ausbeute beider Komplexe soll bestimmt werden und das IR-Spektrum soll aufgenommen und ausgewertet werden.

Die Volumenssuszeptibilität (χ_V) des hergestellten Komplexes soll mittels der Magnetwaage „MKII“ ermittelt werden.

Auswertung

Theoretisch ergibt sich die Suszeptibilität χ aus dem Quotienten der Magnetisierbarkeit und der Feldstärke.

a) Berechnung von μ_{eff}

Die Volumenssuszeptibilität kann über das Volumen des Probenröhrchens

$$V = r^2 l \quad (1) \text{ und der Dichte } d = m/V \quad (2)$$

in die Massensuszeptibilität umgerechnet werden mit

$$\chi_g = \chi_V/d \quad (3)$$

mit der molaren Masse des Komplexes ergibt sich daraus die molare Suszeptibilität

$$\chi_M = (\chi_g)(M) \quad (4)$$

Um das magnetische Moment (μ_{eff}) zu berechnen, muss die molare Suszeptibilität um den Betrag des diamagnetischen Moments korrigiert werden. (siehe Anhang bzw. angefügte Veröffentlichung)

$$\chi_M' = \chi_M \text{ (diamagnetische Korrektur)} \quad (5) \text{ Das magnetische Moment kann}$$

dann durch (6) berechnet werden.

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83 [(\chi_M')(T)]^{1/2} \mu_B \quad (6)$$

b) Berechnung der Zahl der ungepaarten Elektronen in dem Komplex

Die Zahl ungepaarter Elektronen lässt sich mit folgender Formel berechnen:

$$\mu_{\text{eff}} = [n(n+2)]^{1/2}$$

mit n = Anzahl ungepaarter Elektronen

c) Einordnung des Komplexes (high-spin oder low-spin) mit Hilfe der spin-only-Näherung

d) Vergleich mit Literaturwerten für Mn^{3+} -Komplexe (siehe Anhang)

Diamagnetische Suszeptibilitäten einiger chemischer Spezies

Cations ^b		Anions	
Li ⁺	-1.0	F ⁻	-9.1
Na ⁺	-6.8	Cl ⁻	-23.4
K ⁺	-14.9	Br ⁻	-34.6
Rb ⁺	-22.5	I ⁻	-50.6
Cs ⁺	-35.0	NO ₃ ⁻	-18.9
Tl ⁺	-35.7	ClO ₃ ⁻	-30.2
NH ₄ ⁺	-13.3	ClO ₄ ⁻	-32.0
Hg ²⁺	-40.0	CN ⁻	-13.0
Mg ²⁺	-5.0	NCS ⁻	-31.0
Zn ²⁺	-15.0	OH ⁻	-12.0
Pb ²⁺	-32.0	SO ₄ ²⁻	-40.1
Ca ²⁺	-10.4	O ²⁻	-12.0

Neutral Atoms			
H	-2.93	As(III)	-20.9
C	-6.00	Sb(III)	-74.0
N (ring)	-4.61	F	-6.3
N (open chain)	-5.57	Cl	-20.1
N (imide)	-2.11	Br	-30.6
O (ether or alcohol)	-4.61	I	-44.6
O (aldehyde or ketone)	-1.73	S	-15.0
P	-26.3	Se	-23.0
As(V)	-43.0		

Some Common Ligands			
H ₂ O	-13	C ₂ O ₄ ²⁻	-25
NH ₃	-18	acetylacetonate	-52
C ₂ H ₄	-15	pyridine	-49
CH ₃ COO ⁻	-30	bipyridyl	-105
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	-46	o-phenanthroline	-128

Constitutive Corrections			
C=C	5.5	N=N	1.8
C=C—C=C	10.6	C=N—R	8.2
C≡C	0.8	C—Cl	3.1
C in benzene ring	0.24	C—Br	4.1

^a Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer-Verlag: New York, 1986; p 3.

^b The inner core diamagnetism of the first-row transition metals can be taken as approximately -13×10^{-6} (cgs units) mol⁻¹.

Central metal	No. of d electrons	High spin complexes			Low spin complexes		
		No. of unpaired electrons	μ (expt) BM	μ (calc) ^b BM	No. of unpaired electrons	μ (expt) BM	μ (calc) ^b BM
Ti ³⁺	1	1	1.73	1.73	—	—	—
V ⁴⁺	1	1	1.68–1.78	1.73	—	—	—
V ³⁺	2	2	2.75–2.85	2.83	—	—	—
V ²⁺	3	3	3.80–3.90	3.88	—	—	—
Cr ³⁺	3	3	3.70–3.90	3.88	—	—	—
Mn ⁴⁺	3	3	3.8–4.0	3.88	—	—	—
Cr ²⁺	4	4	4.75–4.90	4.90	2	3.20–3.30	2.83
Mn ³⁺	4	4	4.90–5.00	4.90	2	3.18	2.83
Mn ²⁺	5	5	5.65–6.10	5.92	1	1.80–2.10	1.73
Fe ³⁺	5	5	5.70–6.0	5.92	1	2.0–2.5	1.73
Fe ²⁺	6	4	5.10–5.70	4.90	0	—	—
Co ³⁺	6	4	—	4.90	0	—	—
Co ²⁺	7	3	4.30–5.20	3.88	1	1.8	1.73
Ni ³⁺	7	3	—	3.88	1	1.8–2.0	1.73
Ni ²⁺	8	2	2.80–3.50	2.83	—	—	—
Cu ²⁺	9	1	1.70–2.20	1.73	—	—	—

^a Burger, K. *Coordination Chemistry: Experimental Methods*; Butterworth: London, 1973.

^b Spin-only value.

Table 1. Values of χ_{Di} for Atoms in Covalent Species

Atom	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Atom	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Atom	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Atom	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Ag	-31.0	C (ring)	-6.24	Li	-4.2	S	-15.0
Al	-13.0	Ca	-15.9	Mg	-10.0	Sb(III)	-74.0
As(III)	-20.9	Cl	-20.1	N (ring)	-4.61	Se	-23.0
As(V)	-43.0	F	-6.3	N (open chain)	-5.57	Si	-13
B	-7.0	H	-2.93	Na	-9.2	Sn(IV)	-30
Bi	-192.0	Hg(II)	-33.0	O	-4.6	Te	-37.3
Br	-30.6	I	-44.6	P	-26.3	Tl(I)	-40.0
C	-6.00	K	-18.5	Pb(II)	-46.0	Zn	-13.5

Table 2. Values of λ_i for Specific Bond Types

Bond ^a	$\lambda_i/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Bond	$\lambda_i/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Bond	$\lambda_i/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Bond	$\lambda_i/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
C=C	+5.5	Cl-CR ₂ CR ₂ -Cl	+4.3	Ar-Br	-3.5	Imidazole	+8.0
C≡C	+0.8	R ₂ CCl ₂	+1.44	Ar-Cl	-2.5	Isoxazole	+1.0
C=C-C=C	+10.6	RCHCl ₂	+6.43	Ar-I	-3.5	Morpholine	+5.5
Ar-C≡C-Ar ^b	+3.85	C-Br Br-	+4.1	Ar-COOH	-1.5	Piperazine	+7.0
CH ₂ =CH-CH ₂ -(allyl)	+4.5	CR ₂ CR ₂ -Br C-	+6.24	Ar-C(=O)NH ₂	-1.5	Piperidine	+3.0
C=O	+6.3	I	+4.1	R ₂ C=N-N=CR ₂	+10.2	Pyrazine	+9.0
COOH	-5.0	Ar-OH	-1	RC≡C-C(=O)R	+0.8	Pyridine	+0.5
COOR	-5.0	Ar-NR ₂	+1	Benzene	-1.4 ^c	Pyrimidine	+6.5
C(=O)NH ₂	-3.5	Ar-C(=O)R	-1.5	Cyclobutane	+7.2	α- or γ-Pyrone	-1.4
N=N	+1.85	Ar-COOR	-1.5	Cyclohexadiene	+10.56	Pyrrole	-3.5
C=N-	+8.15	Ar-C=C	-1.00	Cyclohexane	+3.0	Pyrrolidine	+0.0
-C≡N	+0.8	Ar-C≡C	-1.5	Cyclohexene	+6.9	Tetrahydrofuran	+0.0
-N≡C	+0.0	Ar-OR	-1	Cyclopentane	+0.0	Thiazole	-3.0
N=O	+1.7	Ar-CHO	-1.5	Cyclopropane	+7.2	Thiophene	-7.0
-NO ₂	-2.0	Ar-Ar	-0.5	Dioxane	+5.5	Triazine	-1.4
C-Cl	+3.1	Ar-NO ₂	-0.5	Furan	-2.5		

^aOrdinary C-H and C-C single bonds are assumed to have a λ value of 0.0 emu mol⁻¹. ^bThe symbol Ar represents an aryl ring. ^cSome sources list the λ value for a benzene ring as -18.00 to which three times $\lambda(\text{C}=\text{C})$ must then be added. To minimize the calculations involved, this convention was

Table 3. Values of χ_{Di} for Anions

Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Anion	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
AsO ₃ ³⁻	-51	C ₅ H ₅ ⁻	-65	NCO ⁻	-23	S ₃ O ₃ ²⁻	-46
AsO ₄ ³⁻	-60	C ₆ H ₅ COO ⁻	-71	NCS ⁻	-31.0	S ₂ O ₈ ²⁻	-78
BF ₄ ⁻	-37	CO ₃ ²⁻	-28.0	O ²⁻	-12.0 ^a	HSO ₄ ⁻	-35.0
BO ₃ ³⁻	-35	C ₂ O ₄ ²⁻	-34	OAc ⁻	-31.5	Se ²⁻	-48 ^b
Br ⁻	-34.6	F ⁻	-9.1	OH ⁻	-12.0	SeO ₃ ²⁻	-44
BrO ₃ ⁻	-40	HCOO ⁻	-17	PO ₃ ³⁻	-42	SeO ₄ ²⁻	-51
Cl ⁻	-23.4	I ⁻	-50.6	PtCl ₆ ²⁻	-148	SiO ₃ ²⁻	-36
ClO ₃ ⁻	-30.2	IO ₃ ⁻	-51	S ²⁻	-30	T ²⁻	-70
ClO ₄ ⁻	-32.0	IO ₄ ⁻	-51.9	SO ₃ ²⁻	-38	TeO ₃ ²⁻	-63
CN ⁻	-13.0	NO ₂ ⁻	-10.0	SO ₄ ²⁻	-40.1	TeO ₄ ²⁻	-55
		NO ₃ ⁻	-18.9				

^aThe value of χ_{Di} for O²⁻ is reported as -6.0 in some sources. ^bThis value is uncertain.

Table 4. Values of χ_{Di} for Common Ligands

Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Ligand	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Acac ⁻	-52	Ethylene	-15	NH ₃	-18	Pyrazine	-50
Bipy	-105	Glycinate	-37	Phen	-128	Pyridine	-49
CO	-10	H ₂ O	-13	o-PBMA	-194	Salen ²⁻	-182
C ₅ H ₅ ⁻	-65	Hyrdazine	-20	Phthalocyanine	-442	Urea	-34
En	-46.5	Malonate	-45	PPh ₃	-167		

Note: Abbreviations: acac = acetylacetonate, bipy = 2,2'-dipyridyl, en = ethylenediamine, phen = phenanthroline, PBMA = phenylenebisdimethylarsine, salen = ethylenebis(salicylaminatate)

Table 5. Values of χ_{Df} for Common Solvents of Crystallization

Solvent	$\chi_{Df}/(1 \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹)	Solvent	$\chi_{Df}/(1 \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹)	Solvent	$\chi_{Df}/(1 \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹)	Solvent	$\chi_{Df}/(1 \times 10^{-6}$ emu mol ⁻¹)
CCl ₄	-66.8	CH ₃ CN	-27.8	CH ₃ C(=O)OC(=O)CH ₃	-52.8	Cyclohexane	-68
CHCl ₃	-58.9	1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	-59.6	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CN	-50.4	Hexane	-74.1
CH ₂ Cl ₂	-46.6	CH ₃ COOH	-31.8	CH ₃ C(=O)OCH ₂ CH ₃	-54.1	Triethylamine	-83.3
CH ₃ Cl	-32.0	CH ₃ CH ₂ OH	-33.7	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	-56.4	Benzonitrile	-65.2
CH ₃ NO ₂	-21.0	HOCH ₂ CH ₂ OH	-38.9	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	-55.5	Toluene	-65.6
CH ₃ OH	-21.4	CH ₃ CH ₂ SH	-44.9	Pentane	-61.5	Isooctane	-99.1
CCl ₃ COOH	-73.0	CH ₃ C(=O)CH ₃	-33.8	<i>o</i> -Dichlorobenzene	-84.4	Naphthalene	-91.6
CF ₃ COOH	-43.3			Benzene	-54.8		

Table 6. Values of χ_{Di} for Cations

Cation	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Cation	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$	Cation	$\chi_{Di}/(1 \times 10^{-6} \text{ emu mol}^{-1})$
Ag ⁺	-28	Ir ⁴⁺	-29	Rh ⁴⁺	-18
Ag ²⁺	-24 ^a	Ir ⁵⁺	-20	Ru ³⁺	-23
Al ³⁺	-2	K ⁺	-14.9	Ru ⁴⁺	-18
As ³⁺	-9 ^a	La ³⁺	-20	S ⁴⁺	-3
As ⁵⁺	-6	Li ⁺	-1.0	S ⁶⁺	-1
Au ⁺	-40 ^a	Lu ³⁺	-17	Sb ³⁺	-17 ^a
Au ³⁺	-32	Mg ²⁺	-5.0	Sb ⁵⁺	-14
B ³⁺	-0.2	Mn ²⁺	-14	Sc ³⁺	-6
Ba ²⁺	-26.5	Mn ³⁺	-10	Se ⁴⁺	-8
Be ²⁺	-0.4	Mn ⁴⁺	-8	Se ⁶⁺	-5
Bi ³⁺	-25 ^a	Mn ⁶⁺	-4	Si ⁴⁺	-1
Bi ⁵⁺	-23	Mn ⁷⁺	-3	Sm ²⁺	-23
Br ⁵⁺	-6	Mo ²⁺	-31	Sm ³⁺	-20
C ⁴⁺	-0.1	Mo ³⁺	-23	Sn ²⁺	-20
Ca ²⁺	-10.4	Mo ⁴⁺	-17	Sn ⁴⁺	-16
Cd ²⁺	-24	Mo ⁵⁺	-12	Sr ²⁺	-19.0
Ce ³⁺	-20	Mo ⁶⁺	-7	Ta ⁵⁺	-14
Ce ⁴⁺	-17	N ⁵⁺	-0.1	Tb ³⁺	-19
Cl ⁵⁺	-2	NH ⁴⁺	-13.3	Tb ⁴⁺	-17
Co ²⁺	-12	N(CH ₃) ₄ ⁺	-52	Te ⁴⁺	-14
Co ³⁺	-10	N(C ₂ H ₅) ₄ ⁺	-101	Te ⁶⁺	-12
Cr ²⁺	-15	Na ⁺	-6.8	Th ⁴⁺	-23
Cr ³⁺	-11	Nb ⁵⁺	-9	Ti ³⁺	-9
Cr ⁴⁺	-8	Nd ³⁺	-20	Ti ⁴⁺	-5
Cr ⁵⁺	-5	Ni ²⁺	-12	Tl ⁺	-35.7
Cr ⁶⁺	-3	Os ²⁺	-44	Tl ³⁺	-31
Cs ⁺	-35.0	Os ³⁺	-36	Tm ³⁺	-18
Cu ⁺	-12	Os ⁴⁺	-29	U ³⁺	-46
Cu ²⁺	-11	Os ⁶⁺	-18	U ⁴⁺	-35
Dy ³⁺	-19	Os ⁸⁺	-11	U ⁵⁺	-26
Er ³⁺	-18	P ³⁺	-4	U ⁶⁺	-19
Eu ²⁺	-22	P ⁵⁺	-1	V ²⁺	-15
Eu ³⁺	-20	Pb ²⁺	-32.0	V ³⁺	-10
Fe ²⁺	-13	Pb ⁴⁺	-26	V ⁴⁺	-7
Fe ³⁺	-10	Pd ²⁺	-25	V ⁵⁺	-4
Ga ³⁺	-8	Pd ⁴⁺	-18	VO ²⁺	-12.5
Ge ⁴⁺	-7	Pm ³⁺	-27	W ²⁺	-41
Gd ³⁺	-20	Pr ³⁺	-20	W ³⁺	-36
H ⁺	0	Pr ⁴⁺	-18	W ⁴⁺	-23
Hf ⁴⁺	-16	Pt ²⁺	-40	W ⁵⁺	-19
Hg ²⁺	-40.0	Pt ³⁺	-33	W ⁶⁺	-13
Ho ³⁺	-19	Pt ⁴⁺	-28	Y ³⁺	-12
I ⁵⁺	-12	Rb ⁺	-22.5	Yb ²⁺	-20
I ⁷⁺	-10	Re ³⁺	-36	Yb ³⁺	-18
In ³⁺	-19	Re ⁴⁺	-28	Zn ²⁺	-15.0
Ir ⁺	-50	Re ⁶⁺	-16	Zr ⁴⁺	-10
Ir ²⁺	-42	Re ⁷⁺	-12		
Ir ³⁺	-35	Rh ³⁺	-22		