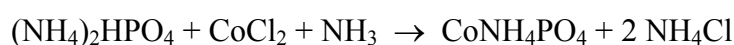


Versuch M4:

Darstellung von Cobaltammoniumphosphat Monohydrat ($\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

Cobaltammoniumphosphat Monohydrat soll nach folgender Vorschrift dargestellt werden. Die Phasenreinheit des Präparats wird mittels Röntgen-Pulver-Diffraktometrie überprüft. Die magnetischen Eigenschaften werden durch eine Messung an der FARADAY - Waage bestimmt.



Chemikalien	Formel	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Ammoniaklösung (konz)	NH_3	C, N	10-23-34-50	9-16-26-36/37/39-45-61
Kobalt(II)chlorid-hexahydrat	$\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	T, N	49-22-42/43-50/53	53-22-45-60-61
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	Xn	22-36 34-37	22
Salzsäure (konz.)	HCL	C		26-36/37/39-45
Ammoniumhydrogenphosphat	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$			22-24/25
Dest. Wasser	H_2O			

a) Durchführung:

3g Cobaltchlorid-Hexahydrat werden in 50ml Wasser und 3 ml konz. Salzsäure gelöst, mit 1g NH_4Cl und 2,5g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ in wenig Wasser gelöst versetzt. Dann zum Sieden erhitzt und unter Rühren mit konz. NH_3 -Lsg. versetzt bis die Lösung leicht alkalisch reagiert. Das Ganze wird 1 Std. auf dem heißen Wasserbad belassen. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit 0,5%iger $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lsg. chloridfrei, dann mit 60%igem Ethanol und Diethylether gewaschen und im Exsikkator über Trockengel im Vakuum getrocknet.

Es ist eine Umsatz- und Ausbeuteberechnung für das Präparat durchzuführen, und im Protokoll Teil a darzustellen.

b) Magnetochemische Messung nach FARADAY (Betreuer: Dr. Pausch)

Vorbemerkung

Magnetische Messungen sind eine wichtige Methode zur Charakterisierung von Substanzen.

Bezüglich der Messverfahren unterscheidet man zwischen

- Gravitationsverfahren
 - Faraday – Verfahren
 - Gouy – Verfahren
 - Quincke – Verfahren
- Induktionsverfahren
 - AC – DC - Magnetometer
 - SQUID – Magnetometer
 - MPMS / PPMS

Die magnetischen Eigenschaften von Stoffen lassen sich charakterisieren als

- Diamagnetismus
- Paramagnetismus
- Ferromagnetismus
- Antiferromagnetismus
- Ferrimagnetismus

Aufgabe

Mit dem von Ihnen nach a) dargestellten Präparat Cobaltammoniumphosphat führen Sie eine Tieftemperatur-Messung nach Faraday durch. Die Messparameter werden unmittelbar vor der Messung mit dem Assistenten festgelegt.

Weitere Aufgabe ist es, mit dem erhaltenen Datensatz diese Messung nach den im Folgenden angegebenen Algorithmen auszuwerten, die Ergebnisse zu kommentieren und mit der Theorie sowie den Angaben in der Literatur zu vergleichen. Die Messdaten werden Ihnen im Seminar zur Magnetochemie an Beispielen erläutert. Außerdem finden Sie eine Aufstellung weiter unten in dieser Beschreibung.

Das Protokoll ist im Kopf mit Namen und dem Datum der Abgabe zu versehen.

Auswertung und Algorithmen

Im Header des Messprotokolls finden Sie Archivierdaten und die sog. Grunddaten wie:

- Einwaage (**EI**) [mg]
- Feldstärke (**H**) [Kgauss]
- Feldstärkegradient (**HD**) [Kgauss²*cm⁻¹]
- Molmasse (**M**) [g/Mol]
- Magnet. Stöchiometrie (**ST**)
- Diamagn. Röhrchenkorrektur (**RK**) [mg]
- Diamagnet. Korrektur der Substanz (**DW**) [10⁶*cm³*g⁻¹]
- Zahl der Messwerte (**AN**)

Die Messdaten bestehen aus 3 Spalten, von denen nur Spalte 2 und 3 zur Auswertung benötigt werden

- Temp.abhängiger Gewichtseffekt nach Feldeinstellung (wird z.A. nicht benötigt)
- Probertemperatur (**TK**) [K]
- Eff. Gewichtseffekt (f(T,H)) (**DG**) [mg]

Aus diesen Daten wird eine Grafik DG // T mit (T = TK) erstellt (Grafik 1).

Der hier tabellierte eff. Gewichtseffekt (DG) ist die Summe aus dem diamagnetischen und paramagnetischen Effekt der Probe und dem diamagnetischen Effekt des Quarzgefäßes, in dem sich die Probe zur Messung befindet. Da diese diamagnetischen Anteile dem paramagnetischen Effekt entgegen gerichtet sind, müssen zur Berechnung des rein paramagnetischen Effekts folglich die diamagnetischen Anteile zum eff. Gewichtswert (DG) addiert werden.

$$(1) \quad \Delta G = DG + RK + DK \quad [\text{mg}]$$

Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Röhrchenkorrektur (RK) bereits als Gewichtswert vorliegt, also direkt addiert werden kann. Die diamagnetische Korrektur der Substanz (DK) liegt aber zunächst als Suszeptibilitätsgröße (DW) vor. Es gibt somit zwei Möglichkeiten, diese Größe zu berücksichtigen:

a) Umrechnung in eine Gewichtgröße nach Gl.(2) und direkte Addition nach Gl.(1)

$$(2) \quad DK = \frac{DW * EI * HD}{M * 981} \quad [\text{mg}]$$

b) Beibehaltung der diamagnetischen Korrektur als Suszeptibilitätsgröße; dann wird zunächst nur die Röhrchenkorrektur berücksichtigt

$$(1a) \quad \Delta G = DG + RK \quad [\text{mg}]$$

Die diamagnetische Korrektur wird nach der Berechnung der Molsuszeptibilität zu dieser addiert, so dass man dann nach Gl. (4a) den Wert der reinen paramagnetischen Molsuszeptibilität erhält.

Es folgt zunächst die Berechnung der Grammsuszeptibilität

$$(3) \quad \chi_g = \frac{981 * \Delta G}{EI * HD} \quad [10^6 * \text{cm}^3 / \text{g}] \quad (\chi = \text{Chi})$$

und der Molsuszeptibilität

$$(4) \quad \chi_m = \chi_g * M \quad [10^6 * \text{cm}^3 / \text{Mol}]$$

Bei Berechnung von DG nach Gl.(1) ist $\chi_m = \chi_{m/para}$,

bzw. falls nicht nach Gln.(1) und (2) DW schon eingerechnet wurde gilt

$$(4a) \quad \chi_{m/para} = \chi_m + DW \quad [10^6 * \text{cm}^3 / \text{Mol}]$$

Die Werte für die Suszeptibilitäten sind zahlenmäßig sehr klein und werden deshalb üblicherweise so wie hier berechnet als (Wert * 10^6) tabelliert. Ggf. ist hier die sog. Magnetische Stöchiometrie zu berücksichtigen (s.u.).

Als nächstes wird eine Grafik $\chi_m / \chi_{para} // T$ erstellt (Grafik 2), sowie eine weitere Grafik der Reziprokwerte $1 / \chi_m / \chi_{para} // T$ (Grafik 3) angefertigt. Aus dieser letzten Grafik kann durch eine Regressionsgerade der Messwerte der Schnittpunkt mit der T-Achse für $1 / \chi_m / \chi_{para} = 0$ ermittelt werden. Dieser Wert auf der Temperaturachse entspricht der Weiss'schen Konstante Θ (Theta), die für die weitere Berechnung nach dem Curie-Weiss-Gesetz benötigt wird.

Die Berechnung der Anzahl der Bohr'schen Magnetone erfolgt nach dem Curie-Gesetz

$$(5) \quad \mu_C = 2,828 * \sqrt{(\chi_m * T)} \quad \text{B.M.}$$

bzw. nach dem Curie-Weiss-Gesetz

$$(6) \quad \mu_{CW} = 2,828 * \sqrt{(\chi_m * (T - \Theta))} \quad \text{B.M.}$$

In zwei weiteren Grafiken sind diese Werte über der Temperatur aufzutragen (Grafik 4 und 5).

Durch Mittelung über alle μ_{CW} - Werte erhält man die effektive Anzahl der Bohr'schen Magnetone

$$(7) \quad \mu_{\text{eff}} = \sum \mu_{CW} / AN$$

Daraus errechnet sich die Anzahl der ungepaarten Elektronen nach

$$(8) \quad n = -1 + \sqrt{(1 + \mu_{\text{eff}}^2)}$$

Diese Zahl entspricht der Anzahl ungepaarter Elektronen pro Formeleinheit.

Um bei Verbindungen mit mehreren magnetisch aktiven Atomen die Anzahl ungepaarter Elektronen pro Atom zu ermitteln, muss die Molsuszeptibilität $\chi_{m/para}$ vor der Berechnung von μ_C bzw. μ_{CW} nach Gl (5) bzw. Gl (6) durch die sog. Magnetische Stöchiometrie dividiert werden (z.B. bei Fe_2O_3 ist $ST = 2$). Eine Division erst in Gl.(8) ist falsch, da nur die Suszeptibilitäten sich additiv verhalten (häufiger Fehler in der Literatur!).

Alle berechneten Größen (T , χ_g , χ_{mol} , $\chi_{mol/para}$, $1/\chi_{mol/para}$, μ_C , μ_{CW}) sind in einer gemeinsamen Tabelle aufzulisten.

Die Ergebnisse geben Sie in einem Protokoll (Teil b) ab, das Ihren Rechenweg, eine Ergebnistabelle und die Grafiken enthält. Die von Ihnen berechneten Ergebnisse sollen mit der Theorie und Angaben in der Literatur (z.B. Weiss-Witte, Gmelin) verglichen und diskutiert werden. Außerdem sollen Sie sich mit den in der Vorbemerkung genannten Verfahren und magnetischen Erscheinungsformen vertraut machen.

c) Durchführung einer Röntgen-Pulver-Messung

Zwecks Bestimmung der Phasenreinheit messen Sie ein Röntgen-Pulver-Diffraktogramm ihrer Probe. Vergleichen Sie dieses mit einem theoretischen Diffraktogramm, das Sie aus Einkristalldaten berechnen, die Sie der ICSD-Datenbank entnehmen können (Duc Tran Qui et al., 1968).

Die Ergebnisse werden in Ihrem Protokoll (Teil c) unter Verwendung der erhaltenen Grafiken dargestellt.