

Práctica 4. Medición de susceptibilidad magnética en compuestos de coordinación

Fundamentos teóricos

Los compuestos de coordinación en muchos casos se forman con metales de transición por lo que contienen orbitales *d* o *f* parcialmente llenos. Se puede esperar, por lo tanto, que presenten una variedad de propiedades magnéticas, que dependen del estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación del metal central.

Cuando una sustancia se coloca en un campo magnético externo, existe una circulación inducida de electrones que producen un momento magnético neto alineado en oposición al campo aplicado. Éste es el *efecto diamagnético*, y tiene su origen en los electrones apareados dentro de una muestra. Dado que todos los compuestos contienen algunos electrones apareados, ésta es una propiedad universal de la materia. Si una sustancia contiene únicamente electrones apareados, este efecto será determinante, el compuesto será repelido ligeramente por un campo magnético, y se denominará diamagnético.

El *paramagnetismo* se produce por los electrones desapareados en un compuesto; los espines y movimientos orbitales de estos electrones dan lugar a momentos magnéticos permanentes que tienden a alinearse con el campo aplicado. Dado que este efecto es mucho mayor al diamagnético, el efecto paramagnético cancela las repulsiones de los electrones apareados con el campo y así, compuestos que contengan aunque sea un sólo electrón desapareado en la molécula, experimentarán una atracción de manera global hacia el campo magnético. Es importante reconocer que el efecto paramagnético sólo se observa en presencia de un campo magnético, ya que en ausencia del campo, los momentos magnéticos individuales se vuelven azarosos por el movimiento térmico, y la muestra en su conjunto no posee un momento magnético total.

Cuando una sustancia se coloca en un campo magnético, el campo producido dentro de la muestra será mayor o menor al campo aplicado, dependiendo si la muestra es paramagnética o diamagnética. La diferencia en energía entre ambos campos se expresa como:

$$\Delta H = B - H_0$$

donde *B* es el campo inducido en la muestra y *H*₀ es valor del campo libre. ΔH será negativo para una sustancia diamagnética y será positivo para una sustancia paramagnética. Comúnmente, la diferencia entre campos se expresa en términos de *I*, la intensidad de la magnetización, que es el momento magnético por unidad de volumen:

$$4\pi I = B - H_0$$

Dado que tanto *B* como *I* tenderán a ser proporcionales al campo externo, dividiendo la última ecuación por *H*₀, resultará en las razones *I*/*H*₀ y *B*/*H*₀ que serán en esencia, constantes para una sustancia dada. El término *B*/*H*₀ se conoce como permeabilidad magnética mientras que *I*/*H*₀ es la *susceptibilidad magnética* por unidad de volumen (κ), que expresa el grado en el que una sustancia es magnetizable:

$$4\pi\kappa = B/H_0 - 1$$

El valor de κ será negativo para sustancias diamagnéticas y positivo para sustancias paramagnéticas. La cantidad que se obtiene con mayor frecuencia de mediciones experimentales es la susceptibilidad específica (de masa), χ_g , que se relaciona con κ a través de la densidad de la muestra ($\chi = \kappa/d$). Al multiplicar la susceptibilidad específica de un compuesto por su masa molar, se obtiene la susceptibilidad molar ($\chi_M = \chi \cdot MM$).

Existen varios métodos experimentales para la medición de susceptibilidades magnéticas. Estos métodos consisten en balanzas como la de Faraday o de Gouy, o similares que se han desarrollado últimamente, en las que se mide el desplazamiento que sufre un magneto permanente suspendido debido a la muestra. En la Figura 1a se muestra un esquema que ilustra el funcionamiento de la balanza de Gouy y en la Figura 1b se muestra el modelo a emplear en el laboratorio.

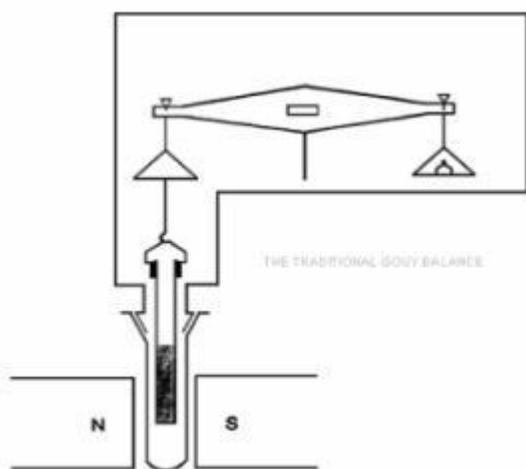


Fig. 1a. Representación esquemática de la balanza de Gouy.



Fig. 1b. Balanza magnética a emplear en la práctica.

Nota muy importante

Las mediciones de susceptibilidad magnética se hacen colocando la muestra dentro de un tubo especial. Este tubo está fabricado de vidrio borosilicato de alta pureza (libre de impurezas paramagnéticas) y de geometría perfectamente cilíndrica, de modo que con conocer la altura de la columna de muestra dentro de él, se pueda conocer el volumen de la muestra. No se fabrican en México. Estas características hacen que el precio de cada uno de estos tubos sea muy elevado (más de \$1,200 pesos en 2014), por lo que será responsabilidad de cada alumno reponerlo en caso de romperlo.

Problemas a resolver

Determinar experimentalmente la susceptibilidad magnética de dos compuestos de coordinación y asignar el # de electrones desapareados en cada una de ellas.

Procedimiento

- Se muele finamente la muestra (procurando que no esté húmeda).
- Se pesa un tubo propio de la balanza de susceptibilidad magnética (m_o) y se registra su lectura en la balanza (R_o).
- Se coloca la muestra en el tubo y se empaca (para evitar la presencia de oxígeno que contribuye al efecto paramagnético), hasta llegar a una altura de 1.5 a 2.5 cm.
- Se registra la altura de manera precisa (h) usando un Vernier, y la masa (m).
- Se coloca el tubo en la balanza y se registra la lectura (R).
- El profesor proporcionará el valor de la constante de calibración del aparato (C).
- Mediante los valores obtenidos se calcula la susceptibilidad magnética, χ , con de la siguiente ecuación:

$$\chi_g = [C \cdot h \cdot (R - R_o)] / [10^9 \cdot (m - m_o)]$$

Con el valor de la masa molar, obtenemos $\chi_M = \chi_g \cdot MM$

Este valor de susceptibilidad contendrá las contribuciones diamagnéticas además de las paramagnéticas, por lo cual, lo que procede es corregir este valor tomando en cuenta la suma de las contribuciones diamagnéticas D (por átomo o por grupo, de acuerdo a la disponibilidad de datos, ver Tabla 1).

$$\chi_{corr} = \chi_M - (\Sigma \text{correcciones diamagnéticas}) \quad ; \text{OJO con los signos! } \chi_{corr} > \chi_M$$

Para relacionar la susceptibilidad magnética corregida ($\chi_{corr} = \chi_M - \Sigma D$) de la sustancia con el número de electrones desapareados en la molécula (n), se recurre al momento magnético permanente (μ):

$$\mu = 2.84(\chi_{corr} \cdot T)^{1/2} = [n(n+2)]^{1/2}$$

donde T es la temperatura absoluta en que se midió la susceptibilidad. En la Tabla 2 se muestran, además de los valores calculados de μ para diferente número de electrones desapareados, intervalos de datos experimentales encontrados, asociados con dicho número de electrones.

Como se sabe, varios iones metálicos de transición forman compuestos de coordinación, tanto de alto como de bajo espín (diferente número de electrones desapareados), por lo que el valor que se obtenga en un momento magnético, y por lo tanto el número de electrones desapareados, dependerá del número de oxidación del metal, su configuración electrónica, su número de coordinación, y la naturaleza del ligante.

Tabla 1. Correcciones diamagnéticas.

Catión	D*	Átomo	D*	Grupo	D*
K ⁺	-18.5	C	-6	CN ⁻	-13
Na ⁺	-9.2	H	-2.9	NO ⁻	-10.15
Fe ³⁺	-10	N	-5.55	NO ₃ ⁻	-14.2
Fe ²⁺	-13	O	-4.6	OH ⁻	-7.53
Co ²⁺	-12	P	-26.3	SO ₄ ²⁻	-40.1
Co ³⁺	-13			Cl ⁻	-23.4
Mn ²⁺	-14			NH ₃	-18
Cr ³⁺	-12.5			Salen ²⁻	-182
Ni ²⁺	-12			acac ⁻	-52
Cu ²⁺	-11			en	-46.5
Pd ²⁺	-25			PPh ₃	-167
				H ₂ O	-13

*Cada valor de la tabla debe multiplicarse por 10⁶.

Tabla 2. Momentos magnéticos para diferentes configuraciones electrónicas.

# de electrones desapareados, n	μ _{eff} calculado (MB)	μ _{eff} observado (MB)
1	1.73	1.7 - 2.2
2	2.83	2.6 - 4.0
3	3.87	3.8 - 5.2
4	4.9	5.1 - 5.5
5	5.92	5.9

NOTA: Las muestras se regresan después de medirse, ya que algunas de las sustancias empleadas son serios contaminantes del medio ambiente.