



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

93

T E S I S

Que para obtener el título de:

QUIMICO

p r e s e n t a :

JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO

1976



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1976
FECHA
PROC. M-T 98



QUÍMICA

JURADO ASIGNADO SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	DR. JAIME KELLER TORRES
VOCAL	DR. ANTONIO CAMPERO CELIS
SECRETARIO	DRA. LENA RUIZ-RAMIREZ
1er. SUPLENTE	ELVIA MARTINEZ IZAGUIRRE
2do. SUPLENTE	M. en C. ANDONI GARRITZ RUIZ

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES
FACULTAD DE QUIMICA, U.N.A.M.

SUSTENTANTE:

JOSE ANTONIO CHAMIZO GUERRERO

Jose Antonio Chamizo Guerrero

ASESOR DEL TEMA:

DR. JAIME KELLER TORRES

Jaime Keller Torres

A MIS PADRES

AGRADEZCO LA COLABORACION EN ESTE

TRABAJO DE SILVIA ALBERRO Y RAFAEL MORENO.

- I) INTRODUCCION
- II) ANTECEDENTES
- III) DEFINICION DE PROPIEDADES MAGNETICAS
 - a) Algunos conceptos básicos del magnetismo
 - b) Clases de comportamiento magnético observado
 - 1) Diamagnetismo
 - 2) Paramagnetismo
 - 3) Paramagnetismo de Van Vleck
 - 4) Paramagnetismo de Pauli
 - 5) Ferromagnetismo
 - 6) Antiferromagnetismo
 - 7) Ferrimagnetismo

IV) METODOS EXPERIMENTALES DE MEDICION
DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

- a) Método de Gouy
- b) Método de Quincke
- c) Método de Faraday
- d) Método de Rankine
- e) Métodos inductivos RMN

V) EJEMPLOS DE APLICACIONES DEL ESTUDIO DE
LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

- a) Catálisis
- b) Impurezas ferromagnéticas
- c) Determinación de geometrías

VI) DESARROLLO EXPERIMENTAL DEL METODO DE GOUY

- a) Equipo
 - 1) Imanes
 - 2) Balanza
 - 3) Portamuestras
 - 4) Agentes calibrantes
 - 5) Control de temperatura
- b) Determinaciones
- c) Resultados

APENDICE 1 Tablas de constantes

APENDICE 2 Utilización del Sistema Internacional de Unidades

BIBLIOGRAFIA

INDICE

I

INTRODUCCION

El objeto de la parte experimental de este trabajo ha sido determinar la susceptibilidad magnética de diversos compuestos, tanto sólidos como líquidos y soluciones, para lo cual se montó un equipo de medición siguiendo el método desarrollado por Gouy.

Se incluye una introducción a los conceptos y métodos de medida.

MAGNETISMO

Resumen histórico *

Fueron probablemente los griegos los primeros que se hicieron reflexiones serias sobre los fenómenos magnéticos, ya que ellos conocieron la magnetita $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3$ ese "extraño" mineral que tiene la propiedad de atraer partículas de hierro. El nombre magnético se debe a Platón, el cual llamó a la piritita magnética, piedra de Magnesia, siendo ésta una región de Tesalia (Grecia). Plinio (26 a.d.J.C.) cita en su "Historia Natural" la fábula del pastor Magnes, que habiendo subido al monte Ida vió que los clavos de hierro de sus zapatos eran atraídos al suelo: removió y dió con una piedra que tenía la propiedad de atraer al hierro, la cual se llama desde entonces magnética por el nombre del pastor que hizo el hallazgo.

En Roma, Lucrecio (96 a.d.J.C.) escribe De Rerum Natura donde explica el

* 5, 6.

magnetismo como una fuerte corriente de átomos que fluyen de la piedra magnética, el resultado de este flujo es el que deja tras sí un vacío en el que se precipita el hierro. Con respecto a los demás cuerpos, o pesan demasiado o tienen intersticios muy grandes por los cuales pasa la corriente magnética sin ningún obstáculo.

No hay referencias en la literatura griega o romana sobre el uso de la magnetita en la fabricación de la brújula y no es sino hasta el siglo XI, en China, donde el matemático Shen Kua (1030 - 1093) menciona su uso para un viaje en tierra. En Europa los primeros estudios sobre magnetismo aparecen en el siglo XVI, así en 1589 Gianbattista de lla Porta explica la atracción de la piedra imán gracias a su contenido en hierro, el cual es un "estado imperfecto" y requiere más hierro para alcanzar la perfección y por lo tanto lo atrae.

En 1600 William Gilbert, médico de la corte de la Reina Isabel I, publica *De Magnete*, que resume todo el conocimiento que sobre el magnetismo se tenía hasta esa época. Explicando el magnetismo terrestre Gilbert consideraba que la Tierra se componía de hierro imantado que precisamente creaba el campo magnético y realizó numerosas experiencias con imanes esféricos para probar su teoría.

En 1785 Charles Agustin Coulomb establece la ley de atracción (y repulsión) entre dos polos magnéticos. Con esto se fundamenta la teoría matemática de Simón D. Poisson que explica la fuerza entre dos cuerpos magnetizados en términos de la intensidad de la magnetización.

Un gran paso adelante se logró entre el final del siglo XVIII y la mitad del siglo pasado, con los experimentos de Oersted, Ampère, Faraday y Henry que sientan las bases del electromagnetismo, el cual adquiere mucha fuerza con la aportación de los grandes teóricos de la física matemática, Gauss, Fourier, Lagrange, Hamilton y Green. Así en 1873 aparece la primera edición del tratado de Maxwell y las ecuaciones del campo electromagnético adquieren una forma definitiva que aún conservan. La ciencia del electromagnetismo se consolidó con la determinación experimental de las ondas electromagnéticas por Henrich Hertz y el nacimiento de la electrónica como una gran industria. No es sino hasta los estudios de Pierre Curie (1895) cuando se establece una clara diferencia entre los diversos tipos de comportamiento magnético (que se habían detectado desde el siglo anterior) sobre todo siguiendo su variación a diversas temperaturas, correspondiendo a Langevin (1905) explicar la variación del tipo paramagnético con la temperatura por primera ocasión. P. Weiss con la introducción de la idea del campo molecular explica en términos generales el comportamiento ferromagnético. De aquí en adelante con la ayuda de la mecánica cuántica se han realizado numerosos estudios, siendo más conocidos entre muchos los de W.Heisenberg, F. Bloch, J.H.Van Vleck, E.L. Stoner, H. Bethe, W.Heitler, F. London, P.A.M. Dirac y J.C.Slater, los cuales alcanzan a explicar cómo se manifiesta y en qué consisten los fenómenos magnéticos.

En la actualidad, el estudio del magnetismo comprende prácticamente todos los campos de la física: partículas elementales, núcleos, átomos, moléculas, materia condensada, geofísica, astrofísica, magnetohidrodinámica y es de gran importancia en físico-química, química y bioquímica.

III

DEFINICION DE PROPIEDADES MAGNETICAS *

a) Algunos conceptos básicos del magnetismo.

Campo magnético

Es aquella región del espacio que rodea a un cuerpo magnético en la que se hacen sentir las fuerzas magnéticas.

Dipolo magnético

Es un sistema magnético, microscópico o macroscópico en el cual los polos norte y sur se pueden considerar separados por una distancia corta, pero definida. Un dipolo magnético tiende a orientarse paralelamente al campo magnético aplicado sobre él.

Monopolo magnético

Este concepto, considerado totalmente ficticio, es útil para describir otros fenómenos magnéticos y se define como aquel que repele un monopolo igual localizado a una

unidad de distancia en el vacío con una unidad de fuerza. La atracción y la repulsión están gobernadas por la ley de Coulomb.

Intensidad polar

La intensidad, esto es el poder atractivo o repulsivo de un imán, se mide por el número de monopolos a los cuales es equivalente cualquiera de los polos.

Intensidad o fuerza del campo magnético

Es la medida de la fuerza (de atracción o repulsión) que actúa sobre un monopolo. La unidad de intensidad de campo (CGS) es el Oersted.

Flujo magnético

El flujo magnético a través de cualquier área perpendicular al campo magnético es el producto del área por la intensidad del campo magnético.

Se puede definir también en términos de líneas de fuerza la trayectoria libre que puede ser trazada por un monopolo en un campo magnético debido a las fuerzas que actúan sobre él es denominada "línea de fuerza". El número de líneas de fuerza por unidad de área es el flujo magnético.

Momento magnético

Cuando un dipolo magnético se coloca en un campo magnético, el giro que sufre el dipolo es proporcional al momento magnético. El valor de éste es el producto de la intensidad polar por la distancia entre los polos.

$$\mu = ml$$

Existe una unidad fundamental de momento magnético y es el magnetón de Bohr en el que la unidad de carga es un electrón y queda expresado de la siguiente manera

$$1 \text{ MB} = \frac{eh}{4\pi mc} = 9.2732 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$$

Permeabilidad magnética

Este concepto se entiende mejor en términos de la ley de Coulomb para atracciones magnéticas.

Si dos polos de intensidad polar m_1 y m_2 están separados una distancia r la fuerza entre ellos es

$$F = K \frac{m_1 m_2}{r^2}$$

los polos norte y sur se denotan por signos positivo y negativo respectivamente. De aquí que un valor positivo de la constante K denote repulsión y un valor negativo atracción.

Esto se cumple completamente en el vacío y casi totalmente en el aire; pero hay otros materiales en los que la fuerza es diferente a la que se manifiesta en el vacío. Aquí aparece el concepto de permeabilidad magnética como una medida de la permeabilidad del medio a las líneas de fuerza. Se representa al igual que el momento magnético por la letra griega μ .

Intensidad de magnetización

Es el momento magnético por unidad de volumen. Se designa con la letra I o M .

Inducción magnética

Si una substancia de permeabilidad μ se coloca en un campo magnético de intensidad H , la inducción magnética en la substancia es

$$B = \mu H$$

Susceptibilidad magnética

La intensidad de magnetización I inducida en cualquier parte de un cuerpo es proporcional a la intensidad del campo magnético aplicado

$$I \propto H$$

$$I = \kappa H$$

donde κ es la susceptibilidad magnética volumétrica y es la constante de proporcionalidad que depende de la naturaleza del cuerpo. Indica la capacidad de un cuerpo de ser magnetizado. Cuando se divide κ entre la densidad tenemos la susceptibilidad específica

$$\chi = \frac{\kappa}{\rho}$$

La susceptibilidad atómica χ_A y la susceptibilidad molar χ_M son

$$\chi_A = \chi \times (\text{peso atómico})$$

$$\chi_M = \chi \times (\text{peso molecular})$$

La podemos definir también como

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{N \mu}{B}$$

donde B es la inducción magnética μ el momento y N el nº de Avogadro .

Magnetismo del spin electrónico o nuclear

Es el resultado del momento angular intrínseco de una carga. Se manifiesta cuando hay electrones no apareados en un átomo o molécula.

Magnetismo orbital del electrón

Cuando una carga gira en una órbita aparece un momento angular, así el magnetismo orbital del electrón es una consecuencia del movimiento del mismo.

Magnetismo de electrones libres o casi libres

En este caso se tiene en un estado de energía a lo sumo 2 electrones con spin opuesto, y al aplicar un campo magnético estos spines se pueden orientar en la dirección del campo, fenómeno que no sucede en los dos casos anteriores.

Anisotropía magnética

Todos los cristales y algunos materiales amorfos, excepto aquellos con simetría cúbica muestran anisotropía magnética, en el caso de las susceptibilidades principales, esto es, las susceptibilidades a lo largo de los 3 ejes de referencia, que pueden o no tomarse mutuamente perpendiculares, son diferentes.

Debido a la anisotropía cuando el cristal está suspendido en un campo magnético rota de tal manera que el eje de máxima susceptibilidad quede paralelo al campo aplicado. Los cristales con simetría cúbica tienen menos anisotropía ya que ésta solo se muestra entre los ejes principales y las diagonales.

III b Clases de Comportamiento Magnético Observado

	DIAMAGNETISMO	PARAMAGNETISMO	FERROMAGNETISMO
Efecto del campo externo en la substancia	Pequeña repulsión $I < H$	Atracción $I > H$	gran atracción $I \gg H$
Ejemplos	Casi todos los compuestos inorgánicos excepto aquellos con metales de transición; los compuestos orgánicos menos los radicales libres; ciertas aleaciones.	Complejos de los metales de transición. Moléculas con número non de electrones como el NO_2 radicales libres, O_2	Metales como el Fe, Co, Ni y algunas de sus aleaciones.
Origen	Causado por el movimiento orbital de los electrones. Es una propiedad universal mas perceptible cuando todos los electrones están apareados.	Se debe al momento del spin y también al momento del orbital de electrones desapareados. El sistema contiene dipolos magnéticos permanentes sin interacción.	Causado por dominios. Hay una interacción positiva entre los dipolos.
Magnitud de la susceptibilidad específica χ	Negativa y muy pequeña $\chi \sim 1 \times 10^{-6}$	positiva y pequeña $\chi \sim 100 \times 10^{-6}$	positiva y muy grande $10^{-4} \ll \chi \sim 1 \times 10^2$
Dependencia de la susceptibilidad con:			
a) temperatura	Ninguna	$\chi \propto 1/T$ (Ley de Curie) $\chi \propto 1/(T+\theta)$ (Ley de Curie-Weiss)	La dependencia es compleja. A cierta temperatura (Curie) cambia a paramagnetismo
b) Campo	Ninguna	Ninguna	Si de acuerdo con las curvas de histéresis.

CLASES ESPECIALES DE COMPORTAMIENTO MAGNETICO

Tipo	Efecto del campo externo en la sustancia	Ejemplos	Origen	Magnitud de la susceptibilidad	Dependencia de la susceptibilidad con la temperatura.
Paramagnetismo independiente de la temperatura o paramagnetismo de Van Vleck	ligera atracción	KMnO ₄ aminas	Átomos con estados superiores de energía separados con los inferiores por intervalos muy grandes comparados con kT. Sistemas sin momento magnético permanente.	Positiva y muy pequeña. (~1x10 ⁻⁶)	Ninguna.
Paramagnetismo de Pauli o de electrones libres.	ligera atracción	K y Na metálicos (vapores)	Paramagnetismo de un "gas electrónico"	Positiva y muy pequeña. (~1x10 ⁻⁵)	Muy leve; para vapores.
Antiferromagnetismo	ligera atracción	KNiF ₃ MnSe ferritas	Dos "Lattices" de partículas cada una con spines antiparalelos. Interacción negativa entre los dipolos magnéticos.	Positiva y muy pequeña. (~1x10 ⁻⁷ a 1x10 ⁻⁵)	Compleja. Antes del punto de Néel la magnetización crece con la T, después decrece.
Ferrimagnetismo	ligera atracción	FeCr ₂ O ₄	"Lattices" interpenetradas con número desigual de spines antiparalelos. Interacción desigual entre los dipolos.	Positiva y pequeña. (~1x10 ⁻³)	Dependencia positiva.
Metamagnetismo (caso especial del antiferromagnetismo con T de Néel muy bajas) Muestra dependencia del campo magnético.	ligera atracción	NiCl ₂ a temperatura de He liq.	Alineación paralela o antiparalela de los dipolos en los dominios.	Positiva y pequeña. (~1x10 ⁻³)	Dependencia positiva.

DIAMAGNETISMO *

En una representación sencilla del átomo, el electrón está girando alrededor del núcleo central en una órbita cerrada. Como éste tiene una carga, el electrón actúa como una corriente

produciendo un momento magnético

μ .

Sabiendo que la intensidad de una

corriente está definida como

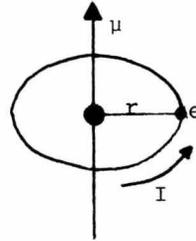


FIGURA 1

$$1) \quad I = \frac{q}{t} = - \frac{e}{2\pi c / \omega} = - \frac{e\omega}{2\pi c}$$

donde t para una revolución es el período T y viene dado por

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi c}{\omega} \quad \text{siendo } \omega \text{ la velocidad angular.}$$

Ahora bien, el momento magnético producido está dado por la siguiente ecuación

$$2) \quad \mu = IS\kappa \quad \text{donde } S \text{ es el área y } \kappa \text{ un vector unitario normal a esta.}$$

En esta ocasión S es el área de un círculo, por lo tanto sustituyendo 1 en 2

tenemos

$$3) \quad \mu = - \frac{e\omega}{2\pi c} (\pi r^2) \kappa = - \frac{\omega e r^2}{2c} \kappa = \frac{\omega e r^2}{2c}$$

El momento angular L para el caso de un electrón es igual a

$$4) \quad L = m_e \omega r^2$$

de donde

$$5) \quad \mu = - \frac{e}{2m_e c} L$$

Pero considerando el Teorema de Larmor que dice:

"Para un átomo en un campo magnético el movimiento de los electrones es, en primera instancia, igual que en ausencia del campo, excepto por la aparición

de un movimiento de precesión de frecuencia angular, $\omega_L = \frac{e}{2m_e c} B$

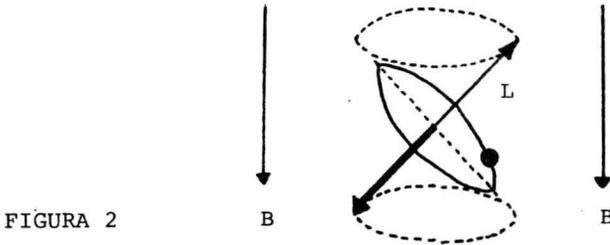


FIGURA 2

Esta nueva frecuencia es la que debemos utilizar en la ecuación 4, con lo que obtenemos

$$L = m_e r^2 \frac{e}{2m_e c} B$$

Pero considerando que r^2 está definido en el plano como $r^2 = x^2 + y^2$ y que

tenemos una simetría esférica, encontramos que el radio orbital medio \bar{r}_0^2 es

$$\bar{r}_0^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2 \text{ de donde } r^2 = \frac{2}{3} \bar{r}_0^2 \text{ obteniendo}$$

$$L = m_e \frac{2\bar{r}_0^2}{6m_e c} e B$$

Donde para una colección aleatoria de órbitas

$$L = m_e \frac{2e}{6m_e c} B \sum_n \bar{r}_n^2$$

$$L = \frac{2e}{6c} B \sum_n \bar{r}_n^2$$

Volviendo a la ecuación 5 tenemos

$$\mu = - \frac{e}{2m_e c} \left[\frac{2}{6} \frac{e}{c} B \sum_n \bar{r}_n^2 \right]$$

6)
$$\mu = - \frac{e^2 B}{6m_e c^2} \sum_n \bar{r}_n^2$$

Como ya se sabe, la susceptibilidad magnética se define así:

7)
$$\chi = \frac{N \mu}{B}$$

Sustituyendo 6 encontramos

8)
$$\chi = - \frac{Ne^2}{6m_e c^2} \sum_n \bar{r}_n^2$$

Esta ecuación demuestra que la susceptibilidad diamagnética, que es el resultado del movimiento orbital de los electrones es siempre negativa; asimismo que es una propiedad universal de la materia y como \bar{r}_n es prácticamente independiente de la temperatura, lo será también el diamagnetismo.

El desarrollo matemático para obtener la ecuación 8 fué hecho por Langevin a principios de siglo, años mas tarde Van Vleck (1) calculó ecuaciones para las susceptibilidades eléctrica y magnética utilizando la mecánica cuántica, así para la susceptibilidad diamagnética propuso la siguiente ecuación:

9)
$$\chi = - \frac{Ne^2}{6m_e c^2} \sum_n \bar{r}_n^2 + \frac{2}{3} N \sum_n \frac{|m_0(n;n')|^2}{h \nu(n';n)}$$

donde $m_0(n;n')$ es un elemento no diagonal de la matriz para el momento angular del sistema y $\nu(n';n)$ es la frecuencia que corresponde a la transición $n' \rightarrow n$;

los otros términos tienen el mismo significado que en los casos anteriores.

En muchos casos, el segundo término se anula y obtenemos la ecuación de

Langevin.

PARAMAGNETISMO *

Para una mayor claridad de este tema se tratarán las dos principales manifestaciones del paramagnetismo por separado, es decir, por un lado la que es dependiente de la temperatura y luego la que es independiente.

1) Paramagnetismo dependiente de la temperatura. En una muestra de átomo se considera que cada uno tiene un momento magnético μ y que la interacción entre ellos no existe, de tal forma que la única fuerza sobre cada átomo es debida únicamente al campo magnético aplicado B .

Como los átomos están sujetos a la agitación térmica, Langevin supuso que su distribución de energía podría ser descrita por medio de la estadística de Maxwell-Boltzman, de tal forma que el número de átomos dN con energías entre U y $U+dU$ viene dado por

$$10) \quad dN = ce^{(-U/kT)} dU$$

donde k es la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta y C una constante.

Sabemos que la energía de interacción del momento magnético con el campo es

$$11) \quad U = -\mu B \cos \theta$$

de donde

$$12) \quad dU = \mu B \sin \theta d\theta$$

Sustituyendo estas dos ecuaciones en la anterior obtenemos:

$$13) \quad dN = ce^{(\mu B \cos \theta / kT)} \mu B \sin \theta d\theta$$

* 1 - 17, 44.

El número total de átomos N es igual a $\int dN$ sobre todos los ángulos de 0 a π .

Considerando que la magnetización total $M = N \bar{\mu}$ donde μ es el momento magnético promedio por átomo en la dirección

de B , y que la componente de cada momento en

la dirección de B es $\mu \cos \theta$, tal como lo

muestra la figura 3, resultando la suma de

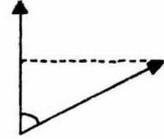


FIGURA 3

todas, $\int \mu \cos \theta$ obteniendo de esta forma otra expresión para la

magnetización total, así:

$$M = N \bar{\mu} = \mu \int \cos \theta dN$$

$$\bar{\mu} \int dN = \mu \int \cos \theta dN$$

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\int \cos \theta dN}{\int dN}$$

Sustituyendo la ecuación 13 en esta última expresión

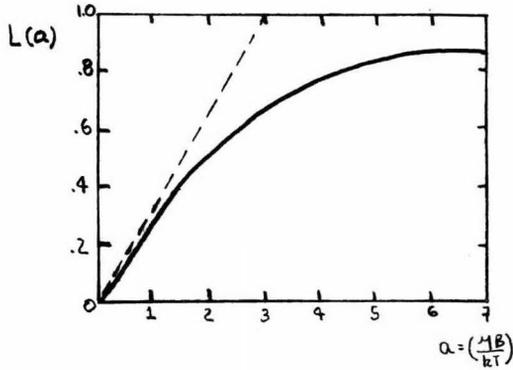
$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\int_0^\pi \cos \theta (ce^{(\mu B \cos \theta / kT)}) \mu B \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi ce^{(\mu B \cos \theta / kT)} \mu B \sin \theta d\theta}$$

Si escribimos $a = \frac{\mu B}{kT}$ y $x = \cos \theta$ se tiene

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\int_{-1}^1 x e^{ax} dx}{\int_{-1}^1 e^{ax} dx} = \coth a - \frac{1}{a} = L(a)$$

donde $L(a)$ es la función de Langevin

FIGURA 4



Como se puede ver en la figura 4 cuando a es grande $L(a)$ tiende a la unidad y corresponde a $\bar{\mu} = \mu$ donde todos los momentos estan alineados con el campo. Si se substituyen diversos valores de las cantidades expresadas en a veremos que ésta es mucho menor que la unidad, por lo que se puede hacer la siguiente aproximación:

$$\coth a = \frac{1}{a} + \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45}$$

$$L(a) = \coth a - \frac{1}{a} \approx \frac{a}{3}$$

substituyendo este valor en la ecuación 5 resulta

$$\frac{\bar{\mu}}{\mu} = \frac{\mu B}{3kT}$$

como sabemos la susceptibilidad magnética es

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{N \bar{\mu}}{B} = \frac{N \mu^2}{3kT}$$

donde N es el número de átomos por unidad de volumen.

Si se sustituye $C = N \mu^2 / 3k$ obtenemos

$$\chi = \frac{C}{T}$$

siendo esta la expresión clásica del paramagnetismo propuesta por Pierre Curie.

PARAMAGNETISMO INDEPENDIENTE DE LA TEMPERATURA (TIP) O PARAMAGNETISMO DE VAN VLECK *

A la expresión clásica de Langevin se le agregó una constante α que en primer instancia explicaba pequeñas variaciones del valor de la susceptibilidad y que no podían ser explicadas con el modelo desarrollado por él. La fórmula era

$$\chi_M = N \left[\frac{\mu^2}{3kT} + \alpha \right]$$

Como en el caso del diamagnetismo Van Vleck aplicando la mecánica cuántica encontró una expresión para la constante α y es:

$$\alpha = \frac{\beta^2 \Delta g}{\lambda}$$

donde β es el magnetón de Bohr, λ la constante de acoplamiento spin-orbita y $\Delta g = g-2$ (el valor de λ se obtiene por ESR). El valor del TIP es del orden de 500×10^{-6} cgs. en los cálculos de susceptibilidad molar.

El origen de este fenómeno se debe al acoplamiento del estado basal de energía con otros de valor mayor que kT (k -cte. de Boltzman) bajo la influencia del campo magnético. No hay electrones desapareados, pero la pequeña contribución a un estado con diferente valor de L produce el efecto paramagnético. Aunque su valor no es muy grande se deben hacer correcciones cuando se sabe que se presenta. Así ha sido indispensable para explicar los pequeños momentos magnéticos (0.5MB) que aparecen en algunos complejos octaédricos de Co III y en otros de Cu II y Fe II que deberían ser diamagnéticos.

* 1-44-18-13-2.

Una vez explicado cual es el origen del paramagnetismo se ve que el comportamiento paramagnético de una sustancia depende de :

- a) Número de electrones desapareados .
- b) Separación entre el nivel espectroscópico basal y otro superior si éste se acerca al valor de kT (TIP).
- c) Simetría y naturaleza de los ligandos en los complejos de transición.

De acuerdo con esto se obtienen 6 tipos diferentes de comportamiento.

- 1) Separación grande entre los niveles espectroscópicos (Tierras Raras).

Este es el comportamiento ideal y depende de a y de b donde la diferencia entre los niveles es mayor que kT .El momento magnético está dado por la ecuación

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

donde g es el factor de desdoblamiento de Lande y está dado por la expresión

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

y J es el momento angular total igual a $J = L + S$

siendo L el momento angular debido al movimiento de los electrones y S el correspondiente momento angular de spin.

- 2) Separación pequeña entre los niveles espectroscópicos. Cuando la separación de energía entre estados sucesivos J es muy pequeña comparada con kT se observa que L y S no se aclopan para dar J , por lo tanto cada uno reacciona por separado ante el campo magnético externo.

De acuerdo con esto, el valor de μ es

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

- 3) Separación aproximadamente igual al valor de kT . Cuando se está en esta situación, la distribución de las moléculas entre los diversos valores de J se decide por la ecuación de Boltzman. Como ejemplos tenemos NO , Sm^{+3} , Eu^{+3} .
- 4) Tipo Spin libre. Se ha observado que todos los iones de la primera serie de transición cumplían con la fórmula utilizada para los elementos de las tierras raras (1) a la cual se le hace una pequeña modificación para que la correspondencia entre los valores experimentales y los teóricos sea mejor y que consiste en considerar $L=0$ así $J=S$ y $g=2$ teniendo

$$\begin{aligned}\mu &= \sqrt{4(S)(S+1)} \\ &= \sqrt{2S(2S+2)} \\ &= \sqrt{2ns(2ns + 2)}\end{aligned}$$

donde n es el número de electrones desapareados y s es el valor del espín electrónico ($\frac{1}{2}$) así

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}$$

- 5) Spin apareado. Es común encontrar que el momento para cierto complejo es menor que el predicho por la regla de Hund. Así para Fe^{+3} se espera un valor entre 5 y 6 MB. debido a 5 electrones desapareados, tal como sucede en $K_3[FeF_6]$, pero en $K_3[Fe(CN)_6]$ el momento de 2.34 corresponde únicamente a un spin desapareado lo que se debe a la presencia del ligando $(CN)^-$ que produce un gran desdoblamiento en los niveles originados por el campo ligando.

- 6) Atomo pesado. Debido a la gran carga nuclear en la tercera (y algunas veces en la segunda serie de transición) una reducción en el momento magnético se observa en átomos pesados. Esto se debe a que el campo creado por el núcleo sobre los penetrantes orbitales d produce un alineamiento de los vectores L y S en direcciones opuestas. Esto puede destruir completamente el paramagnetismo aún si hay electrones desapareados. Por ejemplo, para un átomo con cuatro electrones d μ puede ser cero si $L = 2$ y $S = 1$ encontrándose en direcciones opuestas.

TABLA 1 Momentos magnéticos que presentan los iones de los átomos de la primera serie de metales de transición en compuestos químicos.

Ion	electrones d	complejos con spin libre			complejos con spin apareado	
		electrones desapareados	momento teórico	momento exp.	electrones desapareados	momento exp.
Sc+3	0	0	0	0	0	0
Ti+3	1	1	1.73	1.73	-	-
V+4	1	1	1.73	1.68-1.78	-	-
V+3	2	2	2.83	2.75-2.85	-	-
V+2	3	3	3.88	3.80-3.90	-	-
Cr+3	3	3	3.88	3.70-3.90	-	-
Mn+4	3	3	3.88	3.80-4	-	-
Cr+2	4	4	4.90	4.75-4.90	2	3.20-3.30
Mn+3	4	4	4.90	4.90-5	2	3.18
Mn+2	5	5	5.92	5.65-6.10	1	1.80-2.10
Fe+3	5	5	5.92	5.70-6	1	2.0-2.5
Fe+2	6	4	4.90	5.10-5.7	0	-
Co+3	6	4	4.90	-	0	-
Co+2	7	3	3.88	4.30-5.20	1	1.8
Ni+3	7	3	3.88	-	1	1.8-2.0
Ni+2	8	2	2.83	2.80-3.50	0	-
Cu+2	9	1	1.73	1.70-2.20	-	-
Zn+2	10	0	0	0	0	0

TABLA 2 Momentos magnéticos de iones trivalentes del grupo de los lantánidos. (temperatura ambiente)

Ion	configuración	L	S	J	g	$\mu = g J(J+1)$	momento exp.
La	$4f^0$	0	0	0	1	0.0	0.0
Ce	$4f^1$	3	1/2	5/2	0.85	2.54	2.4
Pr	$4f^2$	5	1	4	0.8	3.58	3.5
Nd	$4f^3$	6	3/2	9/2	0.72	3.62	3.5
Pm	$4f^4$	6	2	4	0.6	2.68	-
Sm	$4f^5$	5	5/2	5/2	0.28	0.84*	1.5
Eu	$4f^6$	3	3	0	1.0	0.0*	3.4
Gd	$4f^7$	0	7/2	7/2	2.0	7.94	8.0
Tb	$4f^8$	3	3	6	1.5	9.72	9.5
Dy	$4f^9$	5	5/2	15/2	1.33	10.63	10.6
Ho	$4f^{10}$	6	2	8	1.25	10.60	10.4
Er	$4f^{11}$	6	3/2	15/2	1.2	9.59	9.5
Tm	$4f^{12}$	5	1	6	1.16	7.57	7.3
Yb	$4f^{13}$	3	1/2	7/2	1.14	4.54	4.5
Lu	$4f^{14}$	0	0	0	1	0	0

*Utilizando otra formula (14) mas apropiada para estos iones, se tienen los siguientes valores teóricos:

Sm 1.55-1.65

Eu 3.40-3.51

PARAMAGNETISMO DE PAULI *

Se ha observado que en el caso de los metales llamados normales, del tipo de los alcalinos y de los alcalinotérreos, éstos no siguen la ley de Curie, más bien son independientes de la temperatura. Este hecho fué explicado por Pauli utilizando la teoría del electrón libre y la distribución estadística de Fermi-Dírac. No se va a describir el procedimiento seguido, pero de él se concluye que el pequeño valor de este paramagnetismo se debe al cambio de estado que sufren los electrones de uno con spin orientado en una dirección a otro, en el que la dirección es la inversa, todo ello provocado por la aplicación del campo magnético.

la susceptibilidad resulta

$$\chi = \frac{3N\mu^2}{2kE_F}$$

donde E_F es la energía de Fermi (o sea la energía del nivel electrónico ocupado más alto en los electrones de conducción del metal, medida con respecto al primer nivel ocupado de esta banda de estados) y los demás símbolos son ya conocidos.

FERROMAGNETISMO *

Es esta el área más compleja del magnetismo. Su definición no es tarea fácil, pero puede entenderse en parte comparándola con el paramagnetismo y considerando su relación con la intensidad del campo aplicado y con la temperatura. La magnetización inducida en una sustancia ferromagnética varía directamente con el campo aplicado, de tal forma que aumenta su valor unas 1000 veces a campos pequeños; de esto se desprende que para un valor fijo de campo aplicado (generalmente pequeño) se obtiene fácilmente una saturación magnética en la sustancia. Así en lugar de la susceptibilidad magnética se considera la magnetización en o sobre el punto de saturación. Presentan una curva de histéresis y magnetismo residual.

Una explicación del ferromagnetismo fue dada por primera vez por Weiss en 1907 con su teoría del campo molecular. Esta teoría descansa en dos hipótesis:

- 1) Antes de la Temperatura de Curie una sustancia ferromagnética se compone de pequeñas regiones espontáneamente magnetizadas llamadas dominios.
- 2) Cada dominio está magnetizado espontáneamente porque un "campo molecular" magnético muy fuerte tiende a alinear los momentos magnéticos individuales de cada átomo dentro del dominio.

En base a estas hipótesis, aunque los dominios se magnetizan espontáneamente, su dirección de magnetización no coincide, pudiéndose tener un valor de magnetización total menor del que se tendría si existiera un solo dominio. Ahora bien, con la aplicación de un campo magnético de pequeña intensidad se logra que la mayoría de los dominios se alinien obteniéndose una magnetización total muy grande.

* 1-10, 17, 36, 44.

Si llamamos B_i al campo magnético molecular interno y B_o al campo aplicado, tenemos que, de acuerdo con el modelo de Weiss:

$$15) \quad B_i = \lambda M \quad \lambda = \text{cte. del campo molecular}$$

$$16) \quad B_T = B_i + B_o$$

sabemos que la susceptibilidad paramagnética es

$$\chi_p = \frac{M}{B_T} = \frac{M}{B_i + B_o}$$

Sustituyendo 15)

$$M = \chi_p (B_o + \lambda M)$$

De la ley de Curie a temperaturas T suficientemente altas sabemos $\chi_p = \frac{C}{T}$ y sustituyendo en la expresión anterior resulta para la susceptibilidad ferromagnética

$$\chi = \frac{M}{B_o} = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C^*}{T - \theta}$$

y esta ecuación es la representación matemática de la ley de Curie Weiss.

Una segunda explicación del ferromagnetismo a nivel molecular fue dada por Heisenberg, quien sustituyó la idea de un campo molecular por la de una interacción entre dos átomos i y j de la siguiente manera:

$$U = -2JS_i \cdot S_j$$

donde U es la llamada energía de intercambio, S_i y S_j son operadores de spin mecánico cuánticos y J la integral de intercambio que está relacionada con la sobreposición de distribución de carga entre los átomos i y j .

A la fecha el ferromagnetismo no está completamente explicado.

* Experimentalmente se ha demostrado que cuando $T \gg \lambda C$ la cte. θ es mayor que C .

ANTIFERROMAGNETISMO *

De acuerdo con la teoría de Heisenberg sobre ferromagnetismo, tenemos como ya se ha mostrado anteriormente

$$U = -2JS_i \cdot S_j$$

Si el valor de J es positivo observamos el ferromagnetismo, ahora bien, las condiciones para que esto suceda son muy especiales y por lo tanto el ferromagnetismo está limitado a un número muy corto de sustancias. Es mucho más frecuente que tengamos un valor negativo de J con lo que estamos ante un fenómeno de antiferromagnetismo.

Las sustancias antiferromagnéticas se dividen en dos clases: aquellas que muestran antiferromagnetismo intramolecular producido por la interacción de átomos dentro de la misma molécula y antiferromagnetismo intermolecular que aparece como resultado de la interacción de iones paramagnéticos en una malla cristalina. En realidad esta segunda categoría es un tipo especial de ferrimagnetismo en donde la magnitud de las dos submallas es la misma.

Hay varios ejemplos de antiferromagnetismo intramolecular en los cuales la interacción se lleva a cabo por medio de otro átomo como en el caso del ión $[Cl_5Ru-O-RuCl_5]^{-4}$, pero en general se manifiesta entre dos átomos iguales que están unidos entre sí. Así tenemos, como ejemplo de estos últimos, un gran número de acetatos de Fe (III) y de Cr (III) así como haluros de la forma $[M_2X_9]^{-n}$ de estos iones. Figgs y Martin (45) desarrollaron una expresión para calcular la susceptibilidad de estos compuestos, y para el caso de acetato

* 1-17-36-44-45.

de cobre monohidratado encontraron que

$$\chi_{Cu} = g^2 \frac{N\beta^2}{3kT} \frac{1}{1 + 3e^{(J/kT)}}$$

donde J es la constante de intercambio y los demás términos son ya conocidos.

Para explicar el antiferromagnetismo intermolecular acudiremos a la teoría de

Néel, así como:

$$H_{tA} = H_0 - \lambda M_A \quad H_{tB} = H_0 - \lambda M_B$$

donde los índices A y B son para definir las 2 diferentes submallas y el signo menos es debido a que la interacción es negativa.

De la definición de susceptibilidad magnética y considerando la ley de Curie tenemos

$$M_A = \frac{C}{2T} H_{tA} \quad M_B = \frac{C}{2T} H_{tB}$$

donde el factor $\frac{1}{2}$ se debe a que cada submalla contiene únicamente la mitad del número total de dipolos. La magnetización total M estará dada por la suma de M_A y M_B así:

$$\begin{aligned} M = M_A + M_B &= \frac{C}{2T} (H_{tA} + H_{tB}) \\ &= \frac{C}{T} (H_0 - \frac{\lambda}{2}M) \end{aligned}$$

despejando M y considerando la definición de susceptibilidad magnética tenemos:

$$\chi = \frac{M}{H_0} = \frac{C}{T + \frac{\lambda}{2}C} = \frac{C}{T + \theta_N}$$

Ahora bien, $\theta_N = T_n$ donde generalmente $\alpha = 1$ y T_n es la temperatura de Néel.

Este desarrollo es válido para temperaturas mayores que T_n pero la situación se vuelve mucho más compleja cuando se está a valores inferiores a ésta, encontrándose una dependencia del campo magnético cuando éste es perpendicular o paralelo al eje mayor del cristal.

Algunas moléculas antiferromagnéticas (en estructura cristalina) presentan el llamado superintercambio en donde la interacción entre los iones se "transmite" por medio de un átomo no magnético, oxígeno, por ejemplo en el MnO (47).

Una manera de determinar la presencia o ausencia de interacción antiferromagnética en una substancia es por medio de una sustitución isomorfa. En ésta, algunos de los iones paramagnéticos son reemplazados por iones no magnéticos del mismo tamaño y valencia obteniéndose un compuesto isoformo al original. Por ejemplo el ion Ni (II) en $K[NiF_3]$ exhibe un momento de 2.1 MB a temperatura ambiente, pero cuando se diluye con $K[ZnF_3]$ para formar $K[(Zn_{.95}Ni_{.05})F_3]$ el momento encontrado es casi igual al previsto para un ion típico Ni^{+2} o sea de 2.83 MB .

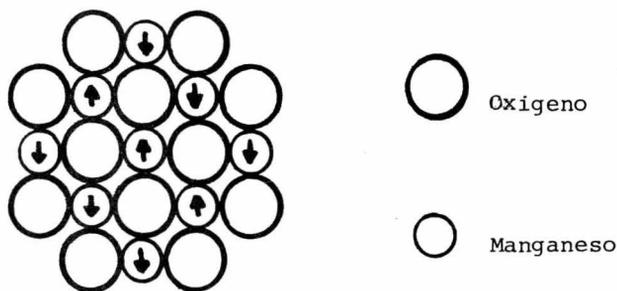
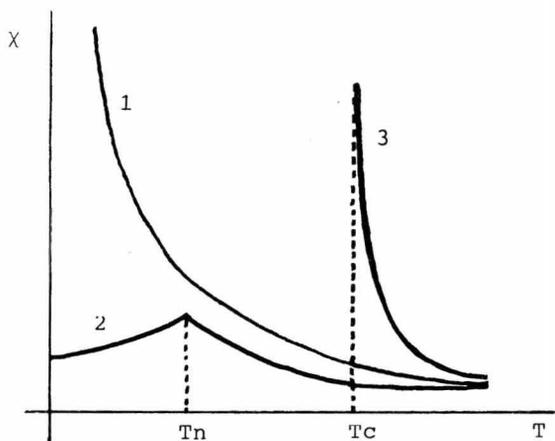


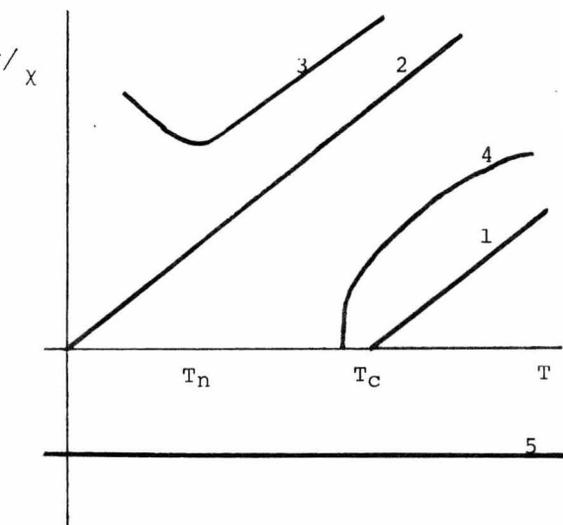
FIGURA 5

Arreglo de spines en el MnO



Representación del comportamiento de varios materiales respecto a la temperatura.

- 1) Paramagnético
- 2) Antiferromagnético
- 3) Ferromagnético



Representación de la variación de la inversa de la susceptibilidad para varias sustancias magnéticas.

- 1) Ferromagnetismo
- 2) Paramagnetismo
- 3) Antiferromagnetismo
- 4) Ferrimagnetismo
- 5) Diamagnetismo

FIGURA 6

FERRIMAGNETISMO

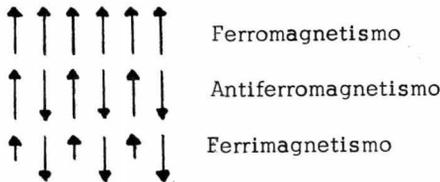
El ferrimagnetismo es el resultado de un arreglo especial en la estructura cristalina de ciertos compuestos en los cuales los iones magnéticos está divididos en dos submallas que no son equivalentes, llegando a una magnetización espontánea pero en un arreglo diferente debajo de una cierta temperatura T_C (también llamada temperatura de Curie). Este tipo de compuestos está constituido generalmente por las ferritas, de fórmula general $MO \cdot Fe_2O_3$.

Un claro ejemplo de este comportamiento lo tenemos en la magnetita Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$) en la cual por cada Fe^{+3} colocado en un agujero tetraédrico hay un Fe^{+3} y un Fe^{+2} colocados en posiciones octaédricas. Si todos los spines estuviera alineados esperaríamos $2 \times 5 + 4 = 14 MB$ para el compuesto, pero el resultado experimental es de 4. La explicación de este hecho es que los spines de un Fe^{+3} se cancelan con el otro.

La susceptibilidad magnética para este tipo de compuestos es la siguiente

$$\chi = \frac{M_A + M_B}{B_0} = \frac{(C_A + C_B)T - 2\lambda C_A C_B}{T^2 - T_C^2}$$

en donde M_A y M_B es la magnetización de las 2 submallas y C_A y C_B su constante de Curie.



Esquemas unidimensionales del arreglo magnético

FIGURA 7

IV

METODOS EXPERIMENTALES * GOUY

De los métodos para medir la susceptibilidad magnética de un compuesto, es el de Gouy el que más aceptación ha tenido en vista de la sencillez del equipo empleado y de la versatilidad de las sustancias con las que se puede trabajar. El método está basado en el hecho de que los compuestos colocados en un campo magnético no homogéneo experimentan una fuerza de atracción o de repulsión (según sea la naturaleza del compuesto), la cual se puede medir como una diferencia en peso de la muestra empleada.

Analizando esto más detalladamente vemos que si se coloca un cuerpo en un campo magnético uniforme éste se orientará. Ahora bien, el momento magnético adquirido por el cuerpo bajo estas circunstancias es proporcional al campo multiplicado por la susceptibilidad magnética por unidad de volumen del cuerpo, esto es, KVH ;

* 8-9-14-15-16-17-18-27

pero en un campo uniforme el cuerpo no experimentará ningún desplazamiento.

Ahora, si se coloca en un campo no uniforme con un gradiente $\frac{dH}{dx}$ en la

dirección x , el cuerpo sufrirá una fuerza de desplazamiento lineal en la misma dirección que el campo; esto se expresa de la siguiente manera

$$17 \quad F = \kappa V H \frac{dH}{dx}$$

Como H varía sólo en función de x , tenemos que el trabajo hecho por el sistema para llevar un volumen V (de la muestra) de un punto de intensidad de campo H_1 a otro de intensidad H_2 es:

$$dw = F dx$$

sustituyendo 17

$$dw = \kappa V H \frac{dH}{dx} dx$$

$$w = \frac{1}{2} \kappa V (H_2^2 - H_1^2)$$

$$w = \kappa V \int_{H_1}^{H_2} H dH$$

Si consideramos $V = Ax$ donde A es el área de la sección transversal de la muestra, tenemos:

$$w = \frac{1}{2} \kappa A (H_2^2 - H_1^2) x = Fx$$

de donde

$$F = \frac{1}{2} \kappa A (H_2^2 - H_1^2)$$

la susceptibilidad magnética de la atmósfera que rodea al tubo no es despreciable y la tenemos en la fórmula como κ_0 así:

$$F = \frac{1}{2} (\kappa - \kappa_0) A (H_2^2 - H_1^2)$$

En el momento de hacer la medición F corresponde a la diferencia en peso que se manifiesta cuando hay campo y en la ausencia de éste

$$P_{\text{campo}} - P_{\text{sin campo}} = F = \frac{1}{2}(\kappa - \kappa_0)A(H_2^2 - H_1^2)$$

Ahora bien, se tiene que considerar que el tubo de vidrio en el cual está la muestra contribuye a la lectura del resultado, así pues a la fórmula anterior hay que agregarle una constante propia del recipiente δ

$$F = \frac{1}{2}(\kappa - \kappa_0)A(H_2^2 - H_1^2) + \delta$$

Para muestras donde la longitud del tubo y la sección transversal es constante, el factor $(H_2^2 - H_1^2)A/2$ es una constante propia del aparato. Asimismo si introducimos el valor de la densidad de la muestra y transponiendo términos obtenemos

$$18) \quad \chi = \frac{\beta(F - \delta) + \chi_0 V}{m}$$

Donde β es una constante a determinar con una sustancia patrón, V el volumen de la muestra y m su masa. χ_0 es la susceptibilidad magnética del aire 0.029×10^{-6} . El valor de F y de δ es la diferencia en peso que hay en el porta-muestras con campo y sin campo, con sustancia para F y vacío para δ .

METODO DE QUINCKE *

Este método fué desarrollado por primera vez en 1885 y se basa en el mismo principio que el de Gouy. Se utiliza un dispositivo como el de la figura 8, donde es preciso notar que el menisco está en una región de campo uniforme; el resto

del aparato no sufre una influencia

apreciable del campo magnético.

Cuando el campo es aplicado el menisco asciende o desciende una distancia δ y resulta

una distancia δ y resulta

$$\delta(1 + \frac{s}{S})(\rho - \rho_0)g = \frac{1}{2}(\kappa - \kappa_0)H^2$$

donde κ es la susceptibilidad volumétrica del líquido, ρ su densidad, κ_0 y ρ_0 la susceptibilidad y densidad del gas y s y S la sección de ambos tubos, el delgado y el grueso respectivamente. Si la relación de S a s es muy grande tenemos que $(1 + s/S \approx 1)$ por lo tanto la expresión anterior se reduce a

$$\kappa - \kappa_0 = \frac{2\delta g \rho}{H^2} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)$$

Si la presión del gas es la atmosférica $1 - \frac{\rho_0}{\rho}$ es aproximadamente igual a uno, de donde

$$\chi = \frac{2\delta g}{H^2} + \frac{\rho}{\rho_0} \chi_0$$

El segundo término (corrección del vacío de la susceptibilidad medida) es muy pequeño para gases de baja susceptibilidad como el H_2 ; pero es apreciable para mediciones en aire.

Para líquidos diamagnéticos el desplazamiento es pequeño; por ejemplo para el

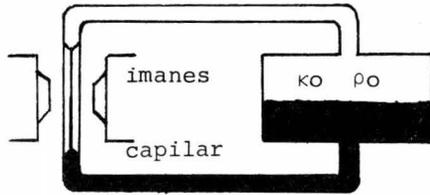


FIGURA 8

* 8-9-14-15-16-17-18-27.

agua $\chi = -0.72 \times 10^{-6}$ tenemos $\delta = 1.46 \text{ mm}$. con un campo de 20000 gauss. Para soluciones de sales paramagnéticas, cuya susceptibilidad es 100 veces mayor que la del agua, es relativamente fácil medir mayores desplazamientos a campos inferiores. Una gran ventaja del método es que los resultados no son afectados por la presencia de impurezas fuertemente magnéticas. Se ha demostrado experimentalmente que la tensión superficial es independiente del campo aplicado, pero es debido a la tensión superficial donde se encuentra la mayor fuente de error de este método.

METODO DE FARADAY *

Medidas comparativas de susceptibilidad fueron hechas por Faraday después de su descubrimiento de la universalidad del magnetismo (1845) por comparación de las fuerzas de diferentes substancias en un campo magnético no uniforme. Estas experiencias fueron aprovechadas por Curie y en 1848 construyó un sistema de medición de la susceptibilidad que es utilizado hoy en día.

La muestra, que no necesita pesar más de unos miligramos, es colocada en una región donde el campo magnético cambia en intensidad a lo largo de un eje de simetría. La fuerza que actúa sobre la muestra es, como ya se ha indicado

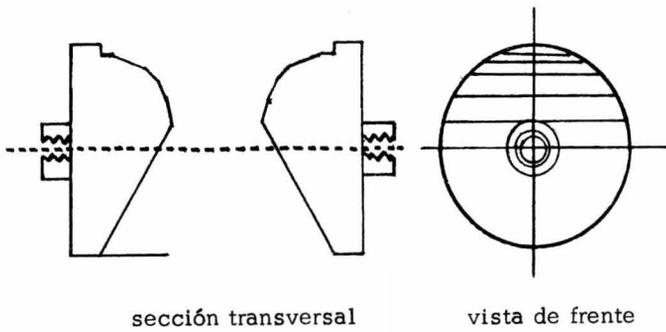
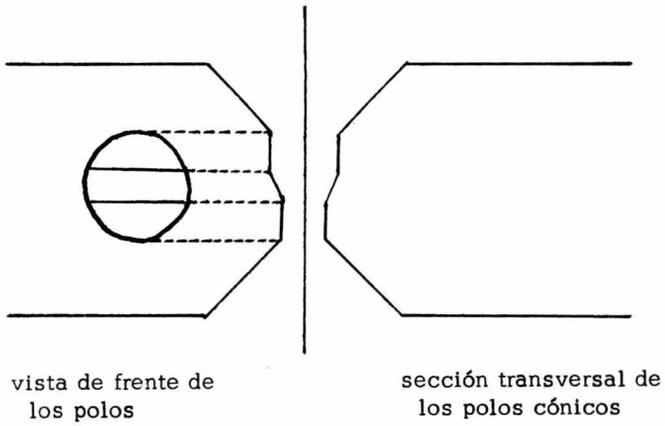
$$F = \kappa V H \frac{dH}{dx} = \chi m H \frac{dH}{dx}$$

donde κ es la susceptibilidad volumétrica, V el volumen de la muestra, H la intensidad del campo magnético, dH/dx es el gradiente del campo en la dirección de la fuerza, m la masa y χ la susceptibilidad específica de la muestra. Para que la medición tenga valor es necesario que el producto HdH/dx sea constante. Esto se logra, cuando menos en unos pocos milímetros utilizando polos inclinados o cortados de manera especial (figura 9).

Este método ha sufrido muchas modificaciones, pero casi todas ellas son en diferentes técnicas para medir la fuerza.

* 8-9-14-15-16-7-18-27.





Dos arreglos diferentes de polos para el método de Faraday.

FIGURA 9

METODO DE RANKINE *

Susceptibilidad de gases.

La medida de susceptibilidad de un gas envuelve muchos problemas, ya que su valor es aproximadamente de 10^{-10} (cgs) por cm^3 a condiciones normales de presión y temperatura. Medidas de gases comprimidos en los que se espera un valor mayor, están limitadas por el grado de compresión y el tamaño del recipiente que se utiliza para contener al gas.

Más aún, la mayoría de los gases son diamagnéticos y por lo tanto una pequeña cantidad de O_2 (1 parte en 1000) del aire, el cual es marcadamente paramagnético produce un error del 10% en la medida. De esto se desprende que tanto los gases como los vapores que se deseen medir deben estar completamente libres de oxígeno.

En el método desarrollado por Rankine, en lugar de tener el imán fijo y observar el desplazamiento de la muestra, lo que está fijo es la muestra y lo que se desplaza es el imán.

De un brazo de torsión, y suspendida por una fibra de cuarzo se encuentra un imán en forma de barra en posición vertical y paralelamente a una celda que contiene la muestra. Cuando se suelta el imán se produce una fuerza de atracción entre éste y la celda por lo que el imán se desplaza. La fuerza es

$$F = \frac{\pi \kappa m^2}{2d^2}$$

* 8-9-14-15-16-17-18-27.

donde κ es la susceptibilidad volumétrica de la muestra, m la fuerza del polo del imán y d la distancia entre los dos.

Este método es muy sensitivo utilizando imanes de menos de 1000 gauss, pero es necesario comparar contra muestras de susceptibilidad conocida.

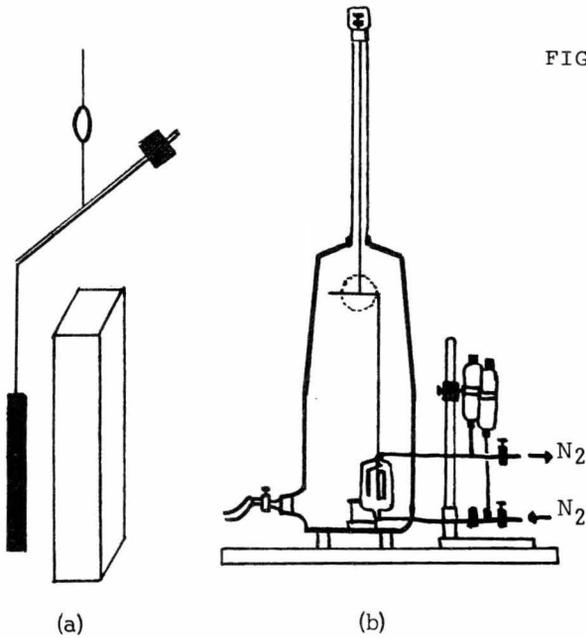


FIGURA 10

a) Principio de la balanza de Rankine.

b) Esquema de todo el aparato.(14)

METODOS INDUCTIVOS . R.M.N.*

Estos métodos se basan en determinar el cambio del valor de la inductancia en un solenoide con y sin muestra. La ventaja de éstos sobre los de Gouy y Faraday es que no necesitan un equipo tan voluminoso ni tan costoso, pero en cambio pierde sensibilidad.

La inductancia de un solenoide es

$$L = L_0 (1 + 4\pi \kappa \xi)$$

donde L_0 es la inductancia en el vacío, κ la susceptibilidad magnética por unidad de volumen de la substancia y ξ es un factor de llenado que es igual a 1 cuando toda la muestra está dentro del solenoide.

El cambio de la inductancia se mide por un cambio en la frecuencia de un circuito oscilante en el cual toma parte el aparato, así obtenemos para la susceptibilidad magnética.

$$\kappa = - (f - f_0) / f_0 \cdot 2\pi$$

donde f y f_0 es la frecuencia de resonancia con y sin muestra.

Otra técnica desarrollada por S.J. Barnett consiste en desplazar rápidamente la muestra de una de las bobinas secundarias a la otra (Fig.11) las cuales están devanadas en sentido contrario, con esto se produce una fuerza electromotriz proporcional a la susceptibilidad magnética y que se determina con un galvanómetro. Este método requiere muestras grandes 15 cm^3 y detecta susceptibilidad magnética volumétrica del orden de 10^{-5} .

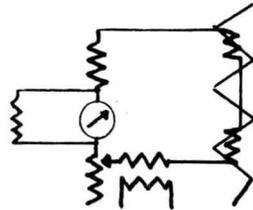


FIGURA 11

* 8-14-19

En los últimos años se han implementado varias técnicas en este campo y en otros muy cercanos de las cuales se dará únicamente la bibliografía (54) (55) (56) (57). No obstante es preciso mencionar una que por su sencillez ha tenido gran aceptación y que consiste en el desplazamiento que sufren las señales en un espectro de RMN de alta resolución debido a la susceptibilidad magnética (paramagnética) de la muestra. Evans (19) ha desarrollado una expresión teórica en la cual para una sustancia inerte (dioxano) en solución acuosa el desplazamiento provocado por iones paramagnéticos es

$$\frac{\Delta H}{H} = (2\pi/3) \Delta \kappa$$

donde $\Delta \kappa$ es el cambio en la susceptibilidad magnética volumétrica.

Para soluciones acuosas de sustancias paramagnéticas un 2% del alcohol terbutílico es incorporado como patrón inerte y un capilar con la misma concentración del alcohol en agua es amarrado al tubo donde se coloca la muestra. Se obtienen dos líneas de resonancia para los protones del metilo del alcohol debido a la diferencia en susceptibilidad de ambas soluciones, donde la línea para la solución paramagnética aparece a mayor frecuencia. La susceptibilidad específica de la sustancia disuelta viene dada por la expresión

$$\chi = \frac{3\Delta f}{2\pi f m} + \chi_o + \frac{\chi_o(\delta_o - \delta_s)}{m}$$

donde Δf es la separación de frecuencia entre las dos líneas en ciclos/sg, la frecuencia en ciclos/s, m la masa de la sustancia en 1 ml de solución, χ_o la susceptibilidad del solvente, δ_o y δ_s la densidad del solvente y de la solución respectivamente. Una ventaja del método es que sólo 0.2 ml de solución son utilizados.

SUMARIO DE METODOS PARA MEDIR
SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

Método	Campo magnético	Aplicable a sustancias	Naturaleza física de la muestra	Tamaño mínimo de la muestra	Precisión	Control de temperatura
Gouy	uniforme	Diamagnéticas y paramagnéticas.	Sólidos en polvo, líquidos y soluciones.	Sólidos 0.19 Líquidos 5ml	Generalmente $\pm 1\%$ (depende en sólidos del empaquetamiento)	Gran margen; desde He y N ₂ líquido hasta varios cientos de grados.
Quincke	uniforme	Diamagnéticas y paramagnéticas.	Líquidos puros y soluciones.	$\sim 5\text{ml.}$	$\pm 0.1\%$	Limitado, depende de las temperaturas de ebullición y fusión
Rankine	uniforme, pero de baja intensidad	Diamagnéticas y paramagnéticas.	Líquidos puros, soluciones y es adaptable para medir gases.	$\sim 2\text{ml.}$	$\pm 0.1\%$	Las mismas restricciones que el método Quincke.
Faraday	La intensidad igual al de Gouy, pero con un campo no uniforme con un gradiente de campo constante.	Diamagnéticas paramagnéticas y ferromagnéticas.	Generalmente sólidos molidos (líquidos con accesorios especiales).	algunos mg.	$\pm 0.1\%$	La misma amplitud que para Gouy
Inducción *	No se requieren campos magnéticos externos, excepto en el estudio de ferromagnetismo.	Diamagnéticas y paramagnéticas. Las sustancias ferromagnéticas se estudian en aparatos especiales.	Sólidos y líquidos.	Sólidos 0.5g Líquidos 5ml	Generalmente mayor del 0.1% pero depende de las características dieléctricas.	Un amplio control.

45 * los métodos de RMN caen en esta categoría.

CATALISIS

Ha sido demostrado por una gran cantidad de experimentos, que existe una relación entre la actividad de un catalizador y las propiedades magnéticas de éste. Como ejemplo (58) tenemos que la conversión del orto parahidrógeno con óxidos de tierras raras como catalizadores muestra que con óxido de lantano (diamagnético) tras seis horas de contacto se produce únicamente un 17% de conversión, pero bastan menos de tres minutos para que el fuertemente paramagnético óxido de gadolinio produzca el 100% de conversión. Lo interesante de este experimento es que las propiedades químicas y físicas de ambos óxidos son muy parecidas.

Otro ejemplo lo tenemos con la hidrogenación del benceno a 225°C utilizando catalizadores de CuNi. (8). Originalmente se preparó Cu electrolíticamente con menos de 1 parte por millón de Fe. Se probó como catalizador pero resultó inactivo.

Se activó con 1% de Ni resultando un catalizador muy potente a la vez que ferromagnético. Se supone que la actividad se debe a que se forma en la superficie una aleación Cu Ni mucho más rica en este metal, o que permanecen microcristales del mismo ya que se ha demostrado que una solución de estos metales no es ferromagnética.

La desactivación térmica del catalizador trae una pérdida del ferromagnetismo seguramente por un proceso de difusión del Ni en el Cu.

Se ha intentado encontrar un influencia directa entre el estado magnético y la actividad catalítica. Como se muestra en la figura 13 la velocidad de la reacción

$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ cambia rápidamente sobre un catalizador de níquel cuando éste alcanza el punto de Curie a 359°C. El efecto no es accidental porque con otros catalizadores o aleaciones de níquel con diferentes puntos de Curie el punto de inflexión catalítica es correspondientemente alterado. La aplicación repentina de un campo magnético antes o después del punto de Curie no produce un efecto apreciable en la descomposición. Se ha demostrado este efecto en varias reacciones del mismo tipo, así como en

hidrogenaciones de aceites. Se supone que el cambio se debe al aumento de la velocidad de difusión del hidrógeno en el níquel en el punto de Curie. Estos proble-

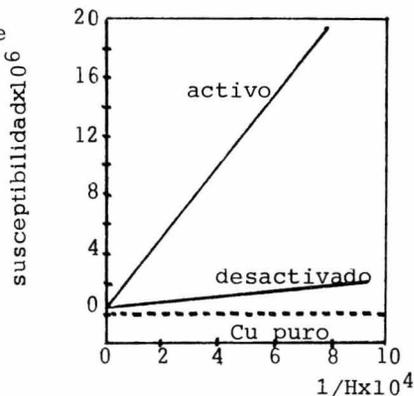


FIGURA 12

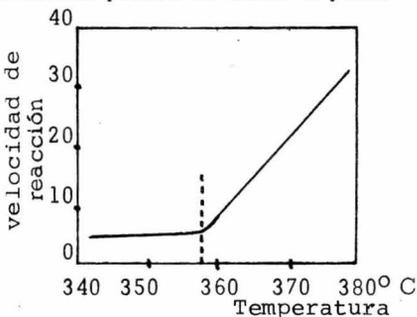


FIGURA 13

mas se encuentran discutidos por Bhatnagar y Mathur (65). Se han utilizado mediciones de susceptibilidad magnética para estudiar la estructura de varios catalizadores como ejemplo, tenemos el catalizador para hidrogenación de níquel-molibdeno. Partiendo de la suposición de que la gran actividad se debe a níquel metálico, se hicieron mediciones de susceptibilidad sobre un amplio margen de campo magnético obteniéndose los resultados de la Figura 14. El catalizador es obviamente ferromagnético y los datos magnéticos sugieren que aproximadamente el 10% del níquel en el catalizador está en forma de níquel metálico. Esta idea se comprueba con un envenenamiento con ácido sulfhídrico.

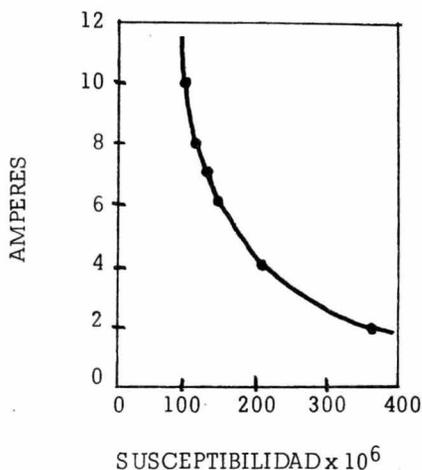


FIGURA 14

DETERMINACION DE IMPUREZAS FERROMAGNETICAS

Se ha dicho anteriormente la necesidad de eliminar las impurezas ferromagnéticas para la medición de una substancia ya que trae consigo un gran error, ahora bien, este hecho se puede utilizar para determinar la presencia de las mismas en una muestra, lo cual es muy útil en el estudio de las aleaciones. La manera de hacer esto es medir la susceptibilidad a varios valores del campo magnético. La presencia

de impurezas ferromagneticas es inmediatamente determinada ya que la susceptibilidad cambia con el campo. Como ejemplo tenemos los valores del hexafenildigermanio que tiene un valor de susceptibilidad dependiente del campo, asi cambia de $+1.45 \times 10^{-6}$ a 1000 Oe. a -0.10×10^{-6} a 11000 Oe. Después de recrystalizado los valores demostraron ser independientes del campo.

DETERMINACION DE GEOMETRIAS

Se puede predecir la estereoquímica de un complejo de transición, de acuerdo con la teoría del campo ligado, considerando unicamente el número de electrones desapareados.

Como se puede observar en la Tabla 3 conociendo el $\mu^{eff.}$ de la molécula se puede suponer una geometría.

Otro aspecto importante en la predicción de la geometría, se basa en la contribución al momento magnético del momento orbital, ya que ésta última depende de la configuración de la molécula. De acuerdo con esto aquellas moléculas que tengan un $\mu^{eff.}$ mayor que el esperado por la formula del spin libre, tendran la geometria en la que exista una contribución del momento orbital. (Tablas 4, 5 y 6).

TABLA 3 Desdoblamiento de los cinco orbitales d para diferentes arreglos estereoquímicos.

$\begin{array}{c} \text{----- } dx^2-y^2 \\ \text{----- } dz^2 \\ \\ \text{----- } dxy \\ \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{----- } dxy \\ \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \\ \\ \text{----- } dx^2-y^2 \\ \text{----- } dz^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{----- } dx^2-y^2 \\ \\ \text{----- } dz^2 \\ \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \\ \\ \text{----- } dxy \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{----- } dx^2-y^2 \\ \\ \text{----- } dxy \\ \\ \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \\ \\ \text{----- } dz^2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{----- } dz^2 \\ \text{----- } dx^2-y^2 \\ \text{----- } dxy \\ \\ \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \\ \\ \text{----- } dx^2-y^2 \\ \\ \text{----- } dxy \\ \text{----- } dz^2 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{----- } dxz \\ \text{----- } dyz \\ \\ \text{----- } dx^2-y^2 \\ \\ \text{----- } dxy \\ \text{----- } dz^2 \end{array}} \right\} ?$	
OCTAEDRO	TETRAEDRO	PIRAMIDE CUADRADA	CUADRADO PLANO	BIPIRAMIDE TRIGONAL	DODECAEDRO	
Número de electrones desapareados para complejos de spin apareado						
d^1	1	1	1	1	1	1
d^2	2	2	0	0	2	0
d^3	3	1	1	1	1	1
d^4	2	0	2	2	0	0
d^5	1	1	1	1	1	1
d^6	0	2	0	0	2	0
d^7	1	3	1	1	1	1
d^8	2	2	0	0	0	2
d^9	1	1	1	1	1	1

TABLA 4 CONFIGURACIONES CON CONTRIBUCION ORBITAL.

OCTAEDRO		TETRAEDRO	CUADRADO PLANO PIRAMIDE CUADRADA	BIPIRAMIDE TRIGONAL	DODECAEDRO
spin alto	spin bajo				
d ¹	d ⁴	d ³	d ²	d ¹	d ⁷
d ²	d ⁵	d ⁴	d ⁴	d ³	d ⁹
d ⁶		d ⁸		d ⁴	
d ⁷		d ⁹		d ⁵	

Considerando la Tabla 4 se puede predecir que la geometría para los compuestos 1, 2 y 3 en la Tabla 5 sera tetraédrica, mientras que 4 sera octaédrica ya que los primeros se acercan mas al valor teórico de 3.88 MB. Esta misma situación se puede ver en la Tabla 6, pero aquí el níquel es d⁸, la contribución orbital es sobre la especie tetraédrica teniendo ésta mayor momento.

TABLA 5

μ

1 Co(q) ₂ (NCS) ₂	4.25
2 Co(q) ₂ (NCSe) ₂	4.39
3 Co(iq) ₂ Cl ₂	4.54
4 Co(iq) ₄ (NCS) ₂	4.98

TABLA 6

μ

1 RbNiCl ₃	2.95
2 RbNiBr ₃	2.83
3 [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ NiCl ₄	3.89
4 [(C ₂ H ₅) ₄ N] ₂ NiBr ₄	3.80

q - quinolina

iq - isoquinolina

A continuación se describirá el equipo empleado y la técnica a seguir en la determinación de la susceptibilidad magnética por el método de Gouy.

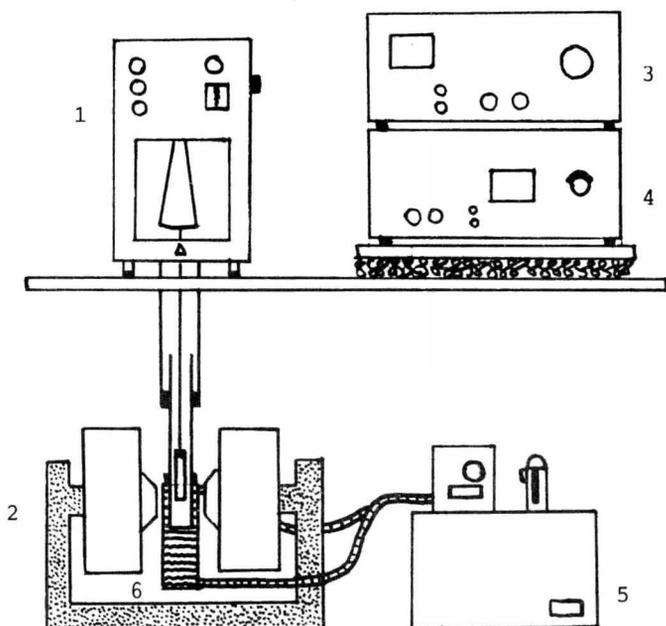
I.- Imanes.- El escoger un imán permanente o un electroimán depende básicamente del tipo de mediciones que se han de realizar, así si se requiere hacer un estudio sobre la velocidad de una reacción que tome mucho tiempo, o cálculos de anisotropía un imán permanente es mucho mejor. En general, si se necesita trabajar un tiempo largo con los imanes es preferible utilizar estos últimos. Las desventajas que presentan es que su campo máximo es de 7000 Oe y necesitan una instalación de manera que se pueda desplazar para que se puedan tomar medidas en presencia del campo y en ausencia del mismo.

Los electroimanes alcanzan un campo magnético mayor, 10000 Oe. y el poder medir a diversos campos es útil para determinar la presencia de impurezas ferromagnéticas. Se requiere que el campo sea lo más homogéneo por lo tanto la distancia entre los polos no debe ser mayor de 2.5 cm y el diámetro de éstos aproximadamente de 5cm. Dependiendo del tipo de electroimán se pueden hacer trabajos largos, esto es, si se enfrían con agua, en caso de que lo hagan con aire no se deben utilizar por más de quince minutos sin dejarlos enfriar.

En el equipo montado se empleó un electroimán CENCO modelo K enfriado por aire (No. de catálogo 79637-5) y el paso de corriente originalmente con una fuente de poder CENCO Modelo A (No. de catálogo 79538-1), con estos instrumentos se observó que la regulación de la corriente de salida de la fuente de poder no era todo lo estable que se necesita para mediciones de susceptibilidad magnética ya que variaciones en el campo magnético daban falsas lecturas en la balanza.

En vista de esto se acopló un regulador de corriente CENCO Modelo B (No. de catálogo 79538-5) con el que se obtiene un campo muchísimo más constante durante el tiempo de la medida.

A continuación se muestra un esquema del aparato



- 1) Balanza.
- 2) Electroiman.
- 3) Fuente de poder.
- 4) Regulador.
- 5) Baño de control de temperatura.
- 6) Refrigerante.

FIGURA 13

II.- Balanza. Como la medición se tiene que hacer lo más rápido que se pueda es conveniente utilizar una balanza de un platillo, que sea capaz de determinar 0.1mg. Si el trabajo requiere mayor precisión el uso de balanzas más refinadas es posible.

Se empleó una balanza Mettler H2O con capacidad de pesado de 0.01mg a la cual se le adaptó en la parte inferior un gancho del que se colgó una cadena de plata la cual a su vez sostiene el portamuestra. Se puede utilizar en lugar de la cadena un alambre de cobre cuidando de mantenerlo lo más derecho posible, o una cuerda de nylon de una pieza que no esté encordada (ya que si es de esta forma puede variar en longitud), lo importante es que el material empleado sea diamagnético y que conserve siempre su longitud original.

III.- Portamuestras. - En la mayoría de los casos un tubo Pyrex es bastante apropiado, debe tener una longitud de 5 a 15cm y un diámetro para el caso de emplearse para sólidos entre 3 y 5mm. Diámetros menores a éste no son buenos ya que introducen un gran error a la hora de empacar la muestra. A este respecto es indispensable que el sólido esté perfectamente molido ya que de lo contrario su empaque es defectuoso. Para facilitar esta operación es recomendable utilizar un microvibrador de los empleados en cromatografía en columna, para empacar las mismas. En caso de no contar con este aparato la técnica de llenado debe ser siempre la misma. Todos estos cuidados se deben a que la máxima fuente de error en la medición de sólidos es la homogeneidad que pueden tener en el portamuestra.

El portamuestras debe tener una marca que es hasta donde se coloca la substancia que se ha de medir, donde se coloque ésta depende de si es con sólidos o con líquidos lo que se trabaja, pero hay que tener en cuenta que el peso de la muestra caiga en el rango de 0.1 a 1 gramo. Del volumen total de la substancia la mitad debe quedar dentro del campo magnético.

Hay varias clases de portamuestras para usos más refinados, así tenemos:

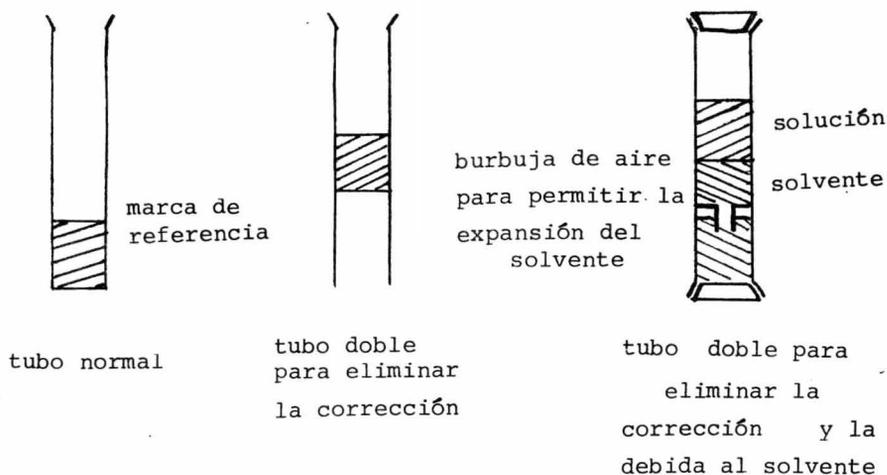


FIGURA 14

El tercer tubo se emplea en trabajos en soluciones donde se requiere una gran precisión, que se pierde si se mide por separado la susceptibilidad de la solución y luego la del solvente.

Una investigación detallada de las fuentes de error en este método fué hecha por Sloot (51).

CONTROL DE TEMPERATURA

Por medio de la teoría sabemos que las sustancias paramagnéticas son dependientes de la temperatura, y no así las diamagnéticas. De esto resulta que un estudio de la susceptibilidad en un rango de temperatura es de gran utilidad sobre todo en la determinación de estructuras.

Temperaturas arriba de la ambiente se obtienen fácilmente por medio de una resistencia, cuidando únicamente que la inducción producida por

el paso de la corriente eléctrica se anule.

Para esto un circuito como el siguiente es lo más empleado. Es importante asegurarse

de la estabilidad del campo térmico. Para

ello se pueden hacer mediciones muy pre-

cisas de la temperatura con un termopar. (En un circuito similar se empleó

un termopar Honey Well tipo T de cobre-constantano, diamagnético y un milivoltmetro Fimesa modelo 101 M).

Para experimentos a bajas temperaturas un frasco Dewar es lo más adecuado

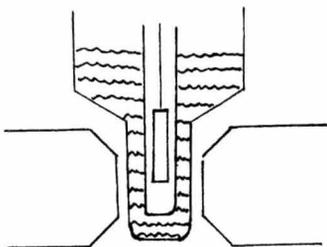


FIGURA 16

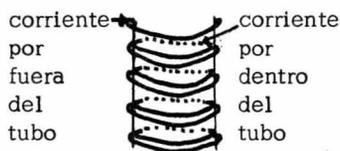


FIGURA 15

y la temperatura dependerá de las sustancias empleadas, manteniéndolo un valor constante si está bien aislada por bastante tiempo. Mezclas refrigerantes se pueden encontrar en cualquier libro de química experimental (42-43).

Para temperaturas más bajas aún Selwood (8) y Freed-Sugarman (25) han desarrollado métodos similares. Básicamente se calienta aire líquido o Nitrógeno líquido que se encuentra debajo de la muestra (Fig.17). Con

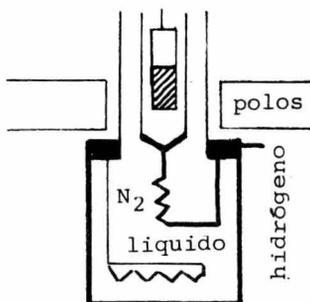


FIGURA 17

la ayuda de un termopar que se encuentra cerca de la muestra, conectado a un potenciómetro y con un pequeño calentador eléctrico para calentar el aire o nitrógeno líquido un control (automático si se quiere) bastante bueno de la temperatura es obtenido.

El método desarrollado por Freed-Sugarman es similar aunque mucho más fino.

- F frasco Dewar
- H hidrógeno (corriente)
- T termopares

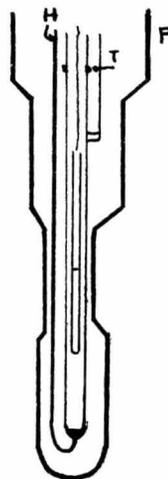


FIGURA 18

AGENTES CALIBRANTES *

En general, para escoger uno de los varios agentes calibrantes depende del uso que se dé al aparato, ya sea para mediciones de sólidos paramagnéticos o diamagnéticos o para soluciones, se prefiere en todo caso aquella substancia que se acerca más al valor de nuestras muestras.

<u>Sustancia</u>	$\chi_M \times 10^{-6}$	<u>Comentarios</u>
1) H ₂ O	-0.720	$\frac{dx}{dt} = .12\%$ por grado a 20°C como contiene aire disuelto (y con ello O ₂ que es paramagnético) es necesario hervirla antes de utilizarla.
2) Benceno	-0.702	Debe secarse reflujiéndolo con Na utilizándolo inmediatamente después de realizado esto.
3) Platino	+0.971	Se usa polvo muy fino.
4) sal de Mohr	+32.3	Existe incertidumbre en el contenido de Fe y de agua aún recién preparada.
5) CuSO ₄ · 5H ₂ O	+5.92	No empaqueta bien y el valor de la susceptibilidad no es muy preciso.
6) Hg [Co (CNS) ₄]	+16.4	Es seguramente el mejor agente calibrante para sólidos. Se prepara fácilmente con una composición definida y tiene muy buenas propiedades de empaquetamiento. (60).
7) Solución acuosa de cloruro de níquel	+4433	Dependencia de la temperatura de la siguiente manera $\chi = \frac{10030}{T} p - 0.72(1-p) \times 10^{-6}$ P-fracción en peso de NiCl en solución. T-temperatura absoluta

* 22-18.

8) Azúcar -0.56 ---

9) Tiosulfato de trisetilen diamin Ni (II) +10.82 Es el último agente calibrante utilizado (61).

Para medir substancias diamagnéticas se emplean 1, 2 y 8, para paramagnéticas 3, 4, 5, 6 y 9 y 7 en soluciones.

CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA Y DEL MOMENTO A PARTIR DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

Cuando se describió la balanza de Gouy, la fórmula que relacionaba la susceptibilidad magnética con los datos experimentales era la siguiente:

$$\chi = \frac{\beta(F - \delta) + \chi_0 V}{m}$$

vamos a ver cómo se emplea utilizando la siguiente terminología:

- A Peso del recipiente vacío en ausencia de campo.
- B Peso del recipiente vacío con campo.
- C Peso del recipiente lleno de agua hasta la señal, sin campo.
- D Peso del recipiente con la muestra (lleno hasta la señal) sin campo.
- E Peso del recipiente con la muestra con campo.

De aquí tenemos

$y = \frac{C-A}{d}$ donde d es la densidad del agua (9/ml) a temperatura ambiente

$$\delta = B - A$$

$$F = E - D$$

$$m = D - A$$

χ_0 es la susceptibilidad magnética del aire = $+ 0.029 \times 10^{-6}$

β es una constante del aparato y se determina midiendo un agente calibrante

(Hg[Co(SCN)₄] en nuestro caso).

Como ejemplo tenemos el cálculo del complejo $\text{Cu(en)}_2(\text{NO}_3)_2$

para el cual:

$$A = 15.71320$$

$$V = 0.282$$

$$B = 15.71089$$

$$\delta = -0.00231$$

$$C = 15.99500$$

$$F = 0.0006$$

$$D = 15.89061$$

$$m = 0.17741$$

$$E = 15.89121$$

$$\beta = 2.3653 \times 10^{-4}$$

$$\chi = \frac{2.3653 \times 10^{-4} \cdot 0.0006 - (-0.00231) + (0.029 \times 10^{-6})(0.282)}{0.17741}$$

$$= 3.9258 \times 10^{-6}$$

Peso molecular del compuesto 307.5 por lo tanto $\chi_M = 1.2071 \times 10^{-3}$

Corrección diamagnética (ver apéndice 1).

$$\text{Cu} \quad 1 \times -11 \times 10^{-6} = -11 \times 10^{-6}$$

$$\text{C} \quad 4 \times -6 \times 10^{-6} = -24 \times 10^{-6}$$

$$\text{H} \quad 16 \times -2.93 \times 10^{-6} = -46.88 \times 10^{-6}$$

$$\text{N} \quad 4 \times -8.43 \times 10^{-6} = -33.72 \times 10^{-6}$$

$$\text{NO}_3 \quad 2 \times -14.2 \times 10^{-6} = -28.4 \times 10^{-6}$$

$$\frac{-144.0 \times 10^{-6}}{\quad} = \chi_D$$

$$\chi^{\text{corr.}} = \chi_M - \chi_D = 1.2071 \times 10^{-3} + 144 \times 10^{-6}$$

$$\chi^{\text{corr.}} = 1.3511 \times 10^{-3}$$

Para calcular el momento magnético tenemos

$$\mu_{\text{ef}} = 2.84 \sqrt{\chi^{\text{corr.}} \cdot T} = 2.84 \sqrt{1.3511 \times 10^{-3} (293)}$$

$$\mu_{\text{ef}} = 1.78 \text{ MB}$$

RESULTADOS

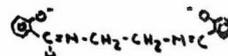
COMPUESTO	χ ESPECIFICA	μ	χ REPORTADA
Bromobenceno	$- 0.49 \times 10^{-6}$		$- 0.50 \times 10^{-6}$
Piridina	$- 0.63 \times 10^{-6}$		$- 0.62 \times 10^{-6}$
Anilina	$- 0.69 \times 10^{-6}$		$- 0.67 \times 10^{-6}$
Benceno	$- 0.70 \times 10^{-6}$		$- 0.70 \times 10^{-6}$
Agua	$- 0.74 \times 10^{-6}$		$- 0.72 \times 10^{-6}$
CCl_4	$- 0.42 \times 10^{-6}$		$- 0.43 \times 10^{-6}$
CH_3NO_2	$- 0.32 \times 10^{-6}$		$- 0.34 \times 10^{-6}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$- 0.71 \times 10^{-6}$		$- 0.73 \times 10^{-6}$
Cloroformo	$- 0.50 \times 10^{-6}$		$- 0.50 \times 10^{-6}$
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	19×10^{-6}		
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$	38.05×10^{-6}		
$\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4.5×10^{-6}		
$[\text{Fe}(\text{fen})_2\text{Cl}_2] \text{Fe Cl}_4$	21.4×10^{-6}	5.77	
$\text{Ru Cl}_3 (\text{AsPh}_3) \text{ bipy}$	2.36×10^{-6}	2.03	

COMPUESTO	χ ESPECIFICA	μ	χ REPORTADA
$Ru_2Cl_7(P\bar{O}_2Me)_2$	11.4×10^{-6}	0.90	
$[Cu(en)_2](NO_3)_2$	3.92×10^{-6}	1.78	
$K_4 [Cl_{10}Ru_2O] H_2O$	$- 0.53 \times 10^{-6}$	diamag.	
$[Cu(bipy)CH_3OH(H_2O)]$	3.74×10^{-6}	1.98	
$[Cu(fen)CH_3OH(H_2O)] NO_3$	4.56×10^{-6}	2.24	
CuI_1	3.18×10^{-6}	2.06	
CuI_2	4.08×10^{-6}	1.89	
CuI_3	1.86×10^{-6}	1.23	
$[Fe(en)_3] Cl_3$	5.44×10^{-6}	2.11	
$[Fe(ac)_5(en)] Cl_4$ -hexano	13.14×10^{-6}	4.67	
Cu pregnenolona	1.26×10^{-6}		
Ni pregnenolona	4.80×10^{-6}		
Co pregnenolona	4.74×10^{-6}		

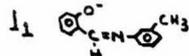
fen fenantrolina

en etilendiamina

12



bipy bipyridina



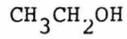
13



Por referencias en la literatura (38) (62) (63) se sabe que los complejos de Ni con estructura de cuadrado plano en estado sólido, al disolverlos alcanzan un equilibrio con la forma tetraédrica. Esto se puede determinar con una medida de susceptibilidad magnética ya que el cuadro plano es diamagnético y el tetraédrico paramagnético. En vista de esto se procedió a preparar $\text{Ni}(\text{PMe}_2\phi)\text{Cl}_2$. Se escogió este complejo porque se conoce que cuando la fosfina está sustituida por tres radicales alquilo presenta estructura cuadrada y al tener grupos fenilos es tetraédrica, así el complejo preparado tendrá una forma intermedia entre estos dos extremos, pero más cerca al cuadrado plano.

Una vez obtenido el complejo (64) y de caracterizarlo por IR y RMN se le hicieron varias pruebas de solubilidad en diversos solventes y se escogieron tres de éstos para observar el efecto de los mismos en la esperada transición al compuesto tetraédrico.

Asimismo el experimento se realizó cambiando la temperatura, para determinar de mejor manera el comportamiento paramagnético del complejo en la solución. Para esto se mandó hacer un refrigerante considerando la distancia entre los polos y el ancho del tubo portamuestra. Por él se hizo pasar una mezcla de metanol-agua con lo que se consiguió bajar la temperatura hasta -15°C , posteriormente y con la ayuda de un baño Hawke modelo NK 22, se obtuvieron temperaturas de 0°C y 15°C . Los resultados obtenidos son los siguientes:



T	C_1 (0.01M) $\chi_{\text{especifica}}$	μ	C_2 (0.025M) $\chi_{\text{especifica}}$	μ
-15°C	2.02526 $\times 10^{-4}$	0.65	1.92847 $\times 10^{-4}$	0.63
0°C	2.35647 $\times 10^{-4}$	0.72	2.83770 $\times 10^{-4}$	0.79
+15°C	1.25393 $\times 10^{-4}$	0.54	2.48437 $\times 10^{-4}$	0.75



T	C_1 (0.01M) $\chi_{\text{especifica}}$	μ	C_2 (0.1M) $\chi_{\text{especifica}}$	μ
-15°C	2.53922 $\times 10^{-4}$	0.72	2.61832 $\times 10^{-4}$	0.73
0°C	2.25422 $\times 10^{-4}$	0.70	2.69122 $\times 10^{-4}$	0.77
+15°C	2.23374 $\times 10^{-4}$	0.72	2.31897 $\times 10^{-4}$	0.73



T	C_1 (0.01M) $\chi_{\text{especifica}}$	μ	C_2 (0.025M) $\chi_{\text{especifica}}$	μ
-15°C	2.66330 $\times 10^{-4}$	0.74	2.60895 $\times 10^{-4}$	0.73
0°C	2.78300 $\times 10^{-4}$	0.78	2.47418 $\times 10^{-4}$	0.73
+15°C	2.55600 $\times 10^{-4}$	0.77	2.79324 $\times 10^{-4}$	0.80

La susceptibilidad del compuesto en estado sólido es 8.0977×10^{-6} con un momento magnético de 0.43. Este valor se puede explicar en vista de que el compuesto no es totalmente plano.

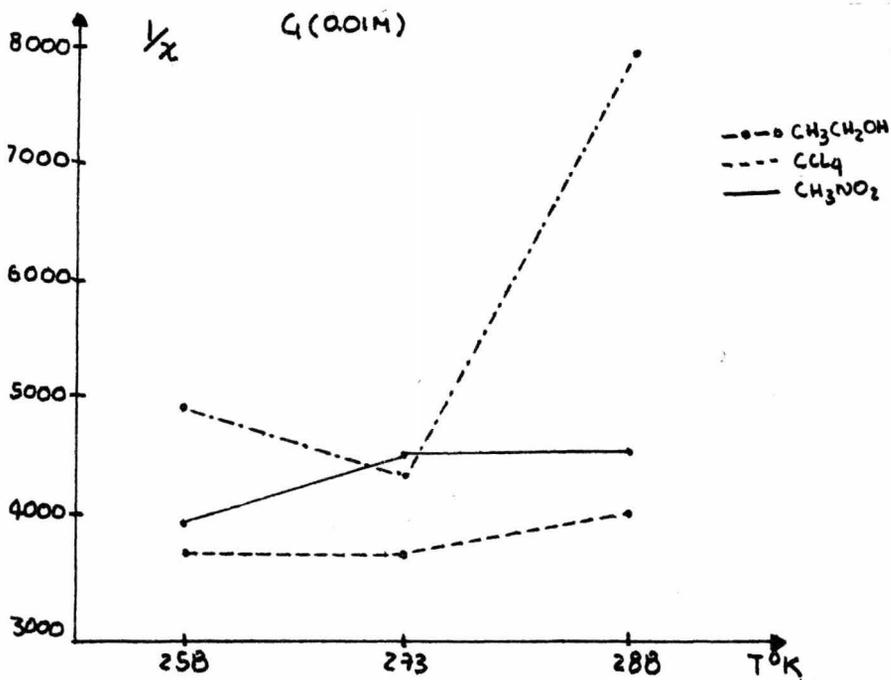


FIGURA 19

las tres líneas corresponden a un comportamiento paramagnético

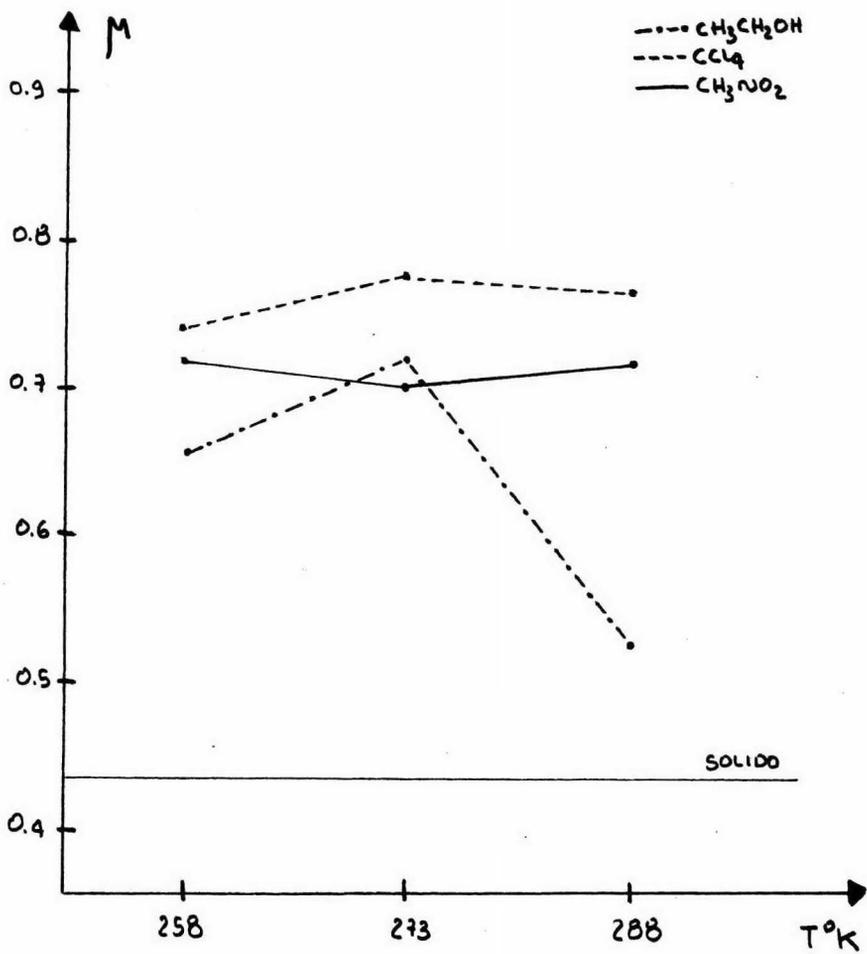


FIGURA 20

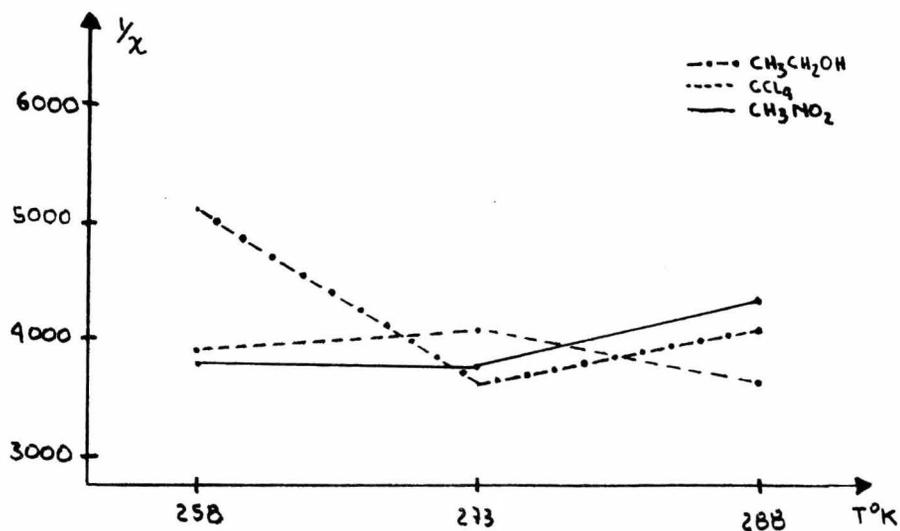


FIGURA 21

Se siguió paralelamente a este experimento una medición de la susceptibilidad magnética con respecto al tiempo a una temperatura fija. Esto se hizo ya que anteriormente se había observado un cambio de color en la solución, particularmente en la de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

De los valores de la Figura 22 se puede ver que al valor de la susceptibilidad magnética va cambiando con respecto al tiempo cuando el solvente empleado es $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

Esto ayuda a explicar el comportamiento un tanto extraño de esta solución observado anteriormente.

La diferencia entre t_1 y t_0 es
2 h. 40 min.

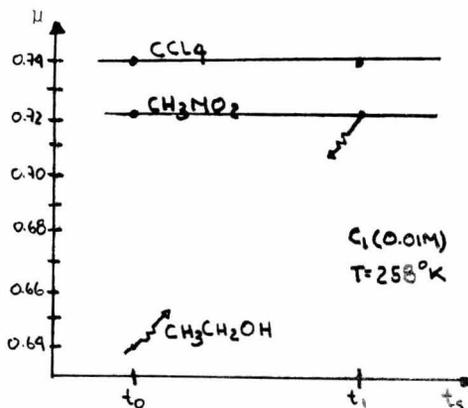


FIGURA 22

De los datos obtenidos se observa que la estructura del $\text{Ni}(\text{PMe}_2\phi)\text{Cl}_2$ no es totalmente plana y presenta ya un pequeñísimo momento magnético, ahora bien este se incrementa invariablemente al disolver el compuesto. La influencia del solvente no está claramente reflejada (polar, no polar) pero es importante notar el aumento que experimentó el momento con respecto al tiempo en un solvente que puede coordinarse formando un complejo octaédrico y por lo tanto paramagnético. Esta puede ser una explicación del fenómeno, ahora bien, ¿qué sucede con CCl_4 por ejemplo? En una situación similar Coussmaker (63), Mills y Williams proponen el siguiente equilibrio en solución de benceno



explicando el pequeño momento magnético por la cantidad de compuesto diamagnético en la solución.

La presencia de una especie paramagnética se puede deber a la transición cuadrado plano \rightarrow tetraedro con el consiguiente cambio de niveles.

Finalmente el comportamiento mostrado por la solución altamente concentrada, donde el momento aumenta con la temperatura. Se explicaría por un aumento de la solubilidad del compuesto con lo que se favorecería la transición.

Por último la explicación del bajo momento magnético del compuesto Cu_2I_2 es que éste es, en realidad, un dímero y hay una interacción antiferromagnética entre los dos átomos metálicos por lo cual se justifica este decremento.

a) CONSTANTES DE PASCAL

Ha sido demostrado por Pascal (53) que el diamagnetismo molar de un compuesto puede ser representado como la suma de los valores del diamagnetismo atómico de los átomos presentes, mas una pequeña corrección constitutiva

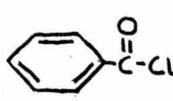
$$\chi_M = n_A \chi_A + \lambda$$

donde n_A es el número de átomos de susceptibilidad χ_A en la molécula y λ la corrección constitutiva que depende de la naturaleza del enlace entre los átomos. Para el caso de iones se tiene

$$\chi_M = \chi_{\text{cación}} + \chi_{\text{anión}}$$

* 48.

las constantes derivadas por Pascal son puramente empíricas y se deben a las observaciones sobre un gran número de compuestos. Es importante notar que la principal contribución al diamagnetismo proviene de los electrones exteriores debido al mayor valor de r^2 . Como consecuencia, el diamagnetismo cambia mucho con el estado de oxidación de un elemento. A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de la susceptibilidad utilizando las constantes de Pascal.

	}	7 C	- 42.0 x 10 ⁶	
		5 H	- 14.6	
		O (cetona)	+ 1.7	
		Cl 1	- 20.1	
		}	λ { benceno	- 1.4
			C ₄ ^α	- 1.5
		calculado	- 77.9	
		observado	- 77.9	

b) LEY DE WIEDEMANN

La susceptibilidad específica χ de una mezcla de compuestos con susceptibilidades χ_1 , χ_2 , χ_3 y fracciones en peso P_1 , P_2 , P_3 , etc. se expresa de la siguiente manera

$$\chi = \chi_1 P_1 + \chi_2 P_2 + \dots + \chi_n P_n$$

Esta ley es obedecida por soluciones de sustancias diamagnéticas en las cuales no existe (o en último caso una muy pequeña) interacción entre las moléculas o iones de los componentes o entre éstos y el solvente.

CONSTANTES DE PASCAL

1) Elementos en estado de combinación.

Elemento -10^{-6}	H	B	C	Si	N	P
	2.93	7.2	6.0	13.0	5.55	10.0

Elemento -10^{-6}	As	Sb	Bi	S	Se	F
	21.0	27.0	40.5	15.0	22.6	6.3

Elemento -10^{-6}	Cl	Br	I	O
	20.1	30.6	44.6	4.6

2) Cationes.

Cation	-10^{-6}	Cation	-10^{-6}	Cation	-10^{-6}
Li	4.2	Hg I	41.7	Ba	38.2
Na	9.2	Be	8.55	Zn	13.5
K	18.5	Mg	44.5	Cd	20.0
Rb	27.2	Mg	10.1	Hg II	41.5
Cs	41.0	Ca	16.0	La	0.17
Ag	31.0	Sr	24.5	Al	6.0
T I	40.1	Ge	26.0	Sa IV	30.0
Pb II	45.8	Pb IV	29.5		

3) Radicales.

Radical	-10^{-6}	Radical	-10^{-6}	Radical	-10^{-6}
Cl O ₃	24.4	S O ₄	33.6	P O ₃	31.3
Br O ₃	34.3	S ₂ O ₃	43.4	P O ₄	35.5
I O ₃	55.5	S ₂ O ₆	56.0	As	21.0
I O ₄	51.7	S ₄ O ₆	87.4	As O	25.0
I O ₅	52.0	(S O ₄) _n	33.8n	As O ₃	35.2
I O ₆	52.2	N O ₂	5.6	As O	42.8
I ₂ O ₉	99.3	N O ₃	14.2	As O ₂	47.4
S O	13.7	N ₃	13.7	As O ₃	51.4
S O ₂	17.9	P	10.0	As O ₄	52.3
S O ₃	22.2	P O ₂	18.5	C O ₃	22.2
S O ₂	24.7	P O ₃	23.8	Si O ₄	30.9
S O ₃	28.4	P O	22.3		

4) Radicales especiales.

Ion	10^{-6}	Ion	10^{-6}
(O ₂) ⁻	+17	N ⁻ (en Mg ₃ N ₂)	-18
(O ₇) (en S ₂ O ₇ K ₂)	-33	(As O(OH) ₂) ⁻	-56
(Cl O ₄) ⁻	-28.3	(B F ₄) ⁻	-41
(S O ₄ H) ⁻	-34.3	Co(S O ₄) ^{II} (N H ₃) ₅ ⁻	-80
(S O ₄ (H ₂ N-N H ₃)) ⁻	-54.0	Co(S O ₄) ^I (N H ₃) ₅ ⁻	-537
(Se O ₃) ⁻	-45.0	Pb ₂ (CH ₃ -COO) ₂ ⁺⁺	-127
(Te O ₄) ⁻⁻	-52.0	Pb ₂ (H ₃ -COO) ₃ ⁺	-156
(N O ₂) ⁺	-19.5		

5) Correcciones por la estructura.

Funcion	10^{-6}
C terciario en $\alpha, \gamma, \delta, \epsilon$ de una función oxigenada	-1.3
C " " β " " " "	-0.5
C " " ξ, η " " " "	-0.75
C " " θ, ι " " " "	-0

C cuaternario en $\alpha, \gamma, \delta, \epsilon$ de una función oxigenada	-1.55	
C " " " " " " " "	-0.5	
C " " " " " " " "	-0.95	
C " " " " " " " "	-0	
Triple ligadura en , de una función oxigenada	+0.8	
(O CH ₃)	+0.5	
Conjugación Ar-C=C-	-2.0	
Conjugación C=C-CO-; C=C-COO-	+2.5	
O de un alcohol; de un glicol	-4.6	
O de un éter; de un acetal	-4.6	
O de un éster ortoformico	-4.6	
O de una hidroxilamina	-4.6	
O de una amida	-1.55	
O de una diamida	-2.12	
O de una imida	-2.12	
O de un aldehído; de una cetona	+1.72	
O de un cloruro de ácido	+1.72	
O ₂ de un ácido; de un éster	-7.95	
O ₃ de un anhídrido de ácido	-11.23	
O de un derivado nítrico	-1.75	
O de un derivado nítrico	+3.5	
N nuclear	+0.95	
(NH) simplemente ligado	-8.43	
(NH) doblemente ligado	{ Bases de Schiff Cianamidas Sym Guanidina	
		-0.28
		-2.80
	-3.10	

6) Correcciones para tipos particulares de estructura.

Estructura	10
Etilénica (C=C)	+5.45
Alílica (C=CH ₂)	+4.50
Acetilénica (C≡C)	+0.8
Azoica (N=N)	1.85
de base de Schiff (C=N)	+8.15

de urea (C=N-R)	+8.6
de nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$)	+0.8
de carbilamina ($\text{N}\equiv\text{C}$)	0
Diacetilénico (2 veces $\text{C}\equiv\text{C}$)	+1.6
n veces etilénico (n veces C=C) (N 2)	+10.55
(C=C)y(C=N) simultaneos	+12.3
Trimetilénico (cadena cerrada)	+3.4
Tetrametilénico (cadena cerrada)	+1.1
Pentametilénico (cadena cerrada)	0
Hexametilénico (cadena cerrada)	+3.0
Ciclohexénico	+7.2
Ciclohexadiénico	+10.7
Ciclohexánico	+3.0
Ciclopentánico	0
Piperidinico	+3.0
Piperazinico	+7.0
Morfolínico	+5.5
Dioxanico	+5.5
Fenotiazinico	+7.0
Tetrahidropirolico	0
Tetrahidropirazolico	0
Urazolico	0
Tetrahidrofuránico	0
Pirrolidonico	0
Piramidanico	0
Cíclico:ligadura comun	-5.3
Benzenico	-1.4
o pironico	-1.4
Triazinico	-1.4
Piridinico	+0.5
Pirimidinico	+6.5
Pirazinico	+9.0
Furanico	-2.5
Pirrolico	-3.5

Pirazolico	+8.0
Imidazolico	+8.0
Tiofénico	-7.0
Tiazolico	-3.0
Isoxazolico	+1.0

7) Diamagnetismo de iones

$\times 10^{-6}$

Ion	Suscepti- bilidad	Ion	Suscepti- bilidad
Ag	24	Cr ⁺³	11
Ag ⁺²	24?	Cr ⁺⁴	8
Al ⁺³	2	Cr ⁺⁵	5
As ⁺³	9?	Cr ⁺⁶	3
As ⁺⁵	6	Cs ⁺	31
AsO ₃ ⁻³	51	Cu ⁺	12
AsO ₄ ⁻³	60	Cu ⁺²	11
Au ⁺	40?	Dy ⁺³	19
Au ⁺³	32	Er ⁺³	18
B ⁺³	0.2	Eu ⁺²	22
Ba ⁺²	32	Eu ⁺³	20
Be ⁺²	0.4	F ⁻	11
Bi ⁺³	25?	Fe ⁺²	13
Bi ⁺⁵	23	Fe ⁺³	10
Br ⁻	36	Ga ⁺³	8
Br ⁺⁵	6	Ge ⁺⁴	7
C ⁺⁴	0.1	Gd ⁺³	20
Ca ⁺²	8	H ⁺	0
Cd ⁺²	22	Hf ⁺⁴	16
Ce ⁺³	20	Hg ⁺²	37
Ce ⁺⁴	17	Ho ⁺³	19
Cl ⁻	26	I ⁻	52
Cl ⁺⁵	2	I ⁺⁵	12
Co ⁺²	12	I ⁺⁷	10
Co ⁺³	10	In ⁺³	19
Cr ⁺²	15	Ir ⁺	50

Ir ⁺²	42
Ir ⁺³	35
Ir ⁺⁴	29
Ir ⁺⁵	20
K ⁺	13
La ⁺³	20
Li ⁺	0.6
Lu ⁺³	17
Mg ⁺²	3
Mn ⁺²	14
Mn ⁺³	10
Mn ⁺⁴	8
Mn ⁺⁶	4
Mn ⁺⁷	3
Mo ⁺²	31
Mo ⁺³	23
Mo ⁺⁴	17
Mo ⁺⁵	12
Mo ⁺⁶	7
N ⁺⁵	0.1
Na ⁺	5
Nb ⁺⁵	9
Nd ⁺³	20
Ni ⁺²	12
O ⁻²	12
Os ⁺²	44
Os ⁺³	36
Os ⁺⁴	29
Os ⁺⁶	18
Os ⁺⁸	11
P ⁺³	4
P ⁺⁵	1
Pb ⁺²	28
Pb ⁺⁴	26
Pd ⁺²	25

Pd ⁺⁴	18
Pm ⁺³	27
Pr ⁺³	20
Pr ⁺⁴	17
Pt ⁺²	40
Pt ⁺³	33
Pt ⁺⁴	28
Rb ⁺	20
Re ⁺³	36
Re ⁺⁴	28
Re ⁺⁶	16
Re ⁺⁷	12
Rh ⁺³	22
Rh ⁺⁴	18
Ru ⁺³	23
Ru ⁺⁴	18
S ⁻²	38?
S ⁺⁴	3
S ⁺⁶	1
Sb ⁺³	17?
Sb ⁺⁵	14
Sc ⁺³	6
Se ⁻²	48?
Se ⁺⁴	8
Se ⁺⁶	5
Si ⁺⁴	1
Sm ⁺²	23
Sm ⁺³	20
Sn ⁺²	20
Sn ⁺⁴	16
Sr ⁺²	15
Ta ⁺⁵	14
Tb ⁺³	19
Tb ⁺⁴	17
Te ⁻²	70



Te ⁺⁴	14	V ⁺³	10
Te ⁺⁶	12	V ⁺⁴	7
Th ⁺⁴	23	V ⁺⁵	4
Ti ⁺³	9	W ⁺²	41
Ti ⁺⁴	5	W ⁺³	36
Tl ⁺	34	W ⁺⁴	23
Tl ⁺³	31	W ⁺⁵	19
Tm ⁺³	18	W ⁺⁶	13
U ⁺³	46	Y ⁺³	12
U ⁺⁴	35	Yb ⁺²	20
U ⁺⁵	26	Yb ⁺³	18
U ⁺⁶	19	Zn ⁺³	10
V ⁺²	15	Zn ⁺⁴	10

APENDICE 2

UTILIZACION DE SISTEMA
INTERNACIONAL DE UNIDADES*

Con el advenimiento del uso generalizado del SI los cálculos para la determinación de la susceptibilidad magnética han variado. A continuación se explica en qué consiste el cambio cuáles son las nuevas unidades y con un ejemplo se ilustran los pasos a seguir para hacer las correcciones necesarias.

<u>UNIDADES</u>		<u>S I</u>	<u>equivalente a</u>	<u>CGS</u>
flujo magnético	ϕ	weber	10^8	Maxwell
intensidad de campo	H	$m^{-1}A$	$4\pi \times 10^{-3}$	Oersted
inducción magnética	B	Tesla	10^4	Gauss
magnetización	M	$A m^{-1}$	$10^4/4\pi$	
permeabilidad	μ_0	H/m	$10^7/4\pi$	Gauss/Oe
momento magnético dipolar	m	$A m^2$	$10^{10}/4\pi$	

* 29-30-31-32-33.

El S I es una extensión refinada del tradicional MKS y la diferencia entre éste y el CGS no es únicamente de múltiplos o submúltiplos (como es el caso en las unidades de mecánica) sino que a partir de la definición de fuerza entre dos cargas (ley de Coulomb), en un sistema - (CGS) la constante de proporcionalidad no tiene valor y en el otro sí. De la misma manera la permeabilidad magnética en el CGS vale la unidad y en el SI tiene un valor $\mu = 4 \pi \times 10^{-7} \text{ N A}^{-2}$. Este valor es el que afecta todos los cálculos.

Para el caso específico de la susceptibilidad magnética

	CGS	SI
χ	1	$4\pi \times 10^{-3}$
χ_M	1	$4\pi \times 10^{-6}$

Como ejemplo del empleo de las unidades del SI sabemos que la χ_M del tris (acetilacetonato) manganeso (III) en CGS es 1.0727×10^{-2} las correcciones diamagnéticas son las siguientes (siempre se encuentran en CGS)

	C G S	$\times 4\pi \times 10^{-6}$	S I
Mn ⁺³	$1 \times -10 \times 10^{-6} = -10 \times 10^{-6}$		-125.7×10^{-12}
C	$15 \times -6 \times 10^{-6} = -90 \times 10^{-6}$		-1131.3×10^{-12}
H	$21 \times -2.9 \times 10^{-6} = -61 \times 10^{-6}$		-773.5×10^{-12}
O	$6 \times 1.7 \times 10^{-6} = +10 \times 10^{-6}$		$+130.5 \times 10^{-12}$
	<hr/>		<hr/>
	-151×10^{-6}		-1900×10^{-12}

$$\begin{aligned} \text{C G S } \chi_M^{\text{corr}} &= 1.0727 \times 10^{-2} - (-151.2 \times 10^{-6}) \\ &= 1.08782 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{S I } \chi_M^{\text{corr}} &= (1.0727 \times 10^{-2}) (4\pi \times 10^{-6}) - (-1900 \times 10^{-12}) \\ &= 1.367 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

Para obtener los momentos magnéticos empleamos la siguiente fórmula

$$\mu_{ef} = 797.5 \sqrt{\chi_M^{\text{corr}} \text{ (SI) T}} = 5.06 \text{ MB}$$

$$\mu_{ef} = 2.84 \sqrt{\chi_M^{\text{corr}} \text{ (CGS) T}} = 5.06 \text{ MB}$$

Como se observa el momento magnético es igual en ambos sistemas de unidades.

BIBLIOGRAFIA

TEORIA

- 1) Van Vleck J.H. Electric and magnetic susceptibilities.
Oxford University Press.
London 1932.
- 2) Kittel. Introduction to Solid State Physics 4°Ed.
John Wiley. 1971.
- 3) J.C.Anderson. Magnetism and magnetic materials.
Chapman & Hall.
London 1968.
- 4) A.Nassbaum. Electronic and magnetic behavior of materials.
Prentice-Hall.
Englewood Cliffs, New Jersey 1967.
- 5) D.C.Mattis. The teory of magnetism.
harper Row 1965.
- 6) E.W.Lee. Magnetism an introductory survey.
Dover Publication.
New York 1970.
- 7) D.Rosenthal. Introduction to properties of materials.
Van Nostrand Co.
Princeton, New Jersey 1968.
- 8) Selwood P.W. Magneto chemistry.
2°Ed.Interscience.
New York-London 1956.
- 9) Stoner E.C. Magnetism and matter.
Methuen.
London 1934.

- 10) Bozort R.M. Ferromagnetism.
Van Nostrand.
New York 1951.
- 11) Bates L.F. Modern magnetism.
Cambridge University Press.
London 1961.
- 12) Goodenough J.B. Magnetism and the Chemical Bond.
Interscience.
New York 1963.
- 13) Nyholm R.S. J.Inorg & Nuclear Chem. 8,402,1958.
- 44) D.W.Davies. The Teory of the electric and magnetic proper-
ties of molecules.
John Wiley.
New York 1967.
- 64) A.Earnshaw. Introduction to magnetochemistry.
Academic Press 1968.

DETERMINACION DE SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA

- 8) Selwood P.W. Magnetochemistry.
2°Ed.Interscience.
New York-London 1956.
- 14) Mulay L.N. Magnetic Susceptibility.
Interscience.
New York 1963.

- 15) Selwood P.W. Determination of magnetic susceptibility.
Weissberger A. Edit., "Techniques in organic chemistry".
Vol.I.
Interscience publisher Inc.
New York 1960, Chap 6.
- 16) Kauffman A.R. "Magnetic Methods of Analysis" in Physical
Methods in Chemical Analysis.
W.G.Berl, Ed.
Academic Press.
New York 1951.
- 17) Hatchison C.A. "Magnetic Susceptibilities" in Determination
of Organic structures by Physical Methods.
E.A.Braude and F.C.Nachod.
Academic Press.
New York 1955.
- 18) Figgis, B.N and Lewis J. "The magnetochemistry of complex
coumpounds" in Modern Coordination Chemistry.
Lewis J. and Wilkins R.G. Ed.
Interscience Publisher.
New York 1960 Chap.6.
- 19) Evans D.F. J.Chem.Soc.1959, 2003.
- 20) Brubacher L.J and Stafford F.E. J.Chem.Ed. 39,11,1962.
- 21) Kirschner S., Albinak M.J., Bergman J.B. J.Chem Ed.39,11,1962.
- 22) Kálman Burger. Coordination Chemistry.Experimental methods.
Butterworths.
London 1973.

- 23) Marshall E., Botterman A, Veta S. and Miedama A. Physics 41, 473, 1969.
- 25) Freed S., Sugarman N. J. of Chem Phys. 11, 8, 1943.
- 26) Dunne T.G. J. of Chem. Ed. 44, 3, 1967.
- 27) Mc. Millan J.A. Am. J. Phys. 27, 352, 1959.

UNIDADES Y CONSTANTES

- 29) Pass G., Sutcliffe H. J. Chem. Ed. 48, 180, 1971.
- 30) Davies N.H. Chem. Brit. 7, 331, 1971.
- 31) Paul Martin. Chemistry.
- 32) Handbook of Chemistry and Physics.
Chemical Rubber Publishing Co.
- 33) American Institute of Physics Handbook.
Second Edition.
M.C. Graw-Hill.
New York 1963.
- 34) Foex G. Constantes selectionnées: Diamagnetisme et Paramagnetisme.
Masson.
Paris 1957.
- 48) F.W. Gray and Farqhamon A. Phyl. Mag. 10, 191, 1930.
- 50) Konig E, Landolt-Bornstein, Vol 2. Magnetic Properties of Coordination and Organometallic Transition Metal Coumpounds.
Springer, 1966.
- 53) P. Pascal. Ann. Chim. Phys. 19, 5, 1910.

APLICACIONES Y TEXTOS GENERALES

- 28) Mc.Millan J.A. Paramagnetismo electrónico.
Monografía nº14 OEA.
- 35) Selwood P.W. Adsorption and Collective Paramagnetism.
Academic Prees.
New York-London 1962.
- 36) Keffer Frederic. "The magnetic properties of materials" in
Materials Scientific American book.
W.H.Freeman.
San Francisco 1967.
- 37) Hatfield W. and Palmer R. Problems in structural inorganic
Chemistry.
W.A.Benjamin Inc.
New York 1971.
- 38) Cotton and Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry.
Third Edition.
Interscience.
New York 1972.
- 39) Douglas B.E and Mc.Daniel D.H. Concepts and models of Inor-
ganic.
Chemistry.
Blaisdeil 1965.
- 40) Herzberg G. Atomic spectra and atomic structure.
Dover.
New York 1945.

- 41) Syrhin Y.K and Dyathina. Structure of molecules and the Chemical Bond.
Dover.
New York 1965.
- 42) Dodd y Robinson. Química Inorgánica Experimental.
Ed.Reverté.
Barcelona 1965.
- 43) Vogel A.I. A Text book of Practical organic chemistry.
Longmans.
London 3°Ed. 1957-61.
- 45) Figgis B.N and Martin R.L. J.Chem.Soc. 1956,3837.
- 46) J.Samuel Smart. Phys-Rev. 86,968,1952.
- 47) Shull C.G.,Strauser W.A and Wilkinson M.K.
Rev.Mod.Phys. 25,100,1953.
- 49) Figgis B.N and Lewis J. Prog.Inorg.Chem. 6,37,1964.
- 51) J.G.J.Sloot,C.H.Massen and J.A.Poulis. J.of Sci.Inst.
(J of Phys.E) 1969 Series 2 Volumen 2,970.
- 52) Angelici. Experimental Inorganic Chemistry.
- 54) Broersma S. Rev.Sci.Inst. 20,660,1949.
- 55) Yousef Y.L and R.K.Gigris,and H.Mikhail. J.Chem.Phys. 23,
- 56) Effemy H.G.,D.F.Parous, and J.O'M.Bockris. J.Sci.Inst. 32,
99,1955.

- 57) Feher, G. and W.D. Knight. Rev. Sci. Inst. 26, 293, 1955.
- 58) H.S. Taylor, H. Diamond. J. Am. Chem. Soc. 55, 2613, 1933
57, 1251, 1935
- 59) L.N. Mulay. Analytical Chemistry. 44, 5, 1972 324R.
- 60) Figgis B.N and Nyholm R.S. J. Chem. Soc. 4190, 1958.
- 61) Curtis N.F. J. Chem. Soc. 3147, 1961.
- 62) Sacconi L. Cini R. Ciampolini M and Magio F. J. Am. Chem. Soc.
82, 3487, 1960.
- 63) Cousmaker C.R.C., Hutchison H., Mellon J.R., Sutton I.E., and
Venanzi L.M. J. Chem. Soc. 2705, 1961.
- 65) G. Marr and B.W. Rockett. Practical Inorganic Chemistry.
Van Nostrand Reinhold.
London 1972.

INDICE

	<u>Página</u>
INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	2
DEFINICION DE PROPIEDADES MAGNETICAS	5
DIAMAGNETISMO	11, 13
PARAMAGNETISMO	11, 16
PARAMAGNETISMO DE VAN VLECK	12, 20
PARAMAGNETISMO DE PAULI	12, 26
FERROMAGNETISMO	11, 27
ANTIFERROMAGNETISMO	12, 29
FERRIMAGNETISMO	12, 33
METODO DE GOUY	34, 45
METODO DE QUINCKE	37, 45
METODO DE FARADAY	39, 45
METODO DE RANKINE	41, 45
METODOS INDUCTIVOS RMN	43, 45
APLICACIONES. CATALISIS	
DETERMINACION DE IMPUREZAS	46
FERROMAGNETICAS	48
DETERMINACION DE GEOMETRIAS	49

SECCION EXPERIMENTAL. IMANES	52
BALANZA	55
PORTAMUESTRAS	55
CONTROL DE TEMPERATURA	57
AGENTES CALIBRANTES	59
EJEMPLO DEL CALCULO DE LA SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA A PARTIR DE LOS DATOS EXPERI- MENTALES	61
RESULTADOS	63
APENDICE 1	72
APENDICE 2	81
BIBLIOGRAFIA	84