Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 6 (1933)

Heft: VII

Artikel: Experimentelle Bestimmung der magnetischen Susceptibilität des freien Radikals C14H14O3N und Vergleich mit der Theorie von van Vleck

Autor: Galavics, Franz

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110283

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Experimentelle Bestimmung der magnetischen Susceptibilität des freien Radikals $C_{14}H_{14}O_3N$ und Vergleich mit der Theorie von van Vleck

von **Franz Galavics** (E. T. H. Zürich).

(19. IX. 33).

Zusammenfassung. Nach der heutigen physikalischen Auffassung vom Wesen der chemischen Bindung ist die unpolare chemische Bindung weitgehend gleichbedeutend mit der Absättigung von Spinmomenten der Elektronen, die zu „Zweiergruppen" zusammentreten. Eine unabgesättigte freie Valenz ist verbunden mit freiem Spinmoment. Es ist daher interessant, freie organische Radikale, bei welchen eine Valenz unabgesättigt bleibt, auf ihr magnetisches Verhalten zu untersuchen. Das hier gemessene freie Radikal $C_{14}H_{14}O_3N$ zeigt ein paramagnetisches Verhalten, das völlig in Einklang mit den quantentheoretischen Anschauungen über den Valenzbegriff steht.

§ 1. Einleitung.

Unter Radikalen versteht man elektrisch neutrale Moleküle, bei welchen noch freie unabgesättigte Valenzen vorhanden sind. Diese Körper sind seit langem Gegenstand intensiver chemischer Forschung, doch sind Konstitutionsfragen seit GOMBERG's Entdeckung des freien Radikales Triphenylmethyl (1900) und durch die nachfolgenden Untersuchungen von SCHLENK, SCHOLL, WIELAND und andern völlig geklärt.

Es ist verständlich, dass sich die Radikale infolge dieser unabgesättigten chemischen Valenz durch spezielle Eigenschaften auszeichnen. So ist z. B. das magnetische Verhalten der Radikale interessant: Die Quantenmechanik verlangt von diesen Substanzen einen Paramagnetismus ganz bestimmter Grösse.

Die nicht polare Valenzbindung, wie wir diese in der organischen Chemie meistens antreffen, ist gebunden an die gegenseitige Absättigung der Spinmomente von zwei Elektronen. Jedes der sich verbindenden Atome gibt ein Elektron zu einem solchen magnetisch antiparallel stehenden Paar, welches der Chemiker durch einen Valenzstrich charakterisiert. Nach mehr qualitativen

Überlegungen von LEWIS haben LONDON und HEITLER, HUND, HÜCKEL und andere die Quantenmechanik der chemischen Bindung mit gutem Erfolg theoretisch behandelt.

Freie Radikale müssen entsprechend ihrer freien Valenz ein Elektron mit nicht abgesättigtem Spinmoment aufweisen und sich daher durch Paramagnetismus auszeichnen. Ein mehratomiges Molekül kann nach der Quantentheorie, auch wenn es hochsymmetrisch ist, gewöhnlich kein resultierendes Bahnmoment aufweisen[1]; es zeigt also nur dann temperaturabhängigen Paramagnetismus, wenn es einen resultierenden Spin besitzt. (Die sogenannten „hochfrequenten Bahnelemente" tragen nur zum temperaturunabhängigen Teil der Susceptibilität paramagnetisch bei.)

Die Quantentheorie ergibt für die Molsusceptibilität folgenden Ausdruck:

$$\chi_M = \frac{4\,N\,\beta^2\,S\,(S+1)}{3\,k\,T} + N\cdot\alpha. \tag{1}$$

Hier bedeuten:

N = Avogadro'sche Zahl
β = Bohr'sches Magneton
S = Spinquantenzahl
T = Absolute Temperatur
k = Boltzmann'sche Konstante
α = den diamagnetischen Anteil der Susceptibilität und den kleinen Resteffekt der hochfrequenten Elemente.

In § 4 werden die theoretischen Verhältnisse noch etwas ausführlicher dargestellt.

Messungen an anorganischen Radikalen sind ausgeführt worden an ClO_2 und NO_2. TAYLOR[2]) findet bei ClO_2 Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und nach der van Vleckschen Formel berechneten Wert für $S = 1/2$ und bei Vernachlässigung der hochfrequenten Elemente. SONÉ[3]) erhielt bei NO_2 einen gegenüber der Theorie fünfmal zu kleinen Wert. Diese Diskrepanz wurde einer eventuellen Polymerisation zugeschrieben. HAVEN's[4]) neuere Messungen bestätigten auch für NO_2 die Formel.

[1]) VAN VLECK, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities. H. BETHE, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929; Zeitschr. f. Phys. **60**, 218, 1929.
[2]) N. W. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 854, 1926.
[3]) TAKÉ SONÉ, Sci. Rep. Tah. Imp. Univ. **11**, 139, 1922.
[4]) G. G. HAVENS, Phys. Rev. **41**, 337, 1932.

Das organische Radikal Diparaanisylstickstoffoxyd

$$(CH_3O \cdot C_6H_4)_2N:O^{1)}$$

aus der Gruppe der Diarylstickstoffoxyde, welches in der vorliegenden Arbeit untersucht wird, ist wegen der sterischen Behinderung der freien Valenz sehr stabil, zeigt keine Polymerisation, so dass es sich gut zur Prüfung der van Vleck'schen Formel eignet. Die Messwerte (s. u.) stimmen auch tatsächlich innerhalb der Fehlergrenze mit dem theoretischen Wert für $S = \frac{1}{2}$ und bei Vernachlässigung der hochfrequenten Elemente überein.

§ 2. Messmethode und Apparatur.

Um den Einfluss des molekularen Feldes zu eliminieren, wurde die Susceptibilität der Substanz in Acetonlösung in grosser Verdünnung gemessen. Das Messverfahren besteht im wesentlichen in der Pascal'schen Wägungsmethode. An der einen Wagschale einer höchstempfindlichen Wage, die über einem Elektromagneten festmontiert ist, hängt ein leichtes, mit der Lösung gefülltes Quarzrohr, das zwischen die Magnetpole hineinragt. Die andere Wagschale ist mit einer Torsionswage von $^1/_{100}$ mg Ablesegenauigkeit verbunden. Die Kraftmessung geschieht mit der Torsionswage, die erstere Wage, auf welcher der Spiegel zur Ablesung befestigt ist, dient nur zur Tarierung des Systems. Wird der Elektromagnet eingeschaltet, so erfährt das Quarzrohr eine Kraft, die sich für die gegebene Anordnung folgendermassen berechnet:

$$K = K_L + K_{Qu} \quad \text{wobei} \quad K_L = \tfrac{1}{2}\left[(\varkappa_L - \varkappa_0)\, q_L\, (H^2 - H_0^2)\right],$$

$$K_{Qu} = \tfrac{1}{2}\left[(\varkappa_{Qu} - \varkappa_0)\, q_{Qu}\, (H^2 - H_0^2)\right] \qquad (2)$$

ist. Es bedeuten:

K_L = die auf die Lösung ausgeübte Kraft,
K_{Qu} = die auf das Quarzrohr ausgeübte Kraft,
$\varkappa_L$ = Volumsusceptibilität der Lösung,
$\varkappa_{Qu}$ = „ des Quarzes,
$\varkappa_0$ = „ der Luft,
q_L = Querschnitt der Lösung im Rohr,
q_{Qu} = Wandquerschnitt des Quarzrohres,
H = Feldstärke zwischen den Magnetpolen,
H_0 = „ am oberen Ende des Quarzrohres.

---

[1]) Wir danken Herrn Prof. Wieland für die freundliche Überlassung der Substanz auch an dieser Stelle.

Die Kraft K wird jeweils mit der Torsionswage gemessen. K_{Qu} ist nur sehr wenig temperaturabhängig, da $\varkappa_{Qu}$ konstant ist, und nur $\varkappa_0$, welche $\varkappa_{Qu}$ gegenüber klein ist, ändert. K_{Qu} kann direkt gemessen werden, indem man das Rohr mit Luft füllt. Sie wurde für die Temperatur 19° C bestimmt, für andere Temperaturen lässt sie sich berechnen, da die Susceptibilität der Luft $\chi_0 = \frac{\varkappa_0}{\varrho_0}$ dem Curie'schen Gesetze folgt. $\varkappa_0$ und K_{Qu} sind in Fig. 1 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Die Apparatur enthielt einen mittelgrossen, wassergekühlten Elektromagneten. Die Verbindung der Torsionswage mit der Wagschale, so wie die Aufhängung des Quarzrohres geschah mit dünnen

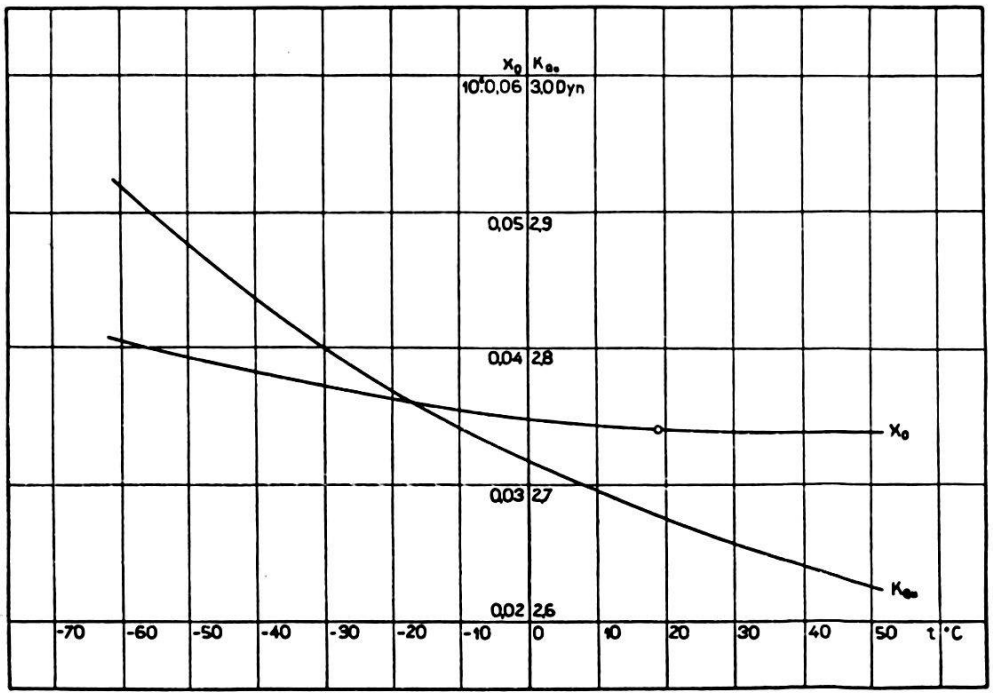

Fig. 1.

Broncebändchen. Die verschiedenen Temperaturen sind in einem, zwischen den Magnetpolen festmontierten Dewargefäss erzeugt worden. Als Kühlflüssigkeit diente mit fester Kohlensäure gekühlter Alkohol, höhere Temperaturen wurden mit heissem Ölumlauf erzeugt. Das Quarzrohr ist durch einen Kupferzylinder von der Kühlflüssigkeit bzw. vom Heizbad getrennt. Bei tiefen Temperaturen bildete der sich auf das Quarzrohr niederschlagende Wasserdampf eine Schwierigkeit, die jedoch durch Durchströmen von trockener, mit der Kühlflüssigkeit vorgekühlten Luft vor und zwischen den Messungen beseitigt werden konnte.

Die Feldstärke hatte bei allen Messungen den gleichen Wert, 6930 Gauss. Die Konstanz des Magnetstromes und die Temperatur der Pole ist während den Messungen dauernd kontrolliert worden.

§ 3. Messresultate.

Wie aus Formel (2) hervorgeht, sind zunächst die Werte K_{Qu} und $q_L \cdot H^2$ zu ermitteln. (H_0^2 ist vernachlässigbar klein neben H^2.) Der erste Wert ergibt sich aus der Messung der Kraft bei mit Luft, der zweite bei mit Wasser gefülltem Quarzrohr. Tabelle 1 enthält die diesbezüglichen Resultate.

Tabelle 1.

Füllsubstanz	t °C	K_{Dyn}	$K_{Qu\,\text{Dyn}}$	$\varkappa_L \cdot 10^6$	$\varkappa_{Qu} \cdot 10^6$	$q_L \cdot H^2 \cdot 10^{-6}$
Luft . . .	19	2,74	2,74	0,0275	– 1,1	—
Wasser . .	19	13,15	2,74	– 0,7199	– 1,1	27,85

Der nächste Schritt bestand in der Messung der Susceptibilität des Lösungsmittels. Tabelle 2 enthält ausser der Volumsusceptibilität $\varkappa$ auch die Massensusceptibilität $\chi = \frac{\varkappa}{\varrho}$.

Tabelle 2.

t °C	K_{Dyn}	$\varkappa_{Ac} \cdot 10^6$	$\chi_{Ac} \cdot 10^6$
50	9,46	– 0,460	– 0,608
19	9,87	– 0,484	– 0,612
– 4,5	10,19	– 0,502	– 0,614
– 31	10,45	– 0,508	– 0,600
– 60,5	10,93	– 0,533	– 0,606

Wie aus der letzten Kolonne ersichtlich, ist χ_{Ac} temperaturunabhängig. Der Mittelwert beträgt

$$\chi_{Ac} = -\,0{,}608 \cdot 10^{-6}.$$

Im folgenden wird mit diesem mittleren Wert gerechnet.

Tabelle 3 enthält die Messresultate bei den Lösungen und die aus diesen nach den folgenden Gleichungen bestimmten Susceptibilitäten der Substanz.

$$\chi_S = \frac{\varkappa_S}{\varrho_{SL}}, \quad \varkappa_S = \varkappa_L - \varkappa_{Ac}, \quad \varrho_{SL} = \frac{1}{\frac{1}{c\,\varrho_{Ac}} + \frac{1}{\varrho_S}} \tag{3}$$

Es bedeuten:

$\varkappa_{AC}$ = Volumsusceptibilität des Acetons,
$\varkappa_L$ = „ der Lösung,
$\varkappa_S$ = „ der Substanz,
χ_S = Massensusceptibilität der Substanz,
χ_P = Massensusceptibilität der Substanz nach Abzug von Diamagn.
χ_M = Molsusceptibilität der Substanz nach Abzug von Diamagn.
ϱ_{Ac} = Dichte des Acetons,
ϱ_S = „ der Substanz
ϱ_{SL} = „ „ „ in der Lösung,
c = Gewichtsverhältnis der Substanz zum Aceton.

Tabelle 3.

$c \cdot 10^2$	t °C	K_{Dyn}	$\varkappa_L \cdot 10^6$	$\varkappa_{AC} \cdot 10^6$	$\varkappa_S \cdot 10^6$	$\varrho_{SL} \cdot 10^2$	$\chi_S \cdot 10^3$	$\chi_P \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^3$
1,015	19	9,31	-0,444	-0,481	0,037	0,800	4,63	5,22	1,28
1,015	37	9,13	-0,434	-0,469	0,035	0,799	4,49	5,08	1,24
1,015	51	8,97	-0,426	-0,459	0,033	0,765	4,32	4,91	1,20
1,65	50	8,73	-0,408	-0,460	0,052	1,188	4,37	4,96	1,21

In grösseren Temperaturintervallen konnte bei den gewählten Konzentrationen nicht gemessen werden, da die untere Temperaturgrenze durch die Sättigung der Lösung, die obere Grenze durch die Siedetemperatur des Acetons (56° C) gegeben ist. Kleinere Konzentrationen hätten einen zu grossen Messfehler verursacht. Die Messwerte für zwei verschiedene Konzentrationen stimmen gut überein. In Fig. 2 sind die Resultate von Tabelle 2 und 3 aufgetragen.

Die diamagnetische Susceptibilität wurde nach dem Additivitätsgesetz abgeschätzt. Sie ergibt sich zu:

$$\chi_D = -0{,}59 \cdot 10^{-6}.$$

Zur Kontrolle kann Paraazoanisol mit sehr ähnlicher Struktur $2\,[(CH_3O \cdot C_6H_4)_2N]$ erwähnt werden. Die nach dem Additivitätsgesetz für diese Substanz berechnete Susceptibilität $-0{,}6 \cdot 10^{-6}$ stimmt gut mit dem gemessenen Wert $-0{,}61 \cdot 10^{-6}$ überein, so dass die Korrektur auf Diamagnetismus als gesichert gelten kann.

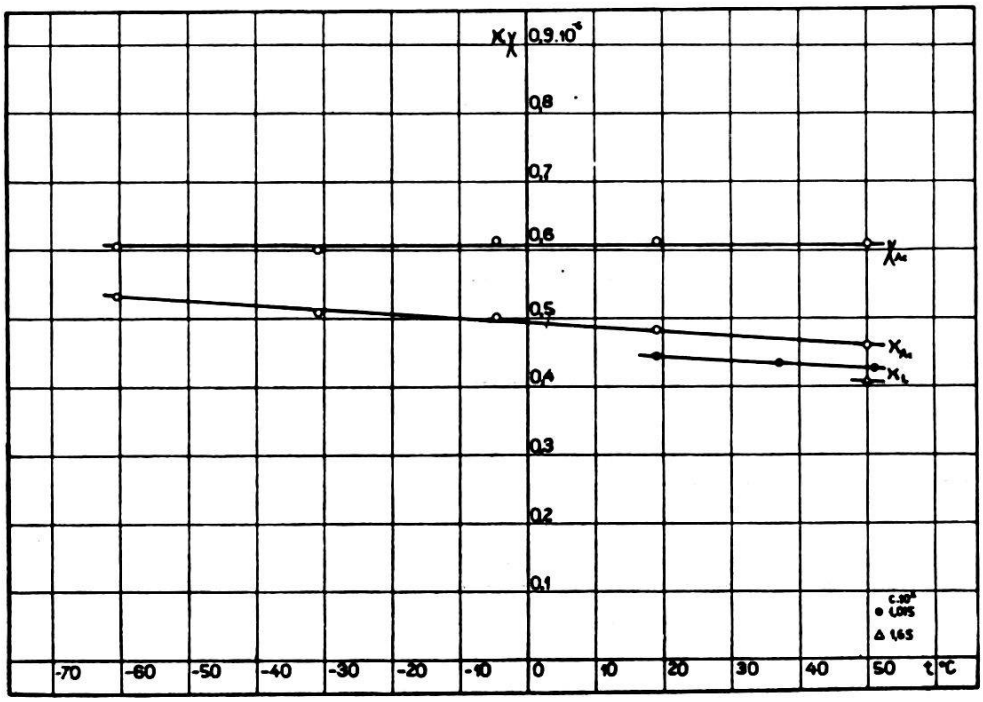

Fig. 2.

Die paramagnetische Susceptibilität ergibt sich nach dem Vorausgegangenen zu:

$$\chi_P = \chi_S - \chi_D \cdot$$

Fig. 3 enthält den Vergleich der Messwerte mit den theoretischen nach der Van Vleck'schen Formel berechneten Werten, für $S = \frac{1}{2}$ und bei Vernachlässigung der hochfrequenten Elemente. Sie zeigen *durchaus befriedigende Übereinstimmung* innerhalb der Fehlergrenze (5%).

§ 4. Theoretische Übersicht.

Nach der Theorie von VAN VLECK[1]) über elektrische und magnetische Susceptibilität ergibt sich der zeitliche Mittelwert des magnetischen Momentes für einen gegebenen stationären Zustand

[1]) l. c.

im Magnetfeld H den Diagonalelementen der Momentenmatrix entsprechend zu:

$$p_M(n, j, m; n, j, m) = \overset{\circ}{p}_M(n, j, m; n, j, m) + 2H \sum_{n', j', m'}{}' \frac{|\overset{\circ}{p}_M(n, j, m; n', j', m')|^2}{h \cdot \nu(n', j', m'; n, j, m)} \tag{1}$$

NB. Der Diamagnetismus ist nicht inbegriffen.

Das zweite Glied in Gleichung (1) bringt zum Ausdruck, dass das mittlere magnetische Moment $p_M(n, j, m; n, j, m)$ von

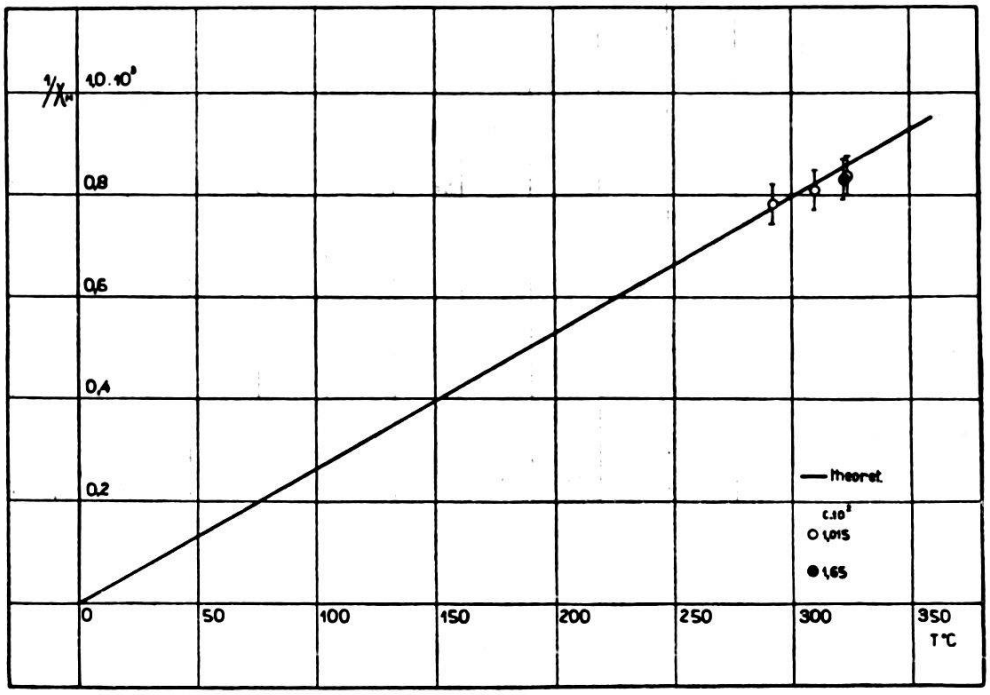

Fig. 3.

einem Atom oder Molekül in Anwesenheit des Magnetfeldes nicht mit dem mittleren Moment $\overset{\circ}{p}_M(n, j, m; n, j, m)$ im ungestörten Zustand übereinstimmt. Das ist verständlich, da die Anwesenheit des Feldes die Elektronenbewegung stört und das Atom polarisiert, so dass es ein dem zweiten Glied entsprechendes induziertes Moment gibt. Das zweite Glied lässt sich folgendermassen deuten. Die nicht diagonalen Elemente $\overset{\circ}{p}_M(n, j, m; n', j', m')$ der Momentenmatrix haben in dem Masse Einfluss, als die Störungsenergie $H \cdot \overset{\circ}{p}_M(n, j, m; n', j', m')$ mit den Energieniveaus $h \cdot \nu(n', j', m'; n, j, m)$ der verschiedenen Zustände vergleichbar ist.

Die Molsusceptibilität wird nach Langevin-Debye berechnet.

$$\chi_M = \frac{N}{H} \cdot \frac{\sum_{n, j, m} p_M(n, j, m; n, j, m) \cdot e^{-W_{njm}/kT}}{\sum_{n, j, m} e^{-W_{njm}/kT}} \tag{2}$$

wo $W_{n\,j\,m}$ die Energieniveaus der stationären Zustände des gestörten Systems bedeuten. Im weiteren zeigt sich, dass die Störung sowohl zum temperaturabhängigen, wie auch zum temperaturunabhängigen Teil der magnetischen Susceptibilität beiträgt. Das zweite Glied in Gleichung (1) lässt sich nämlich in zwei Teile zerlegen. Der erste Teil, wo die Hauptquantenzahl n nicht ändert, ergibt, falls die Multiplettstruktur $h \cdot \nu(n, j, m; n', j', m')$ klein gegenüber kT ist, mit $p_M^{\circ}(n, j, m; n, j, m)$ zusammen den temperaturabhängigen Teil, $\frac{N\overline{\mu^2}}{3kT}$. Mit der Schreibweise μ anstatt p wird betont, dass es nur Terme enthält, bei welchen die Hauptquantenzahl nicht ändert. Mit $\overline{\mu^2}$ wird das statistische mittlere Quadrat des Momentes μ bezeichnet. Der Doppelstrich drückt aus, dass es gemittelt wird über die Zeit, und über die verschiedenen Normalzustände, j, m den Boltzmann-Faktoren entsprechend.

Der zweite Teil des induzierten Momentes enthält nur „hochfrequente" Terme, das heisst Terme, bei welchen die Hauptquantenzahl ändert $n' \neq n$. Dieses Glied vereinfacht sich infolge der Summenregel

$$\sum_{j', m'} |p^0(n, j, m; n', j', m')|^2$$

ist unabhängig von den Indizes j, m) und unter der Annahme, dass die Energieniveaus $h \cdot \nu(n, j, m; n', j', m')$ der angeregten Zustände (diese werden ersetzt durch $h(n'; n)$ da ja die Multiplettstruktur klein gegenüber kT ist) $n' \neq n$ gross gegenüber kT sind, zu:

$$\frac{2}{3} N \sum_{n'(n' \neq n)} \frac{|p_M^{\circ}(n; n')|^2}{h \cdot \nu(n'; n)} .$$

Die magnetische Molsusceptibilität ist nach diesem:

$$\chi_M = \frac{N\overline{\mu^2}}{3kT} + \frac{2}{3} N \sum_{n'(n' \neq n)} \frac{|p_M^{\circ}(n; n')|^2}{h \cdot \nu(n'; n)} . \tag{3}$$

Die Verhältnisse bei mehratomigen Molekülen sind indessen einfach, da der temperaturabhängige Teil der Susceptibilität bei Molekülen mit resultierendem Spin in erster Linie dem Spin zuzuschreiben ist. Ein mittleres Bahnmoment in Abwesenheit des äusseren Feldes kann nicht auftreten, da dies eine mindestens zweifache Entartung bedingen würde, mit anderen Worten das Vorhandensein einer Symmetrieachse, welche, da der Rotationssinn um sie herum unwesentlich ist, zwei Zustände von gleicher

Energie liefert. Bei mehratomigen Molekülen gibt es indessen keine Symmetrieachse, wie z. B. die Figurenachse bei zweiatomigen Molekülen. Für manche Fälle, wo eine Kernanordnung von so hohem Symmetriegrad auftritt, dass eine andere Entartung entsteht, zeigt BETHE[1]), dass gerade die Zustände von kleinster Quantenzahl kein mittleres Bahnmoment liefern. Die Existenz eines mittleren magnetischen Momentes ist also bei mehratomigen Molekülen mit dem Spin verknüpft. Die Kopplungsenergie zwischen Spin und Molekülrest ist klein gegenüber kT, wie dies auch aus der Multiplettstruktur zu ersehen ist. Dieser kleine Wert folgt aus der Tatsache, dass das mittlere Bahnmoment verschwindet. $\overline{\overline{\mu^2}}$ ergibt sich also zu:

$$\overline{\overline{\mu^2}} = g_s^2 \cdot S(S+1) \cdot \beta^2, \quad g_s = 2, \quad \beta = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{e}{2mc} \tag{4}$$

und die Molsusceptibilität

$$\chi_M = \frac{4N \cdot \beta^2 S(S+1)}{3kT} + N \cdot \alpha \tag{5}$$

wobei nochmals betont sei, dass der Einfluss der hochfrequenten Elemente klein ist.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER, auf dessen Anregung hin vorliegende Untersuchung vorgenommen wurde, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine Ratschläge und das entgegengebrachte Interesse.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

[1]) l. c.