

Medidas de Suscetibilidade Magnética Molar de Compostos Paramagnéticos, em Solução, com o Sistema de Gouy Otimizado*

F. V. O. BEDÊ e P. MORGEN**

Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasília, DF

Recebido em 18 de Setembro de 1974

(Versão Revisada recebida em 10 de Outubro de 1975)

Gouy's method¹, in spite of being an old one, is still largely used in measuring magnetic susceptibilities. It is simple and precise when one has large amounts of solutions or samples. However, the necessity of improving the measurements of magnetic properties led to the development of other methods^{2,3}. We show in this paper that, utilizing a series of solutions of a single paramagnetic compound, with different molarities, it is possible to optimize Gouy's method, obtaining results with a precision comparable to those exhibited by more recent procedures.

O método de Gouy¹, embora antigo, continua a ser largamente usado nos trabalhos experimentais de medidas de suscetibilidade magnética. Quando se trabalha com soluções ou amostras em grandes quantidades, o método apresenta simplicidade e precisão. Não obstante, a necessidade de maior precisão na determinação das propriedades magnéticas levou ao desenvolvimento de outros métodos^{2,3}. No entanto, mostra-se no presente trabalho que utilizando uma série de soluções de um mesmo composto paramagnético, com molaridades diferentes, é possível otimizar o método de Gouy, e obter-se resultados de precisão comparável com métodos mais recentes.

1. Introdução

Em face do grande número de informações, obtidas a partir do conhecimento da suscetibilidade magnética e do momento magnético, resolvemos montar em nosso laboratório um sistema de Gouy. A escolha de tal método deveu-se não somente a sua simples operação, mas também à disponibilidade de seus componentes em nosso departamento. Hoje dispomos de um sistema de Gouy, com ótimas condições de operação. Estudando a teoria envolvida, foi possível desenvolver um método de determinação direta da suscetibilidade magnética molar de compostos paramagnéticos em solução.

*Financiado em parte pelo BNDE, MEC e UnB.

**Endereço: Departamento de Física, Universidade de Odense, DK 5000 Odense, Dinamarca.

2. Considerações Teóricas

Segundo Gouy, a força aparente que uma substância homogênea, contida num tubo cilíndrico de vidro, sofre na presença de um gradiente de campo magnético na direção do eixo do tubo, é dada por^{1,4,5}

$$F = \frac{1}{2} (\chi_s - \chi_{ar}) \beta (H^2 - H_0^2), \quad (1)$$

onde β é a área da seção transversal do recipiente cilíndrico e χ_s e χ_{ar} são as suscetibilidades magnéticas por unidade de volume da substância e do meio que circunda a amostra (em nosso caso o ar atmosférico), H e H_0 os campos magnéticos nas partes inferior e superior da amostra, respectivamente.

Quando se dispõe de uma série de soluções de diferentes molaridades de um mesmo composto, sua suscetibilidade molar é convenientemente determinada pelo procedimento descrito a seguir.

Medindo as forças aparentes da série de soluções como funções de sua molaridade, acha-se normalmente uma correlação linear. Tal correlação é devida à presença de um número variável de momentos magnéticos do composto dissolvido e de um número variável de moléculas diamagnéticas do solvente, sendo os dois números interdependentes. Também, assumindo que nas várias soluções do composto utilizado a densidade varie linearmente com a molaridade da solução (conforme sugere a Fig. 1), chega-se, após algumas manipulações algébricas⁶, a seguinte expressão para a suscetibilidade magnética molar do composto, em solução aquosa

$$\chi^M = 10^3 \chi_{H_2O} \frac{\alpha}{\Delta W_{H_2O} - \Delta W_{tubo}} + f(T), \quad (2)$$

onde

χ^M é a suscetibilidade magnética molar do composto paramagnético;

χ_{H_2O} é a suscetibilidade magnética por unidade de volume da água (solvente);

ΔW_{H_2O} é a massa aparente (conhecida como deflexão) do tubo com água pura, sob a ação do campo magnético não homogêneo. Seu valor é igual a diferença de leituras na balança, quando o tubo está suspenso num de seus braços com e sem o campo magnético aplicado;

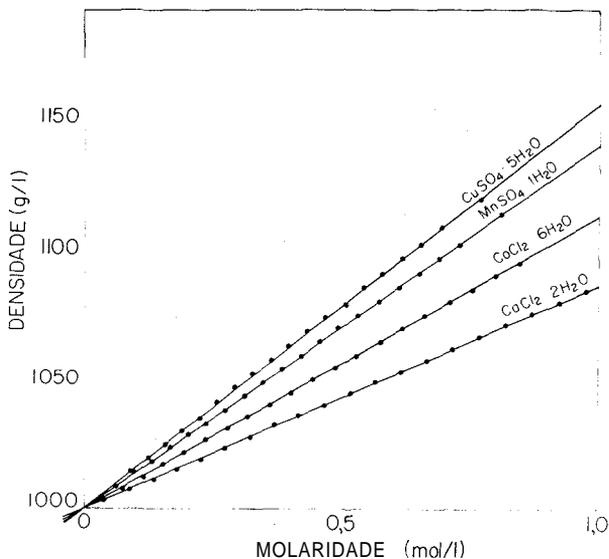


Fig. 1 — Densidade versus molaridade para alguns sais paramagnéticos⁸.

ΔW_{tubo} é a deflexão do tubo vazio. Determinada como exposto acima; a é a inclinação da melhor reta quando se grafica as deflexões, obtidas diretamente na balança, do conjunto de soluções do mesmo composto paramagnético versus suas respectivas molaridades. Sua expressão matemática é dada por⁶ $\alpha = d(\Delta W_{\text{sol}})/d(\text{molaridade})$.

O segundo termo no lado direito da Eq. (2), $f(T)$, é um fator de correção dependente da temperatura T . Ele é obtido experimentalmente e sua expressão é dada por⁶

$$f(T) = 10^3 \chi_{\text{H}_2\text{O}} \frac{1}{N} [1 - \delta_{\text{H}_2\text{O}}(T)/\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)], \quad (3)$$

onde

N é a molaridade de uma das soluções do composto em questão; $\delta_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ é a quantidade d'água, em gramas por mililitro, necessária para formar cada mililitro de solução de molaridade N na temperatura T ; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(T)$ é a densidade d'água na temperatura T (Ref. 7).

Em unidades do sistema cgs-emu, a suscetibilidade por unidade de volume χ é expressa em $(\text{cgs-emu})\text{cm}^{-3}$, e a suscetibilidade magnética molar χ^M em $(\text{cgs-emu})\text{mol}^{-1}$.

3. Detalhes Experimentais

O sistema de Gouy utilizado em nosso experimento, consiste basicamente de um eletroímã de 7 polegadas de diâmetro da Newport Instruments Ltd. e de uma microbalança da Veb Wagetechnik Rapido. A razão de precisão da balança é da ordem de 10^7 e a fonte de alimentação do eletroímã, também da Newport Instruments, tem uma estabilidade nominal de ± 1 parte em 10^4 da corrente máxima, por meia hora.

Um detalhe experimental importante é a necessidade de que, a cada medida, se reproduza com precisão o posicionamento do recipiente cilíndrico, de modo a garantir que sua parte inferior fique sempre situada na região de campo magnético uniforme, entre as peças polares. Isto permite que se tenha sempre o mesmo valor para o campo magnético na parte inferior da amostra.

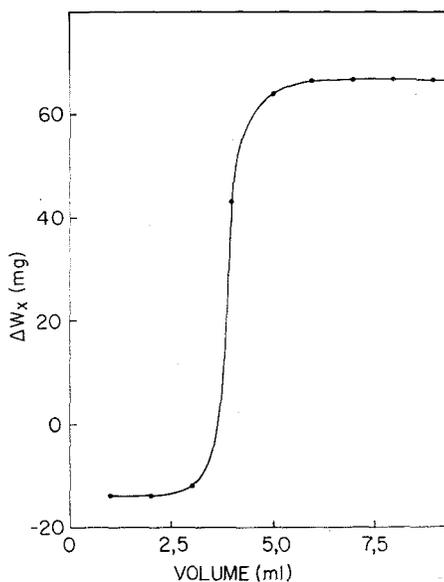


Fig. 2 – Deflexão versus nível da solução molar de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A extensão da região onde o campo magnético é uniforme é determinada experimentalmente, fazendo-se medidas sistemáticas da deflexão de uma dada solução em função de sua altura no tubo. A Fig. 2 mostra esse levantamento, usando uma solução molar de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Nessas medidas usou-se peças polares planas com uma separação de 2 cm. O platô que se observa na parte superior do gráfico indica que o topo da amostra (solução) atingiu uma altura a partir da qual o campo magnético é nulo. O conhecimento dessa altura é importante para a reprodutibilidade das condições experimentais, a cada medida efetuada. Estudando a curva da Fig. 2, pode-se facilmente determinar a região cilíndrica, entre as peças polares, onde o campo magnético é uniforme. Para a configuração de nosso sistema, o diâmetro dessa região e a altura a partir de seu centro até o ponto onde se tem campo magnético nulo (platô) são 11,75 cm e 16,45 cm, respectivamente.

4. Medidas experimentais

A fim de testar a aplicabilidade do método desenvolvido, preparamos vários conjuntos de soluções para os seguintes compostos paramagnéticos (reagentes puros Carlo Erba): $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Usando a equação (2) e o valor de $0,72 \times 10^{-6}$ cgs-emu cm^{-3} para a suscetibilidade por volume d'água⁸, obtivemos os valores mostrados na primeira coluna da Tabela I para a suscetibilidade molar dos compostos acima.

<i>Composto</i>	<i>Suscetibilidade molar</i>	<i>Inclinação do gráfico deflexão/molaridade</i>	<i>Deflexão com molaridade nula ($\Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$)</i>	<i>Desvio padrão de inclinação</i>	<i>Desvio padrão da deflexão ($\Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$)</i>
<i>NiCl₂ · 6H₂O</i>	4 239	97,69	- 30,39	0,04	0,02
<i>CuSO₄ · 5H₂O</i>	1 448	33,90	- 30,51	0,06	0,01
<i>MnSO₄ · H₂O</i>	14 279	325,89	- 30,51	0,09	0,01

Tabela-I. Suscetibilidade Magnética Molar na temperatura de 293°K (10⁶ cgs-emu mol⁻¹)

Como exemplos da correlação linear existente entre as deflexões de um conjunto de soluções e suas respectivas molaridades, as Figuras 3 e 4 mostram os resultados experimentais para as séries de soluções de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A inclinação, o valor de W para molaridade nula (ou seja $W_{\text{H}_2\text{O}}$) via uma regressão linear, e os desvios padrões da inclinação e da deflexão da água ($W_{\text{H}_2\text{O}}$) foram obtidos através de uma análise estatística dos dados, usando o princípio de erros mínimos quadrados. Tais valores são apresentados na Tabela I.

A determinação do valor da função $f(T)$, definida na Eq. (3), pode ser obtido através de qualquer uma das soluções de um dado conjunto. A variação máxima da temperatura durante uma série de medidas ficou entre $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

5. Comentários

O valor da suscetibilidade molar do composto de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, determinado por nossa otimização (que se baseia numa análise, principalmente, das correlações lineares entre as densidades e as deflexões com as respectivas molaridades de um conjunto de soluções de um mesmo composto), é perfeitamente comparável com o valor de $14,200 \times 10^{-6}$, determinado por Honda e Soné^g. Pesquisadores² usando uma balança de torsão para medidas de suscetibilidades e uma correlação linear entre as suscetibilidade de massa e as respectivas concentrações de uma série de soluções do $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, comparam também sua melhor avaliação para a suscetibilidade molar – $14,700 \times 10^{-6}$ – com a de Honda e Soné.

Das comparações acima, conclui-se ainda que o sistema de Gouy nos possibilita a obtenção de resultados comparáveis com aqueles dos métodos mais recentes.

A determinação dos valores na primeira coluna da Tabela I, usando a Eq. (2), envolveu uma média de um grande número de medidas. Para cada molaridade, por exemplo, fizemos de quatro a cinco determinações da deflexão, após a estabilização de todo o sistema. Usando a inclinação da melhor reta e o valor correspondente para $\Delta W_{\text{H}_2\text{O}}$ extrapolado, há provavelmente um cancelamento das mais importantes flutuações e erros sistemáticos.

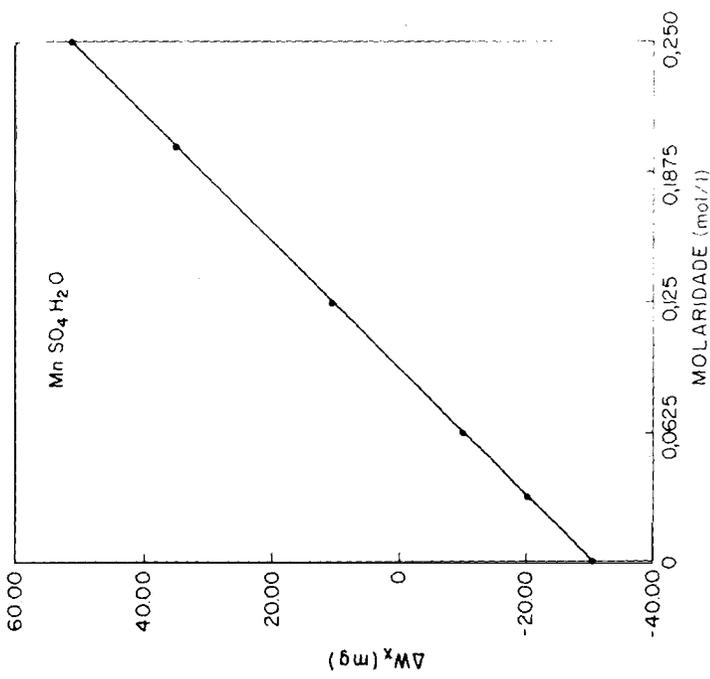


Fig. 4 - Deflexão versus molaridade para a solução de MnSO₄ · H₂O.

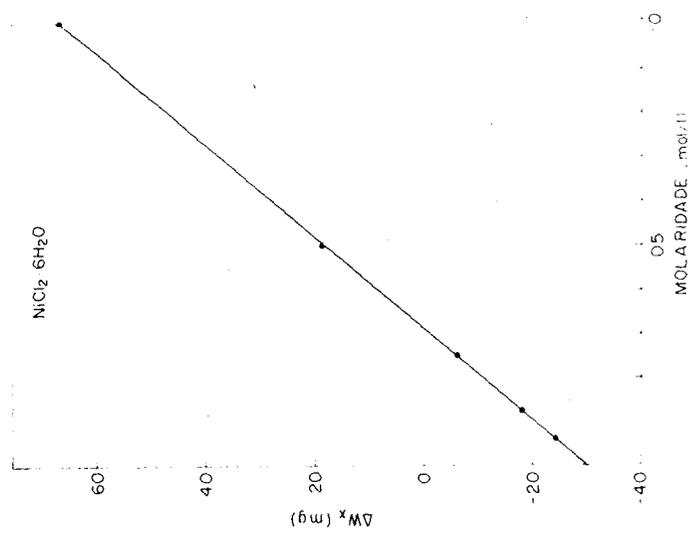


Fig. 3 - Deflexão versus molaridade para a solução de NiCl₂ · 6H₂O.

Em nossa otimização, como se ve da Eq. (2), não há necessidade de se determinar as densidades das várias soluções e nem o campo magnético externo do eletroímã sobre a amostra em exame. Todas as deflexões foram levantadas para uma mesma corrente da fonte do eletroímã.

A média dos desvios padrões dos pontos nos gráficos das Figuras 2, 3 e 4 está entre $\pm 0,02$. Os coeficientes de correlação linear, r , das retas das Figuras 3 e 4 são, respectivamente, 0,999994 e 0,999992. Como para uma perfeita correlação linear $r = 1$, vê-se que a linearidade dos gráficos citados apresenta uma boa qualidade.

Agradecemos a valiosa colaboração dos seguintes funcionários do departamento: N.D. da Paz, J. C. de Araújo, J. A. Feitosa e G. L. Lima. Também agradecemos aos professores P. R. Deschelbohrer e Carlos Alberto S. Lima.

Referências

1. L. G. Gouy, Compt. Rend. 109, 935(1889).
2. A. G. Splittgerber and S. J. Gill, Rev. Sci. Instrum. 42, 110(1971).
3. J. G. J. Sloop, G. H. Massen and J. A. Poulis, J. Sci. Instrm. 43, 591(1966).
4. A. Earnshaw, *Introduction To Mugnetochemistry*, Academic Press-London, 1968.
5. L. F. Bates, *Modern Magnetism*, (At the University Press, Cambridge, 1948) 2nd edition.
6. F. V. O. Bedê, tese de mestrado, Universidade de Brasília, 1973.
7. O. V. Rasmussen, *Kemiske og Fysiske Tabeller*, Gyldendal, G. Oplay-1963.
8. *Handbook of Chemistry and Physics*, 49th edition (The Chemical Rubber Company).
9. K. Honda and T. Soné, Sci. Reps. Tohoku Imp. 3, 139 (1913).