

一种新型磁天平在配合物磁化率测定中的应用

汤小菊*, 颜瑷珲, 黄立民

南方科技大学化学系, 广东 深圳 518055

摘要: 经典物理化学实验“磁化率测定实验”中, 传统方法是使用Gouy磁天平, 仪器笨重且操作复杂。本文提供一种新型台式磁天平, 用于配合物磁化率的测定。文中通过测量三种亚铁化合物的磁化率, 介绍该磁天平的基本原理、使用方法、操作步骤和数据分析。通过比较测量值和标准值, 得出该仪器的测量误差小、精确度高, 适用于实验教学和科学的研究。

关键词: 磁天平; 磁化率; 实验改进

中图分类号: G64; O6

Application of a Novel Magnetic Balance in the Determination of Magnetic Susceptibility of Complex Compounds

Xiaoju Tang *, Aihui Yan, Limin Huang

Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong Province, P. R. China.

Abstract: In the magnetic susceptibility measurement experiment, the traditional method is to use the Gouy magnetic balance, an instrument which is cumbersome and complicated to operate. This paper provides a new type of benchtop magnetic balance for the determination of the magnetic susceptibility of complexes. The basic principle, method, operation steps and data analysis of this magnetic balance are introduced by measuring the magnetic susceptibility of three commonly used complexes. By comparing the measured values with standards, it is apparent that this portable instrument has smaller measurement error and higher precision, which is suitable for experimental teaching and scientific research.

Key Words: Magnetic balance; Magnetic susceptibility; Improvement of the experiment

磁化率是化合物的重要性质, 测定配合物的磁化率的意义在于推算配合物中心离子的未成对电子数, 进而可以判断相应的配键类型。国内外开设的物理化学实验课中, 大多采用Gouy磁天平法测定化合物的磁化率。目前, 国内的物理化学实验书中, 有关配合物的磁化率的测定实验均采用配备分析天平、大型励磁线圈和特斯拉计的Gouy磁天平^[1-4]。关于磁天平的改进, 陈珏姝等^[5]介绍了磁化率测定实验用样品管的改进; 阚锦晴等^[6]介绍了磁天平稳流电源的改进, 但都还是基于Gouy磁天平的基本原理。Gouy磁天平利用分析天平测量样品在磁场中的诱导力, 来计算样品的磁化率, 其测量的精度受限于分析天平的测量精度, 在电流(磁场)较弱或样品磁化率较小的情况下测得的诱导力有较大误差, 导致算出的磁化率有较大误差。而Evans磁天平巧妙地采用光电系统“补偿”样品在磁场中的诱导力, 把诱导力转化为电信号并可以放大, 提高了数据的准确度和精密度。本文介绍

收稿: 2019-06-10; 录用: 2019-07-23; 网络发表: 2019-08-06

*通讯作者, Email: tangxj@sustech.edu.cn

基金资助: 南方科技大学高等教育教学改革项目(Y01051883); 广东省实验教学示范中心建设项目(SJZLGC201601)

这款改进的 Gouy 磁天平——Evans 磁天平，具有高灵敏性、多功能性和体积小巧等优点，可用于测量非铁磁性气体、液体和固体的磁化率。Evans 磁天平可替代传统的 Gouy 磁天平，用于教学、研究和工业控制等领域。

1 仪器介绍

Evans 磁天平是英国伦敦帝国理工大学的 D. F. Evans 教授设计发明^[7,8]，由位于英国剑桥的 Sherwood Scientific Limited 公司生产的一款磁化率天平，有许多优于 Gouy 磁天平的优势。图 1 所示的传统 Gouy 磁天平采用一个大型励磁线圈(磁体)产生磁场，一台实验室常用分析天平测定样品质量，一台外置或内置特斯拉计测定磁场强度。传统 Gouy 磁天平体积庞大，实验中会用到高达数安培的电流，不利于实验安全，而且操作复杂容易产生误差，测量精确度依赖于分析天平的精确度。Evans 磁天平的结构如图 2 和图 3 所示。一对磁体装置在横梁的两边，使横梁的两端都有磁场且保持平衡。装有样品的样品管放入位于横梁一端、处于磁场中的样品导向管里，样品磁化产生的诱导力使横梁偏转，用光学系统来监测横梁的偏转。在横梁另一端的励磁线圈里增加补偿电流，产生的力使横梁重新回到初始位置，即偏转角为零。使横梁重新回到初始位置所需要的电流正比于样品施加的诱导力。横梁偏转的方向表征样品具有顺磁性或反磁性，显示屏上出现相应的正值或负值。Evans 磁天平测量时，样品不动磁体动；而 Gouy 磁天平测量时，磁体不动样品动。相比 Gouy 磁天平，Evans 磁天平具有体积小巧、轻便安全、精确度高、操作简单可控等优点。

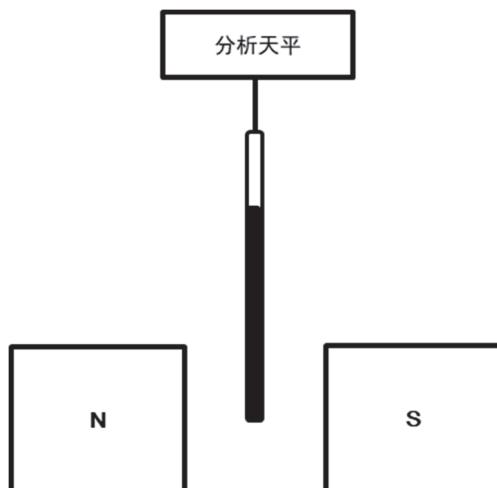


图 1 Gouy 磁天平结构示意图

2 实验原理

Evans 磁天平的数据处理公式(CGS 制单位)如下：

物质的质量磁化率：

$$\chi_g = \frac{(R - R_0) \times C \times h}{m}$$

其中 m 为样品的质量， h 为样品管中样品的高度， R 为磁天平显示的读数， C 是比例常数，

$$C = \frac{C_{\text{bal}}}{10^9}$$

而 C_{bal} 是天平的常数，在出厂时被设为 1，使用前可以用标准物质进行校正调节。

物质的摩尔磁化率 $\chi_m = \chi_g \cdot M$ ，包含顺磁磁化率和反磁磁化率的贡献。物质含未成对电子时，顺磁磁化率在数值上远远大于反磁磁化率，此时可以近似认为物质的摩尔磁化率等于物质的摩尔顺磁磁化率。

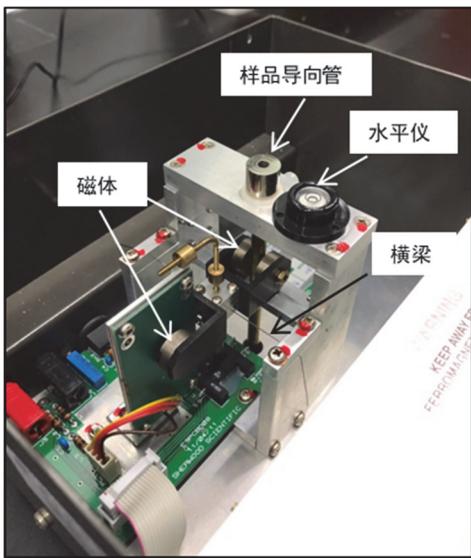


图 2 Evans 磁天平结构示意图

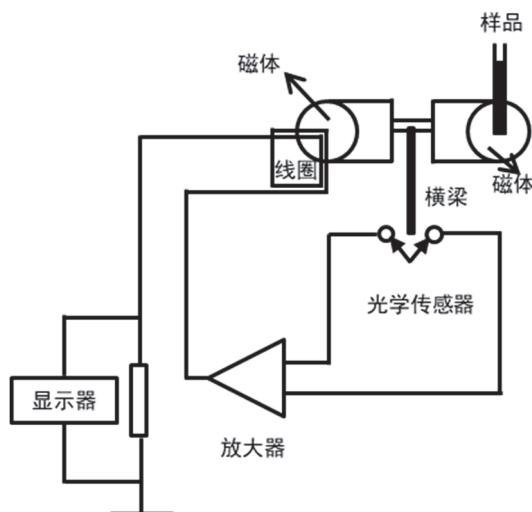


图 3 Evans 磁天平内部构造

物质的摩尔顺磁磁化率与分子磁矩 μ_m 的关系服从 Curie 公式, 如下:

$$\chi_m = N_A \mu_0 \frac{\mu_m^2}{3kT}$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常数, μ_0 为真空磁导率, k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度。

分子磁矩可视为分子所包含的原子中所有电子轨道磁矩和自旋磁矩的矢量和。对于不具有未成对电子的分子, 其电子轨道磁矩的矢量和与自旋磁矩的矢量和均为 0; 而当分子具有未成对电子时, 具有净磁矩^[9]。分子磁矩 μ_m 与未成对电子数 n 的关系为:

$$\mu_m = \sqrt{n(n+2)} \cdot \mu_B$$

其中 μ_B 为玻尔磁子。

3 仪器与试剂

仪器: Evans 磁天平(型号为 MK1)、标准样品管(外径 $\Phi 4\text{ mm}$)、研钵、药勺、微量药勺、滴管、电吹风、分析天平(Sartorius, BSA224S)、烧杯(25 mL)。

试剂: 硫酸亚铁七水合物($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 上海泰坦科技, A. R.)、六水合硫酸铁(II)铵($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 国药集团, A. R.)、三水合六氰铁(II)酸钾($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 国药集团, A. R.)、无水乙醇、去离子水。

4 实验步骤

4.1 磁天平调零

首先调节天平支脚, 使磁天平水平仪的气泡居中, 此时磁天平处于水平。天平调好之后, 整个实验中请勿移动磁天平。打开磁天平电源, 预热 10 min 以上, 然后将量程旋钮调到 $\times 1$ 档, 调节调零旋钮, 使得读数是 000。切换量程后, 磁天平需要重新调零。

4.2 空样品管摩尔磁化率的测定

把空样品管放入 25 mL 烧杯, 在分析天平上称重并记录空样品管的质量 m_0 , 记入表 1。将空样品管放入样品导向管(图 4a), 显示读数为 R_0 , 将读数记入表 1。

表 1 样品数据记录表格

样品	序号	M_0/g	R_0	$(m + m_0)/\text{g}$	R	h/mm	m/g	$\chi_g/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	1	0.8129	-37	1.1198	3590	34.0	0.3069	4.191×10^{-5}
	2	0.8129	-37	1.0841	3560	30.9	0.2712	4.018×10^{-5}
	3	0.8129	-37	1.0868	3436.7	30.8	0.2739	3.906×10^{-5}
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1	0.8148	-37.7	1.0664	2420	30.9	0.2516	3.018×10^{-5}
	2	0.8148	-37.7	1.0874	2483.3	33.1	0.2726	3.058×10^{-5}
	3	0.8148	-37.7	1.0844	2463.3	33.2	0.2696	3.080×10^{-5}
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1	0.8153	-37	1.0915	-72	32.0	0.2762	-4.055×10^{-7}
	2	0.8153	-37	1.0804	-66.3	34.1	0.2651	-3.773×10^{-7}
	3	0.8153	-37	1.0957	-69.7	33.0	0.2804	-3.845×10^{-7}

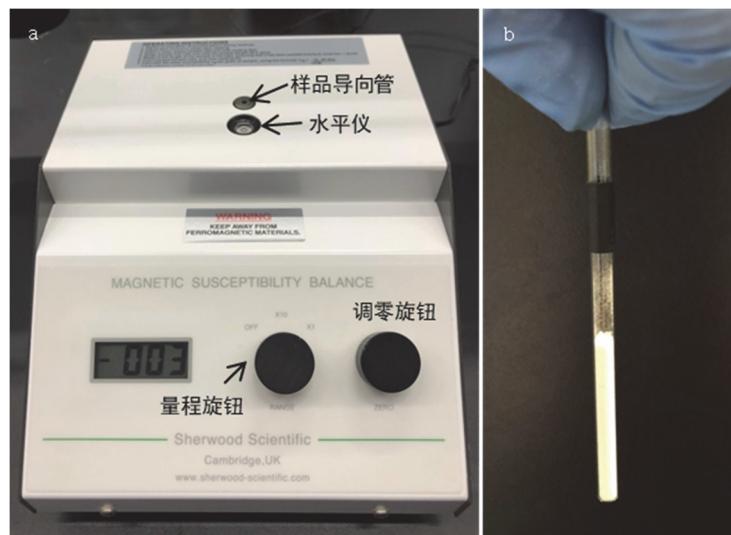


图 4 Evans 磁天平外观(a)及玻璃样品管(b)

玻璃样品管中装填了大概 3 cm 样品

4.3 样品摩尔磁化率的测定

实验中测量的都是固体样品。首先将样品在研钵中研磨均匀细致，使样品能在样品管中填装均匀。用微量药勺将研磨好的样品添加到已称重的空样品管中，每次添加后，在软垫上轻轻磕几下管底，使样品填装均匀、平整。重复这个步骤，直到添加了足够的样品，样品高度应为 2.5–3.5 cm (图 4b)。最小的高度是 1.5 cm。如果只有少量样品，可以换用内径更小的微量样品管。轻轻拍打样品管，使样品填装均匀并拍掉管壁的样品粉末。将填装好的样品管在分析天平上称重并记录质量($m + m_0$)，然后放入样品导向管，记录读数。读数过程中，如果读数显示“1”或“-1”，表示超量程，需要将样品管取出，把量程旋钮调到 $\times 10$ 档，使用调零旋钮重新调零，再将样品管放入样品导向管。可以转动样品管，记录不同方向的读数，此时显示的读数需要乘以 10 才是样品的真实读数 R ，记录三次，计算平均值填入表 1。取出样品管，用直尺测量样品管内样品的高度 h ，可以转动样品管，记录不同方向的读数，测量三次，计算平均值填入表 1。依次测量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的质量磁化率 χ_g 并计算摩尔磁化率 χ_m ，每个样品测量三次取平均值。测量结束，依次用去离子水、无水乙醇润洗样品管三次，用电吹风吹至恒重。

5 数据处理

我们选择的样品是三种常见的亚铁化合物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。对每个样品重复填装、测量三次，计算平均值、相对标准偏差和相对误差，实验结果见表 2。

表 2 Evans 磁天平测三种亚铁化合物磁化率的结果

样品	$\chi_m^a / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	RSD/%	$\chi_m^* / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{[1]}$	相对误差/%
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.0111	2.43	0.0112	-0.9
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.0120	1.00	0.0124	-3.3
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.000164	3.78	0.000172	-4.9

^a 平均值；^{*} 标准值

从表 2 的测量结果可以看出，用 Evans 磁天平测三种亚铁化合物磁化率时，磁化率大的顺磁物质，其未配对的电子数较多，测量的相对误差较小，精密度较高；磁化率小的反磁物质，未配对电子数 $n = 0$ ，测量的相对误差较大，精密度也偏低。与用 Gouy 磁天平测量硫酸亚铁和亚铁氰化钾的结果比较^[5]，Gouy 磁天平配备玻璃管测量硫酸亚铁和亚铁氰化钾磁化率的误差高达 13% 和 60%，即使采用改进的双长管，误差也有 5.0% 和 6.4%，而双长管长度 30 cm，需要大量样品。Evans 磁天平在使用不到 0.3 g 样品时测量误差不超过 5%。由此得出，Evans 磁天平测磁化率的准确度显著高于传统 Gouy 磁天平。

南方科技大学“配合物的磁化率测定”实验中，16 组学生使用传统 Gouy 磁天平测顺磁物质 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和反磁物质 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率。测顺磁物质 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时，每次使用约 13 g 样品，只有 30% 的学生结果误差小于 3%，有 30% 的学生结果误差大于 10%；测反磁物质 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时，每次使用约 11 g 样品，结果的标准偏差和相对误差都很大，有 50% 的学生结果误差大于 30%。而 40 组学生使用 Evans 磁天平测相同物质时，每个样品使用约 2 g，经研磨后填装约 0.3 g 样品到样品管内进行测量。测顺磁物质 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时，有 80% 的学生测量结果误差小于 3%，有 5% 的学生测量结果误差大于 5%，但误差都在 10% 以内；测反磁物质 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 时，有 30% 的学生测量结果误差小于 6%，其余学生的误差也基本不超过 10%。综上，Evans 磁天平在教学实验中能明显提升测量结果的准确性。

Evans 磁天平的误差主要源于固体填装的不均匀性，可以通过增加测量次数来减小误差和提高精确度。Evans 磁天平也可以测液体的磁化率，对于测量误差大的反磁物质，我们下一步会考虑测其水溶液的磁化率来降低误差。

6 测液体的磁化率

对于液体样品，磁化率的计算公式^[8]如下：

液体的质量磁化率为：

$$\chi_g = \frac{(R - R_0) \times C}{A \times d} + \frac{\chi_{\text{air}}}{d}$$

其中 A 是样品管内径的表面积，实验中使用的是标准样品管，内径为 0.324 cm，表面积为 0.08245 cm^2 。 d 为液体的密度， χ_{air} 为空气的体积磁化率，为 0.029×10^{-6} 。

表 3 是使用 Evans 磁天平测量水、甲醇和乙醇三种液体的磁化率结果。Evans 磁天平使用约 280 μL 的样品，测量结果误差为 1% 左右。液体非常均匀，可以有效避免填装误差，每次测量的 R 值基本保持不变，测量的精密度和准确度都比固体粉末样品高。

表 3 Evans 磁天平测量水、甲醇、乙醇三种液体的质量磁化率结果

样品	R_0	R	$d/(g\cdot cm^{-3})$	$10^6\chi_{\text{E}}^{\text{a}}/(cm^3\cdot g^{-1})$	$10^6\chi_{\text{E}}^*/(cm^3\cdot g^{-1})^{[1]}$	相对误差/%
H ₂ O	-37	-98.0	0.9963	-0.713	-0.720	1.0
CH ₃ OH	-37	-82.3	0.7918	-0.665	-0.668	0.4
C ₂ H ₅ OH	-37	-87.3	0.816	-0.719	-0.728	1.2

^a 测量值; *标准值

7 总结与讨论

本文介绍 Evans 磁天平的基本原理、使用方法、操作步骤和数据处理。将 Evans 磁天平用于测量三种亚铁化合物和液体的磁化率，并与标准值进行比较。结果表明，Evans 磁化率天平可以测顺磁固体物质的磁化率，相对误差 3% 左右；可以测反磁固体物质的磁化率，相对误差小于 5%；还可以测液体的磁化率，相对误差 1% 左右。相比传统 Gouy 磁天平，Evans 磁天平净重只有 6 kg，长、宽、高均不到 30 cm，非常轻便，可以放在实验室台面上，也可以随时移动。南方科技大学化学系“物理化学实验”课程已开设 6 年“配合物的磁化率测定”实验，其中使用 Gouy 磁天平 2 年，使用 Evans 磁天平 4 年，后者使用更便捷、操作更安全。学生对原理的掌握、对传统电磁单位(CGS 制单位)和法定计量单位(SI 单位)的换算^[10]、对测量的准确性均有明显提升。本实验操作安全，实验数据精准，可以作为考核实验，测量未知配合物的磁化率并计算未成对电子数，进而推断配键类型，考查学生记录数据、分析数据的能力。学生使用该磁天平测量未知配合物并当场分析数据，撰写实验报告，能很好地考查学生的探究式学习和分析问题的能力。Evans 磁天平售价八万多人民币，比 Gouy 磁天平的售价三万多人民币高。一组学生测试一种配合物需要使用 Evans 磁天平测四次(一次空管，三次样品，每次测量包含转动样品管，记录三次读数)，每次测量用时约 15–30 s，每组学生测试三种配合物，总仪器使用时间约为 3–6 min，教学实验室配备一台 Evans 磁天平就可以满足 16–24 组学生同堂测试，使用效率很高。Evans 磁天平使用很少量甚至微量样品，最少大概需要 0.04 g 或 70 μL 的样品(使用微量样品管)，可测量非铁磁性气体、液体和固体的磁化率。综上，Evans 磁天平具有体积小巧、操作简便、检测快速、样品用量少、结果误差小、安全可控等优点，值得在教学和研究中推广和使用。

参 考 文 献

- [1] 庄继华, 陆靖, 戴维林, 严曼明, 王文宁. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2004: 159–164, 386–387.
- [2] 方能虎, 陈先阳, 孟庆华. 实验化学(下册). 北京: 科学出版社, 2005: 87–93.
- [3] 郑秋容, 顾文秀, 朴银实, 姚国胜, 高海燕, 鲍明伟, 张革新, 赵泳, 周小兰, 邵山欢, 等. 物理化学实验. 北京: 中国纺织出版社, 2010: 141–145.
- [4] 孙尔康, 张剑荣, 刘勇健, 白同春, 柳闽生, 倪良, 沈彬, 王新红, 庄虹, 刘家辉, 等. 物理化学实验. 南京: 南京大学出版社, 2009: 132–136.
- [5] 陈珏姝, 麻英, 张连庆, 常爱玲. 大学化学, 2004, 19 (5), 39.
- [6] 阚锦晴, 刘正铭, 张国林. 实验室研究与探索, 1997, No. 6, 85.
- [7] Evans D. F. J. Chem. Soc. (A) 1967, 1670.
- [8] Evans D. F. J. Phys. E: Sci. Instrum. 1974, 7, 247.
- [9] 袁汝明, 傅钢, 韩国彬. 大学化学, 2012, 27 (2), 10.
- [10] 高全昌, 张国鼎. 西北大学学报(自然科学版), 1995, 25 (5), 560.