

研究简报

镧系化合物的磁化学

I. 用磁化率法测定碱式碳酸铽中 Tb(IV) 含量

翟应离 赵永生

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

合成了一系列碱式碳酸铽(IV, III), 用磁化率法测定其中 Tb(IV) 的含量, 并同经典的碘量法进行对照试验, 二者结果符合较好, 误差在 0.8% 以内。

关键词: 磁化率 铽 合成

磁性是物质的一种基本属性, 像光、电一样, 可用来研究物质的性质和反应。用磁化率法确定镧系化合物中“非常见价态”及氧化率还少见报道^[1]。鉴于近几年来, 对于镧系元素变价化合物、磁光记忆材料等的研究及应用日益增多, 对于这些固体材料和含有二种以上氧化性离子的配合物体系, 用化学方法较难确定其存在的价态或氧化率。我们认为, 寻求上述体系的简便、快速、准确的物理测试方法的研究是当务之急。

Russell-Saunders 偶合图^[2]给出了 $4f^n$ 组态的各种状态。再者, 自旋偶合常数非常之大, 除 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 外, 第二个最低的 J 态的能量也要高出室温时 kT 许多倍, 所以实际上并不填充。从基态考虑, 按 Hund 公式或 van Vleck 公式计算的结果与实验值也十分一致。

为便于该方法与碘量法对照之, 我们选碱式碳酸铽(IV, III) 为研讨对象。

实 验 方 法

1. 磁力天平是由 DCT-Y 100 型电磁铁和微量天平组成。磁场强度的测定用 CT-5 型高斯计。固态样经 800 型电动离心沉淀器处理。标准校正物为莫尔盐(A.R.), 其他试剂均为分析纯。

2. 碱式碳酸铽(IV, III) 参照文献^[3]合成。通过加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的量及控制反应条件, 制得具有不同氧化率的碱式碳酸铽, 过滤、用母液洗涤几次后, 再用 2% 的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液洗数次, 经离心处理甩干, 及时真空干燥或 89°C 下烘若干分钟。

3. 碱式碳酸铽中铽总量的测定: 用盐酸破坏后, 蒸至近干, 多次加水蒸干赶去多余的盐酸。以六次甲基四胺—盐酸为缓冲溶液 ($\text{pH}=5.4$)、二甲酚橙为指示剂, EDTA 配位滴定。

4. 试样的单位质量磁化率 (χ_g) 的测定: 在恒温箱中 ($25 \pm 1^\circ\text{C}$), 磁场强度为 3900—3700 高斯; 工作电压 10.0 伏、电流 4.0 安; 试样管 $\bar{d}=2.39\text{mm}$; 质量磁化率的计算, 按 $\chi_g = \beta$

本文于 1989 年 3 月 31 日收到。

* 20°C , 空气的体积磁化率为 $9 \times 10^{-8} \text{ c.g.s}$

$(F-\delta)/m$ 进行 (忽略了空气的体积磁化率), 其中 β 、 δ 、 F 及 m 分别代表样品管的校正常数、反磁受力、样品的顺磁受力及质量。用校正过的样品管在相同条件下, 进行试样的测定。每种试样分析平行二份。

结 果 与 讨 论

1. Tb (IV) 和 Tb (III) 的理论质量磁化率 (χ_g) 分别为 166.4×10^{-6} 、 249.5×10^{-6} c.g.s. 又根据 Wiedemann 定律⁽⁴⁾: $\chi_g = P_1\chi_1 + P_2\chi_2 + \dots + P_n\chi_n$, 式中 P_i 和 χ_i 分别代表化合物中各纯组分的重量百分数及质量磁化率, 而 χ_g 为“化合物”的克磁化率。可以利用磁化率的加和性, 由试样的磁化率折算出铽的质量磁化率。另外, 从常见离子和配体的反磁性校正表⁽⁵⁾中, 可以看出它们的质量磁化率的数值均小于铜系离子二个数量级以上。

铽 (IV、III) 的质量磁化率之加和值 (χ'_g) 与 Tb(IV)/Tb(总)% 的相应数值, 以及二者的线性关系, 分别列示于表、图中。将测得含铽 (IV、III) 的试样质量磁化率, 结合 EDTA 法总铽量的分析数据, 就可算出纯铽的质量磁化率, 用内插法即可求得 Tb (IV) % 的值。

表 铽(IV,III)及其化合物的质量磁化率及分析数据

Table Mass Magnetic Susceptibility and Analytic Data for Terbium(IV, III) and Their Compounds		analytic data of basic terbium(IV, III) carbonates					
calculated values							
$\frac{Tb(IV)}{Tb(total)}\%$	$\chi_g \times 10^{-6}$ c.g.s.	sample No.	mass magnetic susceptibility, $\times 10^{-6}$ c.g.s.		EDTA method, Tb(total)%	oxidation percentage of Tb, Tb(IV)%	
			sample	transform into Tb		magnetic susceptibility method	iodimetric analysis
0.0	249.5						
10.0	241.2						
20.0	232.7						
30.0	224.4	1	51.5	240.5	21.4	10.8	10.8
40.0	216.1	2	134.8	232.0	58.1	20.3	20.4
50.0	207.9	3	129.8	226.1	57.4	27.2	27.6
60.0	199.6	4	130.6	214.5	60.9	41.5	41.3
70.0	191.3	5	130.5	203.0	64.3	54.0	54.8
80.0	183.0	6	124.8	198.5	62.9	61.0	61.7
90.0	174.7	7	123.0	190.0	64.7	70.8	71.4
100.0	166.4	8	121.5	183.6	66.2	79.4	80.5

2. 磁化率法和碘量法进行了对照试验, 其结果见上表, 可以看出这两种方法彼此符合较好, 误差在 0.8% 以内。

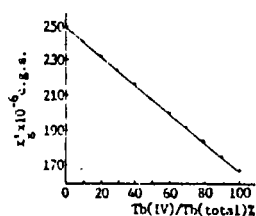
图 1 钽(总)的质量磁化率(χ_m')与 Tb(IV)/Tb(总)%的关系曲线

Fig. Relationship of mass magnetic susceptibility of Tb(total) and Tb(IV)/Tb(total)%

利用磁化率法测定“非常见价态”镧系离子的含量,有广泛意义。对于固体物质无需化学处理,可避免价态变化;对于溶液中含有二种以上氧化性离子时,更显示出磁化率法的优越性。

参 考 文 献

- (1) 苏锵、王鸿燕、许淑珍,中国稀土学报, 3(3), 33(1985).
- (2) 北京师范大学、兰州大学、吉林大学、辽宁大学译,高等无机化学,下册,人民教育出版社,北京, P.704, (1981)
- (3) 冯殿忠、翟应离、寇元,稀土, 1, 2(1983).
- (4) Selwood, P.W., Magnetochemistry, Interscience Publishers, New York, P.149, (1956).
- (5) 游效曾编著,结构分析导论,科学出版社,北京, P.337, (1982).

MAGNETOCHEMISTRY OF LANTHANIDE COMPOUNDS

I. DETERMINATION ON Tb(IV) IN BASIC TERBIUM

CARBONATES BY MAGNETIC SUSCEPTIBILITY METHOD

Zhai Yingli Zhao Yongsheng

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

A series of basic terbium (IV, III) carbonates have been synthesized. We have determined the Tb(IV) in basic terbium (IV, III) carbonates by magnetic susceptibility method. A comparison between this method and classical iodimetric analysis is performed, and the results obtained by the two methods agree well, with an error below 0.3%.

Keywords: terbium magnetic susceptibility synthesis