

一位80年前留学生的博士论文*

——戴礼智关于汞合金磁化率的研究

尹晓冬[†] 周金蕊

(首都师范大学物理系 北京 100048)

Studies on the magnetic susceptibility of amalgams and other alloys by Tai Li Chi

YIN Xiao-Dong[†] ZHOU Jin-Rui

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China)

2014-05-21收到

[†] email: xiaodongstone@139.com

DOI: 10.7693/wl20141107

摘要 戴礼智于1934年留学英国伦敦大学, 师从著名磁学家贝茨从事汞合金磁性研究。戴礼智与导师合作, 运用古埃(Gouy)法对已知成分的铋、铬、铜、锰等汞合金的磁化率进行测量, 发现除铜外, 在固态下显示抗磁性的金属, 其汞合金均显示顺磁性; 发现锰—汞合金的磁化率具有温度滞后现象; 此外, 还研究了滴定法磁化率测量。文章以戴礼智的博士论文、档案及发表论文为基础, 回顾并分析了上世纪30年代戴礼智在汞合金磁性方面的实验研究工作, 以了解当时中国物理学界在此方面的贡献。新的史料也提供了戴礼智在英国留学的情形。

关键词 戴礼智, 贝茨(L.F.Bates), 汞合金, 磁化率

Abstract Tai Li Chi engaged in the study of amalgam magnetism with his mentor, the famous physicist L.F. Bates when he studied in University of London in 1934. Tai Li Chi and L.F. Bates measured the magnetic susceptibility of the known components of bismuth, chromium, copper, and manganese amalgam using the Gouy method. They found that, in addition to copper, metals that were diamagnetic in the solid state exhibited paramagnetism in the amalgam state; the susceptibility of manganese-amalgam showed temperature hysteresis. In addition, they studied the titration method in magnetic susceptibility measurements. A review and analysis of the experimental research of Tai Li Chi is presented based on his dissertation, files and papers in the 1930s, which may help us to understand the status of this field in China and also know Tai's studies in UK according to the new historical data.

Keywords Tai Li Chi, L.F. Bates, amalgam, susceptibility

1 引言

1600年, 英国的吉尔伯特(W. Gilbert, 1544—1603)提出地球为一大磁体的学说, 其论著《磁体论》

开创近代磁学的先河。其后, 法国物理学家库仑(C. A. Coulomb, 1736—1806)、法国的安培(A. M. Ampère, 1775—1836)、丹麦物理学家奥斯特(H. C. Oersted, 1777—1851)、英国的法拉第(M. Faraday, 1791—1867)、焦耳(J. P. Joule, 1818—1889)等人观察并发现了磁的特性

及其与电的关系。后来, 麦克斯韦(J. C. Maxwell, 1831—1979)从理论上将电与磁统一起来。法拉第注意到了抗磁性和顺磁性的差别, 法国的皮埃尔·居里(P. Curie, 1859—1906)进一步总结出居里抗磁性定律和顺磁性定律^[1]。20世纪初, 法国的朗之万(P. Langevin, 1872—1946)

* 国家自然科学基金(批准号: 11205105)资助项目

在理论上证明了这两个经验性定律，并提出了抗磁性和顺磁性理论。1907年，法国物理学家外斯(P. Weiss, 1865—1940)提出了分子场理论和磁畴假说，奠定了当代铁磁学的基础。1928年，海森伯(W. Heisenberg, 1901—1976)将量子力学应用到磁学领域，利用原子之间的交换作用对分子场的起源问题进行了解释^[2]。

科学家对磁学现象的不断发现及量子力学的出现，加深了人们对物质磁性的理解。1930年，在比利时布鲁塞尔召开的第六次索尔维物理会议的主题为“磁学”。20世纪上半叶，磁学作为一个新的物理学研究前沿，在现代物理学的影响下得到良好发展。相比之下，中国的磁学研究起步较晚，发展缓慢，研究力量薄弱，研究领域狭窄，既缺乏工业生产的基础，更没有高等教育的专业设置^[3]。但有幸的是，中国早期留学人员中有数位物理学家从事磁学研究，他们在国外名师的指导下取得很好的成就，归国后为此领域的发展奠定了基础，戴礼智则是其中之一。本文回顾并分析了戴礼智留学期间的实验科研成果，希望能对深入认识磁学发展的历史和了解中国学者在20世纪上半叶对世界科学领域的贡献有所裨益。

2 留学英国

戴礼智(1907—2007)，磁学家、冶金学家，湖北黄陂人。1932年毕业于国立中央大学物理系，1934年留学英国伦敦大学，1937年获博士学位，曾在德国亚琛工大

学进行冶金理论的学习及相关研究，曾在美国卡内基学院从事磁学研究。解放后，先后任职于上海华东工业部矿冶局、重工业部钢铁工业试验研究所、冶金部钢铁研究总院。

戴礼智是当代中国磁学的奠基人之一，他首次发现含铋、铜的汞合金具有顺磁性。他研制开发的钨钢永磁材料填补了中国空白。1948年，他出版了中国第一部这方面的专著《磁性材料》。他从事工业纯铁、镍铁、硅铁的织构研究，含铋、铝等元素的硬坡莫合金以及含铋钆元素的稀土化合物磁性等研究，在当时具有国内先进水平。同时他培养了一批金属磁性材料方面的技术人才，为中国磁学的发展做出了贡献。

1928年春，戴礼智进入国立中央大学(南京大学前身)学习，先期主修化学，后改修物理。物理课由著名的物理学家吴有训、方光圻、查谦等教授任教，电磁学课由倪尚达教授担任。倪教授力主学生亲自动手做实验及制作仪器，并经常对戴礼智说：“没有磁钢，我国的电器与电机制造业就无法发展。”这是戴礼智日后从事磁性材料研究的直接原因^[4]。戴礼智毕业后留校做了两年的电磁学助教，这对其后来从事磁学是最关键两年^[5]。任助教期间，戴礼智有机会接触到新的知识。有一次，他无意中在英国物理学报上读到班威廉(William Band, 1906—1993)¹⁾的论文，文中叙述了他在燕京大学从

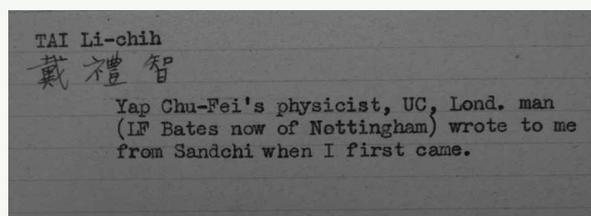


图1 李约瑟记录的戴礼智卡片(英国剑桥李约瑟研究所档案馆保存)

事磁性材料实验的情况，并多次出现“ferromagnetic research”(铁磁研究)一词。戴礼智写信给班威廉，询问“ferromagnetic research”的涵义，很快收到班威廉热情的英文回信^[6]，班威廉关于磁性材料的实验情况介绍，对戴礼智的帮助很大。

1934年夏，戴礼智考取公费留英，再次给班威廉写信，请他介绍学校和老师。之后收到班威廉来自山东泰山的回信，并附了一封介绍伦敦大学贝茨博士的信^[6]。在班威廉的推荐下，戴礼智顺利进入伦敦大学师从磁学家贝茨。

贝茨(L. F. Bates, 1897—1978)出生于英国金斯伍德，1913年进入布里斯托大学，1916年毕业后参军，作为上尉负责印度南部城市锡康达巴德第九师的X射线实验室。1920年回到布里斯托大学攻读博士学位，师从查托克(A. P. Chattock, 1860—1934)博士进行磁学研究。1922年进入剑桥大学卡文迪许实验室，在卢瑟福(Ernest Rutherford, 1871—1937)的带领下从事有关长程 α 粒子的研究。1930年，贝茨任伦敦大学学院(University College of London)物理学讲师，1936年后，历任诺丁汉大学物理学教授、副校长。1930年后，贝茨再次从事磁学研究，主要有永磁体研究以及当时

1) 班威廉(William Band, 1906—1993)，著名物理学家，出生于英国，1929年来华，任教于燕京大学，1932—1941年任燕京大学物理系系主任，为中国物理学人才的培养做出了重要贡献。

非常前沿的汞合金磁化率和锰的化合物磁性等方面的研究^[7]。由于他在磁学方面的卓越成就，尤其其他的著作 *Modern Magnetism* (《现代磁学》) 一书奠定了他在磁学研究中的重要地位。他是纯粹与应用物理国际联盟磁性委员会的秘书长，1964年在英国诺丁汉主办了国际磁学会议。1949年在巴黎他被授予霍尔维克奖章(Holweck Medal)。

贝茨坚信需要像同事一样密切接触学生，只要有他房门就打开，以便教师和学生每当感到有必要时都可以接近他^[8]。在伦敦大学任职时，他接受来系里访问的每一个学生。戴礼智描述初次见到贝茨时的印象“瘦的身材，上唇中部蓄有一点髭须”^[6]，1934—1937年间，戴礼智跟随贝茨进行汞合金磁性方面的研究，与贝茨合作在英国

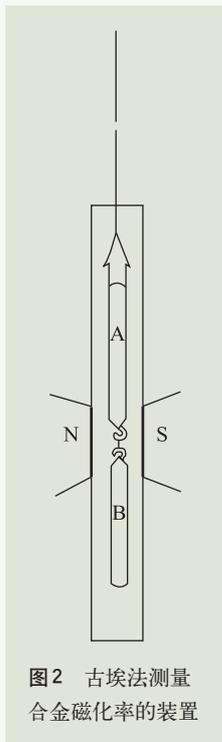


图2 古埃法测量合金磁化率的装置

皇家学会会刊上发表两篇学术论文^[9, 10]，1937年，以论文《汞合金和其他合金的磁性》(*The Magnetic Properties of Amalgams and Other Alloys*)获得博士学位^[11]。之后，贝茨教授又热心带领他到英国冶金工厂以及设有冶金课程的学校参观。戴礼智又遵照贝茨意见，于1937—1939年进入德国亚琛工科大学学习冶金理论。

1948年，经英国著名的科技史学家李约瑟(Joseph Needham, 1900—1995)的介绍，戴礼智于1948—1949年到美国卡内基学院从事磁性材料研究。李约瑟记录的戴礼智卡片见图1^[12]。

在文献[12]中，李约瑟记载了贝茨写给他的信中提到过戴礼智：当我第一次去三溪时²⁾，伦敦大学学院的贝茨教授(现在在诺丁汉大学任职)写信给我说“戴礼智是与叶渚沛³⁾同事的物理学家。”

在英国师从贝茨留学的经历给戴礼智留下一生难忘的记忆。1978年改革开放后，戴礼智曾满怀深情地去信问候贝茨教授，当得知贝茨教授已经作古，他悲痛不已。后来贝茨的继任——诺丁汉大学那斯(W. F. NaSh)教授与戴礼智主动联系，成为一段佳话。

3 戴礼智的博士论文

3.1 戴礼智论文选题背景

自1898年哈斯勒(Heusler)从非铁磁材料中获得铁磁合金后，顺磁性和抗磁性的合金性质开始不时地成为研究主题。20世纪初，不同的

实验者对合金的磁学性质进行了广泛研究，但关于合金或与其他元素形成的汞合金的磁学性质还没有系统研究。关于汞合金磁学性质的工作，宏达(K. Honda)^[13]和欧文(M. Owen)^[14]测量了在18℃时纯汞的磁化率，涅索托(Gnesotto)和宾西诺托(Binghinotto)进行了关于铋汞合金的研究，在国际常数表中有所引述^[15]，戴维斯(W. G. Davies)和柯宾(E. S. Keeping)进行了有关金、锡、铟、镓和汞的稀汞合金研究^[16]。此外，纳加尔(S. S. Bhatnagar)和马图尔(K. N. Mathur)研究机械混合形成的铜与汞的稀汞合金从纯汞变化到铜的磁化率值^[17]。这些研究者关于纯汞的磁化率值为 -0.190×10^{-6} 达成共识。尽管所获得的有关汞合金的结果有一定价值，但仅是定性的。在此情况下，戴礼智展开了对铋、铬、铜、锰等汞合金磁化率的研究。

3.2 研究方法及设备

戴礼智采用古埃(Gouy)法进行磁化率的测量，如图2所示。装置由一个敏感的化学平衡臂吊着的均匀玻璃管A、B构成，上管A装有汞或汞合金，下管B为真空。两者来自同一耐热玻璃管材，其截面几乎相同，下管B作为补偿装置，以补偿由玻璃和样品取代的空气所产生的磁效应。两管用一小段细铜丝连接，其相邻两端在电磁铁两极之间的均匀磁场中，这是由贝茨和劳埃德-埃文斯(Lloyd-Evans)设计的^[18]。假设磁场 H 中仪器上受到的力为磁性拉力。当A管为真空时，质量为 δm_0 ，当A管充满空气时，质量为

2) 当时重庆电化冶炼厂在重庆綦江三溪。

3) 叶渚沛(1902—1971)，冶金学家，中国科学院学部委员。中国化工冶金学科的奠基人，氧气转炉炼钢的倡导者之一。1933—1944年任南京国民政府资源委员会化学专门委员、南京冶金室主任、重庆炼铜厂厂长、重庆电化冶炼厂总经理。1941—1944年，戴礼智在重庆电化冶炼厂工作，1946—1947年在资源委员会钢铁管理处工作，所以李约瑟这里说戴与叶是同事。

$\delta m_a + \delta m_0$ (δm_a 为空气质量), 当 A 管充满水银时, 质量为 $\delta m_0 + \delta m_{Hg}$ (δm_{Hg} 为水银质量)。然后用古埃公式计算出空气包围的汞柱受到的磁力, 即

$$(\delta m_{Hg} - \delta m_a)g = \frac{1}{2}(k_{Hg} - k_a) \cdot \alpha \cdot H^2,$$

其中 α 是管中汞柱的横截面积 (k 表示体积磁化率)。同样, 当管 A 装有汞合金时, δm_{am} 是汞合金质量, 有

$$(\delta m_{am} - \delta m_a)g = \frac{1}{2}(k_{am} - k_a) \cdot \alpha \cdot H^2,$$

式中

$$k_{am} = k_{Hg} - \left(\frac{\delta m_{Hg} - \delta m_{am}}{\alpha \cdot H^2} \right) \cdot 2g.$$

一般来说, 水银的磁化率 k_{Hg} 和汞合金的磁化率 k_{am} 为负数。提供的 k_{Hg} 值堪称准确, 由于磁场 H 的作用, 在纯水银和汞合金上的力存在差别, 可通过找出这个差别, 迅速测量出汞合金的磁化率。磁场 H 的大小由动圈式 (Grassot) 磁通计测量得到, 这个磁通计已通过测量磁场作用下的磁化率为已知的氯化镍溶液所受的力来进行校准^[1]。

3.3 研究过程及结果

戴礼智运用古埃法对纯汞以及锰、铋、铬、铜等汞合金的磁化率进行测量, 采用三种锰汞合金样品研究了温度对磁化率的影响, 此外还进行了滴定法测量磁化率的研究。

3.3.1 运用古埃法测量汞及汞合金的磁化率

(1) 汞的磁化率测量。为测量汞的磁化率, 首先需要制备纯汞。制备方法如下: 经过长时间空气鼓泡法处理后的汞, 置于稀硝酸、钾盐的稀溶液和水中清洗, 并最终干燥, 然后还要在石英真空泵中蒸馏, 以去除所有重金属杂质。为确保去除较轻和较不稳定的金属, 汞要在呼利特 (G. A. Hulett) 在文献 [19]

中介绍的设备中重蒸, 其中空气流的压力约为 25 mm 汞柱。得到纯汞后, 测量汞在 18℃ 时的磁化率, 并通过绘制 $(\delta m_{am} - \delta m_a)/H^2$ 与 $1/H$ 的关系曲线, 证明汞中不含铁磁杂质, 如图 3 所示 (图 3 还绘制了锰汞、铋汞、铬汞合金曲线, 证明了合金中不含铁磁杂质)。在设备加装小电炉后, 测量较高温度下 (290—520 K) 汞的磁化率。汞在 $T(K)$ 温度下的磁化率由下式进行计算

$$(mg - m'g)_T = \frac{\alpha}{2} H^2 \left\{ \chi_{Hg} \rho_T - \left(k_a, t \times \frac{t}{T} \right) \right\} 10^{-6},$$

其中 T 为温度, ρ_T 为 T 温度下的密度, g 为重力加速度, mg 表示作用在装满汞的管上的磁作用力, $m'g$ 表示作用在空管上的力, t 表示室温^[1]。

(2) 锰—汞合金的磁化率测量。制备汞合金可采用机械混合法, 但通常采用电解法。通过电解饱和氯化锰溶液以形成阴极的汞和形成阳极的铂金板的方法来制备锰—汞合金。将准备好的汞合金快速在蒸馏水中冲洗后倒入管 A 中, 然后放在干燥器中, 通过干燥管抽成真空, 汞合金在剧烈摇晃和倾斜后与水、气泡分开。由于锰的比例小以及一些锰总以二氧化锰的形式沉积在阳极上, 存在过多硝酸的锰盐易被过硫酸铵或铋钠氧化成锰酸, 加工时要考虑这一情况, 汞合金中的金属含量可由色度计直接测量确定。为确定锰汞合金中锰的含量, 将少量质量已知的汞合金溶于硝酸, 并加入少许硝酸银 (500 mL 水

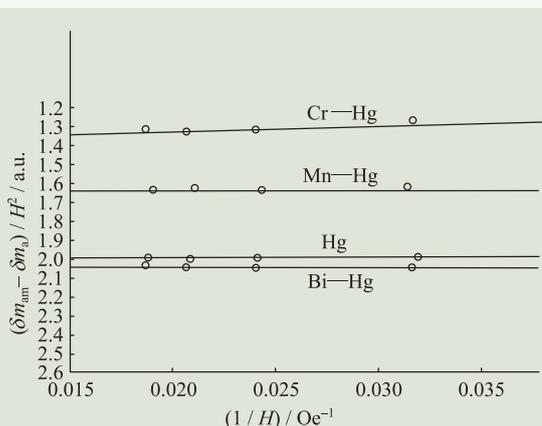


图3 磁化率与 $1/H$ 的关系图 (如有铁磁性杂质, 则应对其进行修正)

中的硝酸银为 1 g)。将过硫酸铵粉末加入液体并煮沸至紫色。然后将该液体冷却, 用色度计将其颜色与一已知锰含量的标准溶液相比较 (约 100 mL 的水溶解 0.144 g 纯高锰酸钾, 通入二氧化硫直到溶液成为无色透明, 再将溶液煮沸, 直到与二氧化硫分离, 溶液可达 1 L, 这样可制备标准的溶液。1 mL 标准溶液对应 0.05 mg 锰)。锰—汞合金中锰的重量占 0.0184%。

锰—汞合金的磁化率测量结果如图 4 所示, 根据图中的值可得到质量磁化率即质量磁矩与外加磁场强度的比值, 用 χ_M 表示。考虑到质量磁化率为 χ_M 的 m 克金属与 $(100 - m)$ 克汞形成合金, 合金的体积磁化率为 k_{am} , 密度为 ρ , 则可得到下面的公式:

$$100k_{am}/\rho = m \cdot \chi_M + (100 - m)\chi_{Hg},$$

对此式求微分, 并重新整理, 得

$$\chi_M = \frac{100}{\rho} \frac{dk_{am}}{dm} + \chi_{Hg}.$$

这一方程是假设了金属与汞没有形成新的化合物, 但若一个金属原子与 n 个汞原子形成磁化率为 χ_C 的化合物, 则上式变为

$$\chi_C = \frac{100}{\rho} \frac{1}{1 + n \cdot M_{Hg}/M} \frac{dk_{am}}{dm} + \chi_{Hg},$$

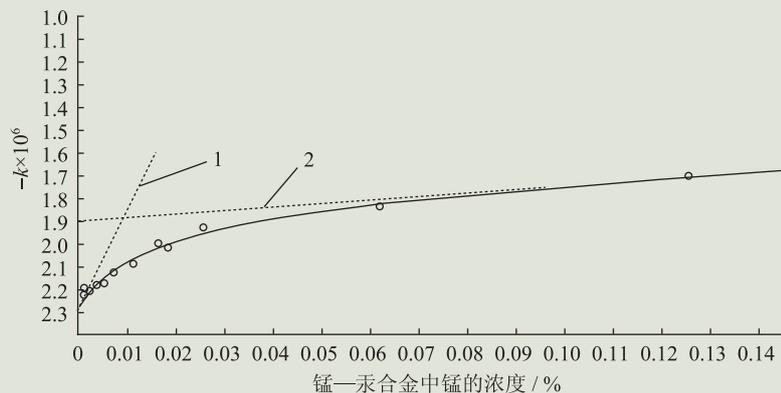


图4 锰—汞合金的磁化率 k 与浓度的关系图

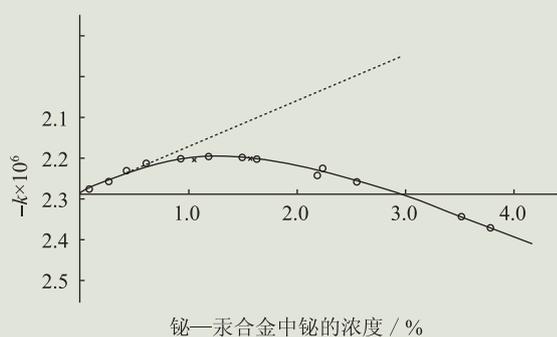


图5 汞—汞合金的磁化率 k 与浓度的关系图

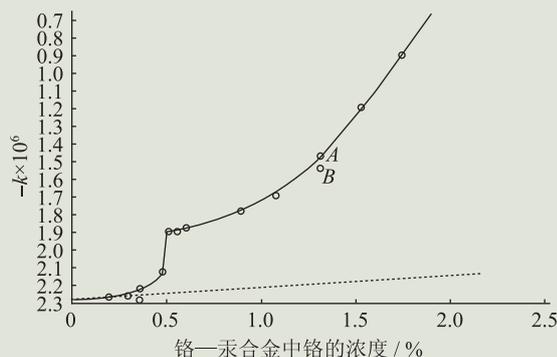


图6 铬—汞合金的磁化率 k 与浓度的关系图

式中 M_{Hg} 是汞的原子量, M 是金属的原子量, 因此 χ_c 小于 χ_M 。

根据图4中第一条切线的斜率, 发现在稀汞溶液中, 锰的摩尔磁化率约为 13700×10^{-6} , 但从色度计测量精度的角度来看, 此值精确度不算高。根据第二条切线的斜率, 得到较浓汞合金中锰原子的磁化率值为 $674 \times 10^{-6[1]}$ 。

(3) 铋—汞合金的磁化率测量。

于管A中, 并抽成真空。由于氧化很慢, 铋—汞合金比较容易处理, 相同的汞可以用几次电解沉淀。得到的体积磁化率—浓度曲线如图5所示(图中 \odot 表示电解法得到的合金, \times 表示机械混合法得到的合金)。磁化率随浓度的初始增加是相当意外的, 但对机械方式混合形成的铋—汞合金进行测量, 验证了前者的正确性。曲线原点的切线表

明, 铋进入汞的稀溶液时, 原子磁化率为 $+133 \times 10^{-6}$, 而不是 -293×10^{-6} , 曲线的最终斜率对应原子磁化率约为 -182×10^{-6} 。铋—汞合金中不存在铁磁杂质, 图5中曲线的初始变化是由于固态原子存在较大电子轨道。当铋进入液态时, 这些轨道必然消失, 在非常稀的汞合金中, 大型电子轨道将有望完全消失, 但当铋浓度和固化趋势明显增加时, 其一些痕迹可能还会出现^[1]。

(4) 铬—汞合金的磁化率测量。首先通过完全电解加少许游离硫酸的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备铬—汞合金, 然后就可计算铬汞合金中铬的浓度。在合金溶液渐浓过程中, 要发生一些分解, 有证据表明, 漂浮在汞表面的黑色粉末是分解的生成物, 并稍带铁磁性。

测量结果如图6所示, 曲线由两部分组成, 这是由于汞合金的部分分解, 当观测到存在分解时, 磁化率是很不稳定的。图3中的铬线是指图6中的A点, 但结果发现, 即使考虑全部重量在磁性修正的最低场对应的点, 图6中磁化率值也会稍稍变化到B点。在没有铁磁性痕迹的最低浓度处的曲线切线表明, 在稀汞溶液中, 铬的原子磁化率为 $+23 \times 10^{-6[1]}$ 。

(5) 铜—汞合金的磁化率测量。制备铜—汞合金比较困难, 因为在制备纯铜过程中都含有铁, 最后采取在硝酸中溶解铜来制备纯铜。测量结果如图7所示, 曲线1代表含微量铁磁杂质的合金, 曲线2代表电解溶于硫酸中的电解铜溶液得到的合金。较浓汞合金的磁化率值位于曲线2的一条直线上, 而稀汞合金的值位于曲线1的初始部分。当汞中铁的浓度超过一定值

时,汞中铁的铁磁性质似乎才产生影响。当存在铁磁性时,在曲线2的初始和最后部分之间总有不明确区域出现从一支到其他支的过渡。这似乎是铁磁性杂质的特性,在对铬汞合金实验中也看到了这种现象。

表1集中了已得到的汞合金稀溶液中由 $(\chi_{M/A})$ 表示的金属原子磁化率值。

由下式

$$(\chi_{M/A}) = M \left\{ 100 \left(\frac{d\chi_{Am}}{dm} \right) - 0.190 \right\} \frac{168}{190}$$

可得到镓、金、铟和锡的磁化率值,这来自戴维斯和柯宾的研究结果,其中 M 是金属的原子量。此公式中引入168/190是由于研究者对汞的磁化率采用了 0.190×10^{-6} ,而不是 0.168×10^{-6} ,但此值并不影响表中的结论。由表1可以看出,除铜外,每种抗磁性金属在稀汞溶液中都表现为顺磁性^[1]。

3.3.2 研究温度对磁化率的影响

针对锰—汞合金,采用100 g合金中锰含量分别为0.0016 g、0.016 g和0.031 g的三种(见图8中的(I),(II),(III))样品,对质量磁化率随温度的变化进行测定,结果如图8所示。

表1 汞合金稀溶液中的金属原子磁化率值

金属	$(\chi_m) \times 10^6$	
	固态	汞合金
锰(Mn)	+648	+13700
铬(Cr)	+160	+23
锡(Sn)	+3	-10
铜(Cu)	-5.4	-7.3
铟(In)	-16.3	+218
镓(Ga)	-16.7	+133
金(Au)	29.6	+194
铋(Bi)	-293	+133

在图8(I)中,这些点是通过逐步提高样品温度到约350℃,然后再一步一步冷却得到的。每个实验点都是样品已在选定温度下保持45分钟左右后得到的;○点是在同一天获得的。标有×的点是次日温度升高前得到的。温度升高到350℃时,发现首个●点,这个值是使样品在350℃保持一小时后得到的。●点在○点下方,是由于在不同天加热和冷却合金的时间不同所致。在后一天得到△点。显而易见,在室温下磁化率的初始值与最终值不重合,这可能是进行冷却的速率产生了重要作用^[1]。

在图8(II)中,曲线a是通过样品温度首次升高到250℃,在294℃温度下保持一小时,再在其他选定温度下保持45分钟后观测而得的。曲线b是样品加热到155℃并保持在146℃下得到的。曲线c是样品首次升高到350℃得到的。对于曲线a和b,连续几天在室温下的初始值和最终值重合,但对于曲线c,没有这种情况。曲线d显示了样品从室温加热到350℃时磁化率的变化。用固态二氧化碳在短时间内冷却样品,将温度升高到345℃再降至室温,得到曲线e中的一系列值。在这种情况下,磁滞现象非常明显^[10]。

在图8(III)中,箭头表示了整个过程中温度的变化,得到○点的值后,在后几天得到●点的值。汞合金中锰原子的顺磁性随温度的升高而增大,直到汞原子的动能变得足够大并达到最大值为止。温度迟滞也相当明显,仍然要考虑到时间因素,若合金的磁性与原子排列的整齐程度有关,则可以解释观测到的迟滞现象^[1]。

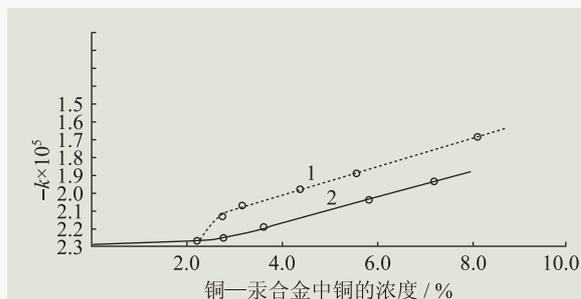


图7 铜—汞合金的磁化率 k 与浓度的关系图

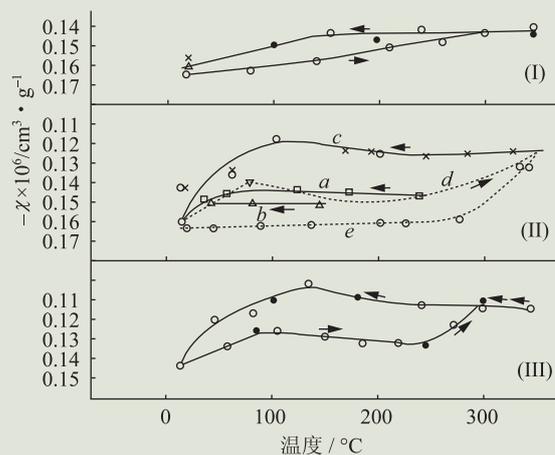


图8 锰—汞合金作为温度函数的图像

在图8(III)中,箭头表示了整个过程中温度的变化,得到○点的值后,在后几天得到●点的值。汞合金中锰原子的顺磁性随温度的升高而增大,直到汞原子的动能变得足够大并达到最大值为止。温度迟滞也相当明显,仍然要考虑到时间因素,若合金的磁性与原子排列的整齐程度有关,则可以解释观测到的迟滞现象^[1]。

3.3.3 磁化率测量中的滴定法研究

测量液体磁化率的最普通方法是由古埃(L.G. Gouy, 1854—1926)和昆克(H.I. Quincke, 1842—1922)发明的方法,古埃法与昆克法是基于同样的原则。这两种方法都需要均匀场,可用于绝对测量并有一定优势。第三种巧妙方法是滴定法,最先由Athenasiadis设计^[20],后来由

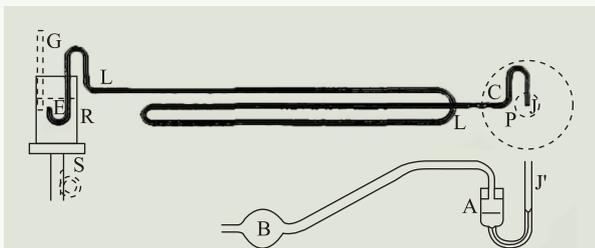


图9 滴定法测定合金磁化率所用装置

Abonnenc 进行测试^[21]。该方法的原理是，在形成液滴的区域上，在梯度为 dH/dx 、方向向下的磁场 H 中，液体从喷嘴慢慢下落，如果在无磁场时，每个液滴的质量为 m ，在有磁场时，质量 m' 将取决于磁场力的大小，磁场力要么向下，要么向上。液体表面张力为常数，则 m 与 m' 的关系为

$$\chi_l - \frac{k_a}{\rho} = \left(\frac{m - m'}{m} \right) g/H \cdot \frac{dH}{dx},$$

其中 χ_l 为液体的质量磁化率。该方法可用来比较磁性和其他物理性质大致相同的液体的磁化率，设备如图9所示。将汞或汞合金放置在玻璃仪器A中，通过压阀门泡B，迫使液体进入放在喷嘴J周围的管J'。喷嘴J置于电磁铁形成的磁极片P之间。孔约0.75 mm总长度约80 cm的毛细管LL在C处收缩，其水平部分与J口在同一水平面，管末端是弯曲的，这样可以被槽R中的汞盖住，R通过可移动的台S进行升降。当末端E由橡胶管连接到一台泵时，可将被测液体轻松吸入毛细管LL中。调整R中的汞平面以保持液体的位置，测量受到总长约80 cm的毛细管LL中载液量的限制^[9]。

撤掉J'，通过降低玻璃板G进入槽R中，以给出汞较高的初始高度，迫使液体冲出J，当液滴几乎要形成时，去除玻璃板G，通过提高台S以协助液滴最后阶段的缓慢

形成。收集几个这样系列的液滴，一起称重，得到 m 和 m' 的相应值。容器T中的液滴可用于浓度测量。

如果在仪器中用纯汞，则有

$$\begin{aligned} \chi_{Hg} - \frac{k_a}{\rho} &= \left(\frac{m - m'}{m'} \right)_{Hg} \cdot g/H \cdot \frac{dH}{dx} \\ &= (r)_{Hg} \cdot g/H \cdot \frac{dH}{dx} \end{aligned}$$

如果用汞合金，则有以下类似的形式：

$$\begin{aligned} \chi_{am} - \frac{k_a}{\rho} &= \left(\frac{m_1 - m'_1}{m'_1} \right)_{am} \cdot g/H \cdot \frac{dH}{dx} \\ &= (r)_{am} \cdot g/H \cdot \frac{dH}{dx}, \end{aligned}$$

并由此可得到

$$\left(\chi_{am} - \frac{k_a}{\rho} \right) = \left(\chi_{Hg} - \frac{k_a}{\rho} \right) (r)_{am} / (r)_{Hg}.$$

用此方法测量锰汞合金，结果如图10所示，可看到峰值相当明显，但此峰值是不正确的，因为滴定法测量合金磁化率不可靠。但是浓度越大，结果越令人满意，但浓度位于峰值右侧的汞合金的磁化率值，比古埃法得到的值低得多；幸运的是，用滴定法只能得到高浓度下的孤立值，因为收缩和毛细管通常使浓缩的汞合金无法使用。

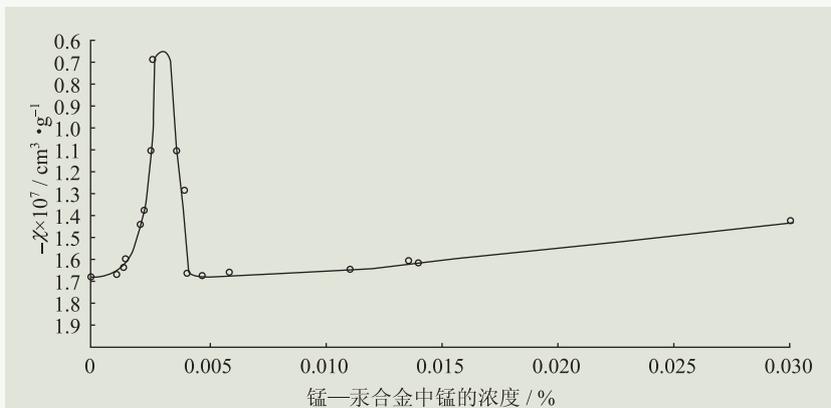


图10 滴定法测定的锰汞合金磁化率

如需要比较物理性质类似的液体的磁化率，则使用滴定法较为理想。无论液体是顺磁性还是逆磁性，都可通过比较形成的液滴的大小立即看出。另外，滴定法对于汞合金测量是相当不可靠的，大概是因为缺乏流体的均质性的缘故^[11]。

3.3.4 结论及影响

戴礼智对汞及锰、铋、铬、铜等汞合金的磁性研究，在证明纯汞、锰汞合金、铋汞合金、铬汞合金中不含铁磁杂质的前提下，运用古埃法对上述物质进行磁化率测量，分别得到体积磁化率与金属浓度(比重)的关系曲线。发现除铜外，每种抗磁性金属在稀汞溶液中都表现为顺磁性。戴礼智还研究了温度对磁化率的影响，得到三种锰汞合金样品的磁化率与温度的关系曲线后，发现锰—汞合金的温度迟滞现象，并认为合金的磁性与原子排列的整齐程度有关，解释了观察到的迟滞现象。此外，还运用滴定法进行磁化率测量，得到了较为理想的结果。

戴礼智应用合金电子理论分析了上述实验结果，认为合金的剩余顺磁性，是由合金中自由电子运动引起的。这一观点被一些重要著

作, 1951年贝茨的《现代磁学》(Modern Magnetism)一书第三章“稀释金属溶剂中的金属磁性”(The magnetic properties of a metal in dilute solution)一节中引用:

“贝茨、戴礼智与Somekh得到在室温情况下, 汞的稀溶液中可以得到金属这一结论, 这说明了几乎所有情况下金属的残余顺磁性在校正之后适合于其中心的逆磁性, 其原因在于金属溶液中释放了电子。”^[22] (The results obtained for metals in very dilute solution in mercury at room temperature, obtained by Bates, Tai and Somekh, show that in nearly all cases the residual paramagnetism of the metals after correction for the diamagnetism of their cores, is due to electrons set free by solution of the

metals.)。

1939年戴礼智回国后从事磁性材料研究, 为中国冶金工业的发展做了大量有意义的工作。此外, 1948年, 戴礼智撰写了中国第一部有关磁性材料的专著《磁性材料》, 书中介绍了耐久磁钢、物质的磁性、顺磁性与反磁性等磁学基本知识, 以及当时国内外使用的磁性材料等^[23]。1973年, 戴礼智又编著《金属磁性材料》一书^[24], 作为《磁性材料》一书的补充。1980年编写《磁记录基础知识》一书^[25], 专门介绍磁记录方面的知识。戴礼智也是学术团体的热心参加者。1932年, 经施汝为、赵忠尧介绍加入中国物理学会, 成为早期会员; 1934年在英国加入英国金属学会; 他还是中国金属学会的理事, 并先后在

1964年与1965年的中国磁性材料会议和中国磁学理论讨论会上作综述报告。

在20世纪上半叶中国留学人员中, 戴礼智是在留学期间从事磁性研究并获得博士学位的中国物理学家之一。他的工作得到了业内人士的认可, 同时对当时的磁学发展有一定意义。今日重提戴礼智留学期间的工作, 一是为了展示早期留英物理学家所做出的优秀成果, 二是鼓励当代留学生及广大青年学者踏实工作, 为国家贡献力量。

致谢 感谢伦敦大学学院、诺丁汉大学图书馆和李约瑟研究所允许使用文献档案, 感谢中国科学院自然科学史研究所戴念祖研究员提出的建议与意见。

参考文献

- [1] 李国栋. 现代物理知识, 1994, (S1): 53
- [2] 孙洪庆. 现代磁学在中国的建立与发展 (1900—1985). 中国科学技术大学博士学位论文. 2010年第3页
- [3] 李国栋. 当代磁学. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1999. 352—357
- [4] 李国栋, 召蓊, 戴礼智. 见: 中国科学技术协会编. 中国科学技术专家传略工程技术篇·冶金卷1. 北京: 中国科学技术出版社, 1995. 154—164
- [5] 戴礼智. 我学习物理的回忆. 见: 赵见高主编. 20世纪中国的磁学和磁性材料纪念册和第十届全国磁学和磁性材料会议论文集, 1999. 31—32
- [6] 戴礼智. 物理, 1985, 14(9): 568
- [7] Lee W E. Bates L F. Nature, 1978, 272 (6): 568
- [8] Nash W F. Contemporary Physics, 1978, 19(2): 97
- [9] Bates L F, Tai L C. Proc. Phys. Soc., 1936, 48: 795
- [10] Bates L F, Tai L C. Proc. Phys. Soc., 1937, 49: 230
- [11] Tai L C. The Magnetic Properties of Amalgams and Other Alloys (博士论文), 1937. 伦敦大学学院图书馆
- [12] 李约瑟. 李约瑟记录戴礼智卡片. 英国剑桥李约瑟研究所档案
- [13] Honda K. Ann. der Phys., 1910, 32: 1027.
- [14] Owen M. Ann. der Phys., 1912, 37: 657
- [15] Washburn W. International Critical Tables of numerical data, physics, chemistry and technology. New York: McGraw Hill Book Company. VI, 1926. 365
- [16] Davies W G, Keeping E S. Phil. Mag., 1929, 7: 145
- [17] Bhatnagar S S, Mathur K N. Physical Principles and Applications of Magnetochemistry. London: Macmillan and Company, Limited, 1935. 341
- [18] Bates L F, Lloyd-Evans B. Proc. Phys. Soc., 1933, 45: 425
- [19] Hulett G A. Phys. Rev., 1933, 4: 307
- [20] Athenasiadis. Ann. der Physik, 1921, 66: 415
- [21] Abonnenc. Comptes Rendus, 1930, 190: 1395
- [22] Bates L F. Modern Magnetism. Cambridge: Cambridge University Press 1951. 154
- [23] 戴礼智. 磁性材料. 北京: 商务印书馆, 1948
- [24] 戴礼智. 金属磁性材料. 上海: 上海人民出版社, 1973
- [25] 戴礼智. 磁记录基础知识. 北京: 科学出版社, 1980