

物理化学分析基本原理

В. Я. 安諾索夫 С. А. 波哥金



科学出版社



电子学研究所围

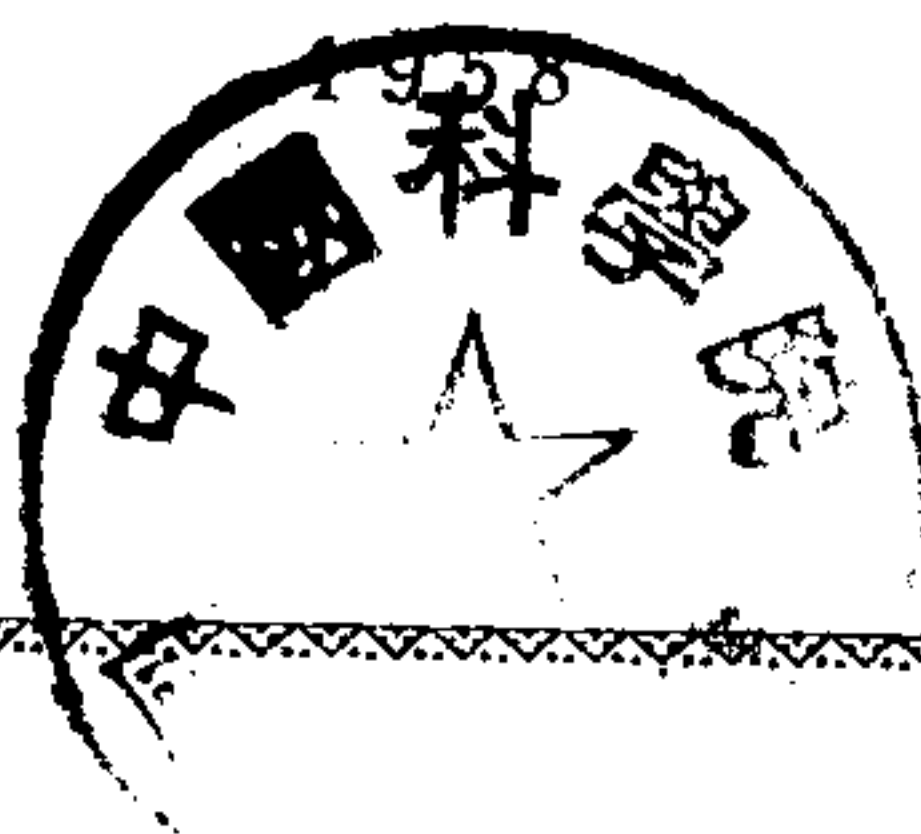
3302637

物理化學分析基本原理

(第一冊)

B. Я. 安諾索夫 著
C. A. 波哥金
王 繼 彰 譯
邱宗岳 申泮文 校

科 學 出 版 社



В. Я. АНОСОВ и С. А. ПОГОДИН
ОСНОВНЫЕ НАЧАЛА ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА-ЛЕНИНГРАД
1947

D-77/11

內 容 簡 介

本書爲 В. Я. 安諾索夫和 С. А. 波哥金所著“物理化學分析基本原理”一書的理論部分，共六章，第一章：物理化學分析的內容、方法和發展史；第二章：熱力學平衡的理論基礎；第三章：單元體系；第四章：二元體系概論；第五章：液態體系；第六章：氣相和固相形成的體系。第五章對於研究液態體系中的化學變化所用方法及近代研究情況敘述極爲詳盡，對於從事有機化學研究工作的學者們提供了許多解決問題的方法。除 Н. С. 庫爾納科夫的著作“物理化學分析導論 (Введение в физико-химический анализ)”外，本書是最系統地講授物理化學分析的書籍。

物理化學分析基本原理

第 一 冊

王 繼 彰 譯

*

科學出版社出版 (北京朝陽門大街 117 號)

北京市書刊出版業營業許可證出字第 061 號

科學出版社上海印刷廠印刷 新華書店總經售

*

1958 年 9 月 第 一 版

1958 年 9 月 第一次印刷

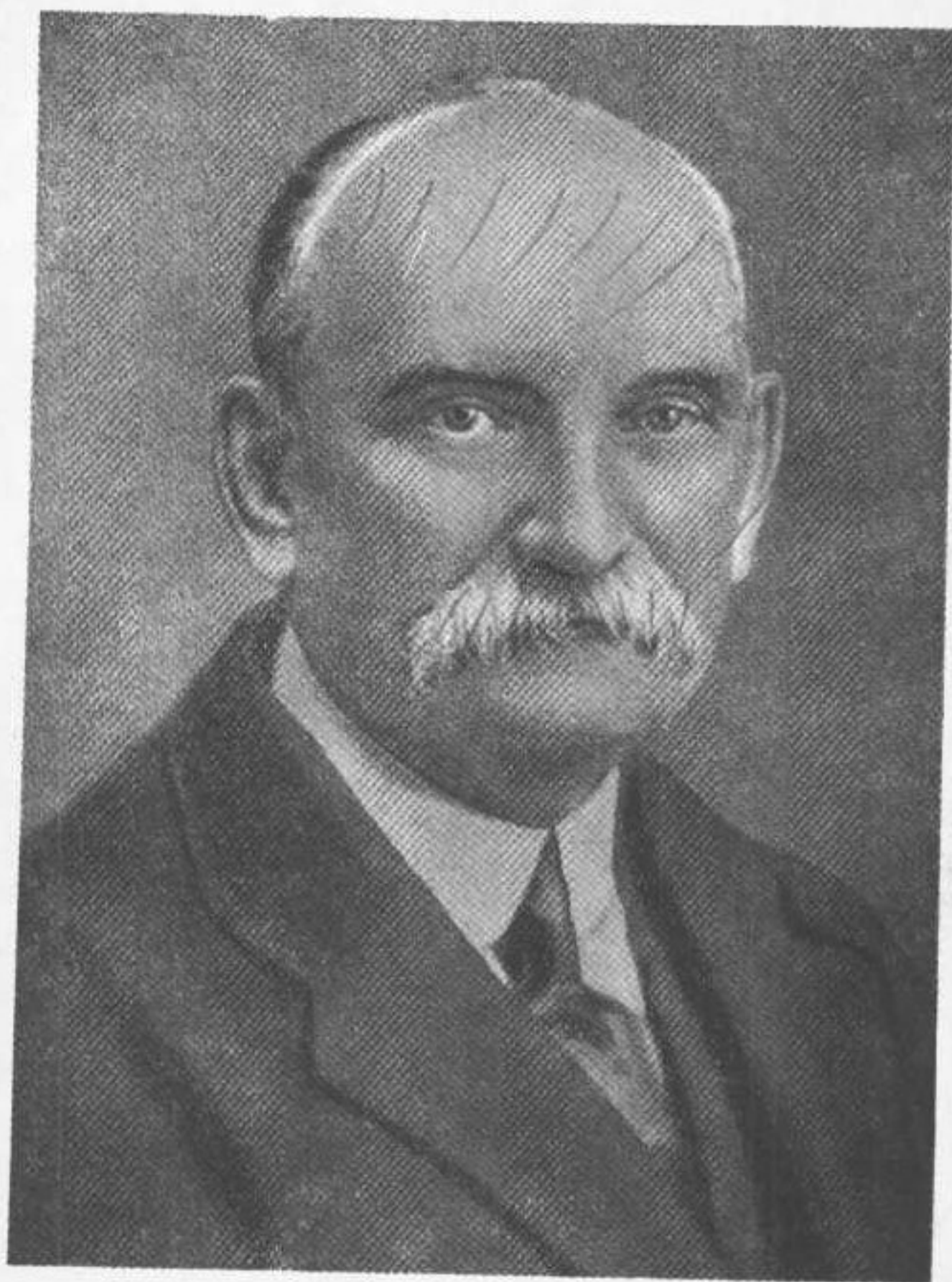
(滬) 0001—3,684

書號：1364 字數：221,000

開本：787×1092 1/27

印張：9 25/27 插頁：1

定價：(10) 1.60 元



И. К. Курмачев

作者謹以本書

獻給

我們敬愛的導師

物理化學分析的奠基者

尼考拉依·謝門諾維奇·庫爾納科夫院士

以誌其光輝勞績

原 序

物理化學分析的任務是藉物理和幾何的方法研究化學平衡體系中的變化。由於 H. C. 庫爾納科夫院士及其學派的工作，物理化學分析在我國得到了蓬勃的發展。它被廣泛而有效地應用於化學以及與化學有關的各理論學科和實用學科，如金相學、礦物學、岩石學、化學工藝學、冶金學等。在了解物質複雜變化的本性上，在我國自然生產力的發展上，物理化學分析的重大意義，在今日看來，已經是完全無可辯駁的事了。

但是物理化學分析基本原理方面的知識，在科學工作者和工程技術工作者中的傳播還是極為不夠的。在文獻中缺乏物理化學分析基本知識的詳細而有系統的敘述是產生這種結果的一個原因。本書供科學研究工作者和物理化學分析專業的研究生之用，其目的就在於彌補讀者在這方面的缺陷。

在多年前 H. C. 庫爾納科夫(Курнаков)就擬編寫一本系統地講授物理化學分析基本知識的專著，可是祇在其晚年才實現了這個願望。為我們敬愛而永被懷念的導師曾和我們磋商過此問題，並發表了指導性的見解，這些指導性的見解也就成為本書編寫計劃和敘述方式的基礎。根據 H. C. 庫爾納科夫的倡議，蘇聯科學院普通和無機化學研究所的學術委員會委託我們編寫應為讀者所注意的這方面的材料。這個決議獲得蘇聯科學院化學科學部的贊同和支持。

我們認為有必要指出：物理化學分析的內容比多相平衡理論的內容要更為廣泛。多相平衡祇研究不均一的體系，而物理化學分析既研究不均一的體系，也研究均一體系（特別是液態溶液和固態溶液）。在多相平衡的研究工作中，對於化學圖的幾何分析方法幾乎是從未加以注意的；而物理化學分析的主要特點是把幾何方法貫徹到化學變化的研究中。因此，在本書中所敘述的關於狀態圖和“組成-性質”圖的各基本類型並非單純地重複在多相平衡教本[例如，A. 芬

德萊 (Findlay) 和 G. 塔曼 (Tamman) 的教本]中能找到的材料。

爲了藉具體的材料說明一般原理，我們舉出許多具體體系的例子，如金屬體系、鹽類體系和有機物體系。在各式各樣的實例中，讀者們可以更好地體會出物理化學分析作爲研究方法的一般性。但是讀者們却不應當希望從本書得到關於金相學或關於鹽業科學的詳細敘述，這些都應該是各專著中的內容。同樣地，在講述物理化學分析理論基礎的書中也不適宜詳盡地描述其實驗方法，這些也是其他書籍所討論的內容。

在各章中都引了許多文獻；這些文獻主要都是俄文的。其用意在於使讀者們容易了解原始材料，除此之外，我們也有意藉以表示出祖國的研究工作在物理化學分析中曾經有過如何重大的貢獻。我們提到的歷史證據也有同樣的用意。

在正文中所指出的文獻來源以及我們自己的研究工作是編寫本書所用的材料。我們在莫斯科高等學校以及科學研究所中多年講授物理化學分析專課所獲得的經驗也對於編寫此書有很大的幫助。第一章、第七至第十三章和附錄是由 С. А. 波哥金 (Погодин) 編寫的；第二章至第六章和第十四章至第二十四章是由 В. Я. 安諾索夫 (Аносов) 編寫的。

本書是在偉大的衛國戰爭中編寫的。我們願意提出，蘇聯科學院化學科學部的副秘書 С. И. 烏里夫科維奇 (Вольфкович) 院士和 Н. С. 庫爾納科夫普通和無機化學研究所所長 И. И. 契爾納也夫 (Черняев) 院士曾不斷地給予熱誠的關懷和經常的支持；這種關懷和支持對於本書的完成起了很大的推動作用。請他們接受我們的深切的感謝。本書的主編、普通和無機化學研究所副所長 Г. Г. 烏拉佐夫 (Уразов) 院士曾對本書提出許多寶貴的意見和指示；К. В. 阿斯塔霍夫 (Астахов) 教授，А. Г. 柏格曼 (Бергман) 博士、教授，М. А. 克勞契柯 (Клочко) 博士、教授，В. А. 涅米洛夫 (Немилов) 博士、教授，М. И. 拉維奇 (Равич) 博士，Н. А. 特里逢諾夫 (Трифонов) 博士、教授和 Э. Б. 式切爾尼娜 (Штернина) 曾審閱各章原稿並提出了許多意見；Н. С. 道布羅夫斯卡婭 (Домбровская)，

3. A. 科勞斯柯娃 (Колоскова) 和 Б. А. 列別傑夫 (Лебедев) 曾對索引的整理給予幫助。我們謹向他們表示熱烈的謝忱。

蘇聯科學院 Н. С. 庫爾納科夫 功勳科學-技術工作者

普通和無機化學研究所

В. 安諾索夫教授

1947 年 2 月 20 日, 莫斯科。

С. 波哥金博士、教授

第一冊 目 錄

第一篇 概論 單元體系

第一章 物理化學分析的內容、方法、歷史和文獻.....	1
§1. 化學個體的概念及其在化學中的意義.....	1
§2. 製備方法及其局限性.....	6
§3. 物理化學分析方法.....	7
§4. 化學圖幾何分析的一般概念.....	10
§5. 作為研究方法的物理化學分析.....	13
§6. 物理化學分析中所研究的各種性質概述.....	17
§7. 物理化學分析發展史的簡述.....	20
§8. 文獻.....	35
第一章參考文獻	36
第二章 熱力學平衡的理論基礎	38
§1. 熱力學平衡的概念.....	38
§2. 自由能、熱力勢和化學勢以及它們在平衡理論中的應用.....	43
§3. 質量作用定律和平衡常數.....	49
§4. 均相平衡和非均相平衡.....	50
§5. 分配定律.....	53
§6. 相律. 相律的推導以及相律對於體系分類的應用.....	56
§7. 連續原理的概念.....	62
第二章參考文獻	63
第三章 單元體系.....	64
§1. 相律對於單元體系的應用.....	64
§2. 單元體系的狀態圖.....	65
§3. 克勞歇斯-克萊普朗方程式	66
§4. 蒸發曲綫和昇華曲綫.....	67
§5. 熔融曲綫. 勒-夏忒列原理及其應用	71
§6. 三相點.....	73
§7. 狀態圖的相區.....	76

§8. 恒溫過程和恒壓過程	77
§9. 多晶現象。二型互變性。單變性	80
§10. 穩定狀態、介穩狀態和不穩定狀態	84
§11. 單元體系狀態圖例	87
第三章參考文獻	91

第二篇 二元體系

第四章 二元體系概論	93
§1. 表示濃度的方法	93
§2. 表示二元體系組成的方法。槓桿規則	96
§3. 二元體系圖及其幾何性質	98
§4. 由重量濃度換算到克分子濃度，或由克分子濃度換算到重量 濃度時，組成-性質曲綫形式的改變	107
§5. 轉變成倒數性質時組成-性質曲綫形狀的改變	113
§6. 生成不解離化合物時，二元體系性質曲綫的形狀(當化合物和 各組分所構成的體系的該性質具有加合性時)	119
§7. 生成不解離化合物時，二元體系性質曲綫圖的類型(當由化合 物和各組分所構成的體系的該性質具有加合性時)	129
§8. 克分子性質	130
§9. 相律對於二元體系的應用	132
第四章參考文獻	133
第五章 液態體系	134
§1. 理想體系、非理想體系和規則體系	134
§2. 二元液態體系的溶解度	136
§3. 二元液態體系的蒸氣壓	143
§4. 二元液態體系的體積關係、混合熱和熱容	169
§5. 二元液態體系的內摩擦力	179
§6. 二元液態體系的折射率測定法	198
§7. 二元液態體系的表面張力	203
§8. 二元液態體系的電導	217
§9. 關於二元液態體系的總結語	231
第五章參考文獻	232

第六章 由氣相和固相生成的體系..... 235

第六章參考文獻 241

人名索引..... 242

物名索引..... 245

體系索引..... 249

第一章

物理化學分析的內容、方法、歷史和文獻

§ 1. 化學個體的概念及其在化學中的意義

1913年 H. C. 庫爾納科夫^[17]建議稱普通化學的一個部分為物理化學分析。本書即敘述這一方面的基本原理。為了正確認識物理化學分析所研究的內容、方法以及它在化學知識體系中所處地位，必需追溯到羅蒙諾索夫^[25](Ломоносов)，以及繼其後的拉瓦西 (Lavoisier)^[27]和道爾頓^[7](Dalton)奠定近代化學基礎的時期。從遠古一直到十八世紀中葉，化學主要研究物質變化的定性方面。在這個時期中，祇是偶然而非系統地注意到化學反應中的定量關係。十七世紀的某些卓越的化學家，在研究化學現象時雖也曾應用了稱量的方法，並注意到它的重要性，但是他們畢竟未認識到反應物和產物的重量知識具有決定性的意義。祇由 M. B. 羅蒙諾索夫敘述了質量和能量不滅定律(1748)、並把重量方法應用於氧化現象的研究(1758)之後，化學才進入一個從事定量研究的新時期。可是羅蒙諾索夫的許多重要工作在150年中竟淹沒無聞，祇從拉瓦西工作時期(1772—1789)開始，才最後肯定了羅蒙諾索夫所指出的化學方向。他們的工作是定量分析的創始和發展的起點。

化學複雜物質定量組成方面的精確知識，曾引導着人們很快地發現了在化學反應中為重量關係所遵守的各化學計量定律——定組成定律 [J. L. 普勞斯特(Proust), 1802]，倍比定律 (D. 道爾頓, 1803)和當量定律 [I. V. 里希特(Richter), 1792]。由於有了道爾頓的原子學說(1803—1808)，這些定律都得到簡單嚴整的理論說明。道爾頓的原子學說很快地就成為化學研究的指導準繩。

化學個體或個體物概念的建立是化學計量定律發現後的若干極

重要推論之一。謝烏了里(Шеврёль, 1824)給化學個體下了一個如下的定義：“化學個體是在物體中的各元素的本性上、在其相對比例和相互排列上完全等同的物體的總合”。

個體一字起源於拉丁字 *Indivium*。此字表示不可分割的意思。不應當把個體的不可分割性了解為在幾何上、物理上或化學上的不可分割。我們應該了解這裏所談的不可分割性有如下的含義，即個體經過分割之後，它就不能再以具有一定特徵總合的獨立物質存在了。無疑地，化學上個體物質或化學上純物質的概念，在遠古時期就已經產生了。在若干世紀的綿長時期中，已經製得許多化學個體，並從其性質的觀點上指出它們的特徵。古希臘科學家阿基米德(Archimedes)時代，早就有了化學個體性質恆定的概念。約在紀元前 240 年時，敘利亞的皇帝吉也朗二世曾令阿基米德鑑定在他訂製的金王冠中是否含有銀的雜質。為了解決這個問題，阿基米德由一個完全正確的(但在該時尚未被證實的)假設出發，測定了製王冠所用物質的比重。這個正確的假設是：假設在化學個體物質(金)中摻有其他物質(在這個問題中，其他物質為較輕的銀)，則化學個體物質(金)的物理性質(比重)的數值應該改變。

化學個體物理性質的恆定性，在十八世紀時已被普遍地公認了。特別可以證明這一點的事實是，人們曾應用了水的沸點和冰的熔點作為測定溫度時的恆定點[Д. 伐倫蓋特(Фаренгейт), 1724; Р. 烈奧慕爾(Реомюр), 1730; 柴里司(Цельсий), 1743]，而且彼得堡院士 Т. Е. 洛維茨(Ловиц, 1789, 1796 和 1797 年)曾首創一個利用化學個體的比重和熔點的恆定性來檢查化學個體純度的方法。

在 1787 年，拉瓦西根據化學個體的定性組成提出化學個體的分類；這種分類一直被保留到今日。化學元素是在科學的現狀下不能用分析方法加以分解的物質。由這樣一個關於元素的概念出發，拉瓦西把化學“個體物”(especes)或“個體”(individus)分成由一個元素構成的簡單個體和由兩個或若干個元素構成的複雜個體。他用了保美(Боме)提出的“化合物”名辭代替“複雜物體”(其含義為化合物、混合物和溶液)和名辭，用以表示複雜個體。

由拉瓦西的工作和與之同時的若干人的工作中可以看出，到十八世紀末人們已經默認化合物定量組成的恆定性是一件顯然的事了。在拉瓦西的研究工作中也有關於定組成定律的實驗證明，可是他却未能把這種實驗證明以明顯的形式表示出來。例如，在拉瓦西用六種不同的方法得到二氧化碳(1781)之後，他曾注意到，其中碳和氧的百分含量總是(在實驗誤差範圍之內)由同樣數字表示的。拉瓦西曾用酒精和其他有機化合物在氧中燃燒，收集並稱量此時生成的二氧化碳和水；藉此實驗他就由燃燒產物的重量和百分組成以及複雜物質的重量計算出複雜物質中碳和氫的含量。假設拉瓦西未認識到化合物定量組成的恆定性，則這些奠定有機基本分析基礎的實驗就成了完全令人不解的事了。

在十九世紀初期，在法國化學家柏托雷 (Berthollet) 和普勞斯特之間曾發生過延續了七年之久(由 1801 年至 1808 年)的爭辯；在這個爭辯中，化合物定量組成的問題經過了多方面的討論。柏托雷是由公認的假設出發的，這個公認的假設是：化學的相互作用是由起作用各分子的相互吸引(所謂化學親力)引起的。十八世紀的化學家們認為，一個物質對另一個物質的親力是一個不變的性質，而且總是選擇性地發生作用；這也就是說，總是在一個方向發生作用。柏托雷根據一般理論的推想和實驗上的數據(特別是根據他在埃及鹽湖中觀察到的、藉湖水中所含的氯化鈉和石灰石岩層相互作用生成碱的變化)，斷然拋棄這種形而上學的觀點。他曾得出如下的結論：化學親力並

米哈伊洛·瓦西里耶維奇·羅蒙諾索夫
(1711—1765)

不是恆定的，它不祇和物質的本性有關，並且也和相互作用進行時的條件有關。他是指出作用物和產物的質量以及性質對相互作用結果的影響的第一人。把化學反應看成遵守連續原理（詳見第二章和第十六章）的平衡可逆過程的現代觀點是由柏托雷^[10]開始的。

根據連續性的觀念，柏托雷設想化合物的組成是一個變數，並且和進行相互作用時的條件有關。根據柏托雷的見解，設化合物在生成時表現不大的收縮現象，就可以任意比例生成化合物，其組成僅以飽和限度為界。柏托雷把溶液、合金、玻璃、若干氧化物和鹽劃屬於可變組成的化合物。但是他並不否認化合物也可以有恆定的組成，然而他認為這不是一般的現象，而是例外的情況。

在其同時代的人們當中，柏托雷的觀點既未獲得贊同，也未得到了了解。其原因首先在於其見解是新穎和大膽的，是和當時一般公認的化學反應的概念相違反的。當時一般公認的化學反應的概念是僅在一個方向上進行、而且能作用到底的反應。我們也應該指出，柏托雷的見解之所以不被當時人們贊同和了解的原因也在於其敘述方式是不清楚的，他用模糊不清的文學形式表達了他的見解，而且他還舉了一些由不正確的分析得到的例子，企圖藉以證明化合物可變組成的假設，因而這些例證也就沒有說服能力。

精巧的分析家普勞斯特指出，柏托雷提出的、說明化合物中各組成部分的比例成連續變化的若干化合物（氧化銅、氧化錫、氧化鉛、氧化汞、鐵的硫化物、若干碱式鹽等）事實上都是混合物，而非化學上的個體物質。至於曾被柏托雷認為是可變組成化合物的溶液、合金和玻璃也被否認為化合物。普勞斯特認為這些物質都是混合物。他正是根據這種看法而拒絕把它們劃分為化學上的化合物。普勞斯特就如此首先劃分開化合物和溶液。化合物和溶液都是均一的。但是化合物的組成是恆定的，而且是以跳躍的方式由一個化合物轉變為另一個化合物，溶液則能在組成上連續變化而不破壞其均一性。

在 1806 年普勞斯特最後敘述了定組成定律和化合物的概念。普勞斯特說：“化合物是自然賦以恆定組成的特許產物。自然……儼然有如天秤在握，從未曾製造過在重量和度量上是另外一種樣子的

化合物。由南極到北極，化合物具有完全相同的組成……。在全世界上祇有一種氯化鈉，一種硝石，一種硫酸鉀，一種硫酸鋇。化學分析處處都證實了這一點”^[26]。

定組成定律的建立對於此後化學的發展有着決定性的影響。化合物的概念為科學帶來單純性和明顯性，人們用確定的化合物這樣一個比較狹隘的範圍限制了所研究物體的漫無邊際的領域。從此時開始，幾乎在整個一世紀中，人們儘可能地製出更多的新的化學個體，研究其特徵，並對它們進行分類；這些工作就成為化學的主要任務。謝烏了里(1870)說：“化學的目的在於區分稱為化學個體物的各型物質，每一種化學個體物都是藉確定的物理性質、化學性質和感官性質*的總合來表示其特徵的。”因此，化學就變成與上世紀前半期的其他自然科學——植物學、動物學和礦物學——很相近的敘述-分類的科學。在這些其他自然科學中，被認為不變的生物和礦物形態是研究上的首要對象。與此相似，具有恆定組成和恆定性質的化學個體，也成為研究上的首要對象。具有可變組成和可變性質的物質，如不在定比定律和倍比定律範圍之內的溶液、合金等，在長時期中被保留在化學研究興趣範圍之外。化學對於這些物質既談不到理論前提，也沒有對它們進行研究所用的實驗方法。在十九世紀的前半期，這種限制是極適當的。化學家們集中全部精力與注意力於化學個體的發現和研究之後，積累了大量的實驗材料。在這樣大量材料的基礎上也就制定出像熱拉爾(Жерар)和卡尼柴羅(Cannizzaro)的原子-分子學說、A. M. 布特列洛夫(Бутлеров)的有機化合物結構理論(1858—1864)和 Д. И. 門捷列夫(Менделеев)的週期律(1869)那樣廣泛的總結。由於化學個體的概念，分析化學開始很快地發展起來，因為分析化學在極大的程度上是根據將所擬測定的元素以具有嚴格恆定組成化合物的形式析出的過程。最後，在極大多數的化學個體中(在今日已超過 500000 個)，我們已知許多都有實用上的寶貴性質。祇要提一下有機合成工業的產物——染料、藥物製劑、炸

* 直接藉感覺器官——視覺器官、嗅覺器官、觸覺器官、味覺器官——所感受到的性質稱為感官性質。

藥，就足以說明這一點了。

§ 2. 製備方法及其局限性

爲了測定化學個體的組成，並研究其性質，首先必須把它製成純淨狀態。從煉金術時期起，人們早已採用蒸發、結晶、過濾、蒸餾、分餾等手續來製備純淨個體。一直到今日，這些依然是以化學個體物質的分離爲依據的化學製備研究方法中的最主要的手續。藉化學分析可以驗證製得物質的純度及其組成的恆定性。除此之外，人們也測定了物質的分子量、它的物理常數（熔點和沸點、比重、折光率、電學性質和磁性、晶體結構等）和它的最重要的化學性質。組成和性質的恆定性成爲確定我們所研究的物質屬於化學個體的一種判斷標準。

對於化學，特別是對於有機化學的發展來講，製備方法曾經有、並且現在依然有其卓越的重要性。有機化學的蓬勃發展，是和製備方法在各方面的應用密切聯系着的。利用所擬製的有機個體的揮發性、易熔性和對溶劑的不同溶解度等，製備方法在絕大多數的情況下能使我們從混合物中分出該有機個體。祇對於極不多幾類有機化合物（例如樹脂）的研究，製備方法才顯示出其不足之處。但是在無機化學中，製備方法早就遇到極嚴重的困難。我們早就發現製備方法對許多在科學上和工業上具有極重要意義的各物體進行研究時所產生的限制。其中有溶液、合金、玻璃、爐渣。這些都是爲上世紀許多化學家們，特別是爲 Д. И. 門捷列夫根據柏托雷的話稱爲不定組成化合物的各種物質。把製備方法應用於此類物質就會遇到很大的、常是不可克服的實驗上的困難，而且通常是得不到正的結果的。在普通溫度從母液中分離出由液相結晶出來的鹽的操作，好像是一個簡單的手續；而事實上，假若母液具有大的黏度，而且假若鹽在用以洗去母液的水或其他溶劑的作用下發生分解作用，則這種看起來甚至是極爲簡單的操作也就成爲一個極困難的手續了。在高溫下由液體中分出固相的操作是更爲困難的，並且常是不能作到的。例如，在金屬合金、鹽、硫化物和矽酸鹽熔體的情況中，普通的過濾方法已完全不能應用。祇當我們能選出一個僅溶解一個物體而完全不作用