

中央人民政府高等教育部推薦

高等學校教材試用本

物理化學和膠體化學實驗

С. А. БАЛЕЗИН 著
姚 允 斌 譯



商務印書館

本書係根據蘇聯化學出版社 (Государственное научнотехническое издательство химической литературы) 出版的巴列金 (С. А. Базелин) 著“物理化學和膠體化學實驗”(Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии) 1950年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為醫學院和師範學院用教學參考書。

全書包含物理化學和膠體化學的實驗作業凡20個。

物理化學和膠體化學實驗

姚 允 斌 譯

★版權所有★

商務印書館出版

上海河南中路二一一號

中國圖書發行公司 總經售

協興印刷廠印刷

(52120)

1953年11月初版 版面字數127,000

印數1—5,000 定價¥9,200

上海市書刊出版業營業許可證出○二五號

原 序

實驗作業是教學和教育過程中的重要環節之一：通過這些作業，學生們可獲得實驗工作的技能，養成從所觀察到的規律中獨立地做出結論的習慣。

在物理化學和膠體化學中大多數的工作是與定量的測定有關的，這種情況使實驗題材的選擇有相當程度的困難，並使學生們對工作的完成也有麻煩。在非化學的（師範的，醫學的等等）高等學校中，那裏僅講授物理化學和膠體化學中挑選了的幾章，對實驗題材的選擇就特別困難。

本書估計在物理化學和膠體化學實驗室中有 40—50 小時的實驗作業。可是本書所包括的實驗數目比在規定時間所能完成的稍為多一些，為的是使教師們有可能根據實驗室的設備情況和教學大綱的要求作某些程度的選擇。

在每一實驗以前有一簡短的概論，這可使所進行的實驗大大地易於瞭解。為了使每一實驗有意識的和順利的完成，必須要求學生們務必預先準備實驗作業，即使在概論的限度以內。學生所需的學習文獻指示於每章之後。

本書供學生在教師的指導之下自動作業之用，因此每一實驗就是一個習題，關於這個習題的完成應包括詳細的記錄報告。

作者對準備“電位滴定”實驗的材料的助教 A. II. 費爾科和參加“金屬被酸腐蝕的阻化劑”實驗的編纂的科學碩士 B. II. 巴蘭尼克表示感謝。

作 者

目 次

原序

1. 物質分子量的測定(用測定該物質在氣態時的體積法)	1
2. 由溶液的凍結溫度來測定溶質的分子量和電離度(凍點降低測定)	7
分子量的測定	7
電離度的測定	12
3. 氣體壓力的熱係數的測定	15
4. 溶質在兩種不相混溶的溶劑間的分佈	18
5. 溶液的電導度	23
電解質溶液的電導度的測定	26
電導池常數的測定	28
6. 電動勢的測定	33
原電池電動勢的測定(用補償法)	37
7. 氫離子濃度的測定	47
pH 測定的電位法	48
用指示劑來測定 pH	54
8. 電位滴定	59
9. 緩衝混合物的製備和性質	63
緩衝混合物的製備	65
緩衝混合物的稀釋	66
酸和鹼的作用	66
緩衝容量	66
10. 表面張力	69
用滴重法測定表面張力	69
按照液體在毛細管中上升的高度來測定表面張力	72
液體表面張力的數值與溫度的關係的測定	75
11. 吸附作用	78
醋酸在動物炭表面上的吸附作用的測定	80
按照潤濕熱來測定炭的活化度	82
物質的吸附劑表面被另一物質的置換	86
12. 在催化劑的作用下化學反應速度的變化	90
銅離子和鐵離子對氫磺酸被過硫酸銨氧化的速度的催化影響	91

析出碘的數量的測定	91
從實驗開始到溶液呈現顏色所經時間的測定	93
13. 溶膠的製備	96
凝聚法	97
硫磺和松香的水溶膠的製備	97
用水解製備 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶膠	98
碘化銀溶膠的製備	99
金和銀的水溶膠的製備(還原反應)	100
用氧化法以製備硫磺的水溶膠	101
分散法	102
用鹼或酸的膠溶以製備錫酸和氫氧化鋁的溶膠	102
乳膠液的製備(苯在水中中和向日葵油在水中)	103
14. 凝聚作用	105
硫化砷溶膠(帶負電荷的)和氫氧化鐵溶膠(帶正電荷的)被電解質的凝 聚作用	108
兩種膠體的相互凝聚作用	109
在等電點時動物膠被酒精去水後的凝聚作用	111
憎水溶膠被電解質凝聚時動物膠的保護作用	113
親水溶膠的凝聚作用	115
用電解質混合物的凝聚作用	116
15. 溶膠的提淨	121
16. 膠質體系的電性質·電泳	124
用列依斯法觀察電泳現象	125
用電泳儀器測定電荷的符號	126
氫氧化鐵溶膠的電泳	126
用毛細孔分析法測定膠粒所帶電荷的符號	127
17. 黏度	130
用毛細管黏度計測定相對黏度	132
18. 腫脹作用	135
動物膠在水中和在溶液中的腫脹作用	136
動物膠在水中和在氯化鈉溶液中的腫脹數的測定	138
用纖維法測定腫脹度	139
電解質對動物膠的腫脹作用的影響	140
19. 凝膠中的反應	142
20. 金屬被酸腐蝕的阻化劑	143
阻化劑的保護作用	145
屬於不同類化學化合物的阻化劑混合物的保護作用的非加和性的確定	146
附錄	148
人名對照表	152

物理化學和膠體化學實驗

1. 物質分子量的測定

(用測定該物質在氣態時的體積法)

理想氣體的狀態可用下面方程式表示之

$$PV = nRT, \quad (1)$$

式中 P — 氣體所處的壓力;

V — 氣體所佔的體積;

n — 氣體的克分子數;

R — 普用氣體常數;

T — 絕對溫度。

此式中的數目 n 可用其等值

$$\frac{g}{M}$$

代替之,

式中 g — 氣體的重量(用克表示之);

M — 氣體的分子量。

以 $\frac{g}{M}$ 代方程式(1)中的 n , 可得:

$$PV = \frac{g}{M} RT,$$

所以,

$$M = \frac{gRT}{PV}. \quad (2)$$

因為 g , T , P , V 的數值可用實驗方法測定, 所以藉助於式(2)可以計算所研究液體或固體物質的分子量, 假若在稍高於它的沸騰溫度

時加熱，該物質並不分解。

實驗方法的要點如下。將已經準確地稱出重量的物質放在圖 1 所示的儀器內蒸發，所處的溫度高於物質的沸點不小於 20° 。所研究物質的蒸汽把空氣從儀器內排除到量氣管內的體積等於它自己的體積。此體積在室溫 t 和外面空氣壓力 P 下測定之。

此種實驗方法測定的不是所研究物質蒸汽的體積，而是被儀器內的所研究物質蒸汽所排除的空氣的等體積，且該體積的測定是在室溫和大氣壓下進行的。

實 驗 目 的

1. 熟悉在轉變為氣態時並不分解的物質的分子量的測定方法中之一。
2. 測定未知物質的分子量。

實 驗 儀 器

用空氣排除法測定分子量所用的儀器。

包括：玻璃或金屬圓筒（水浴）及支架；000 毫升的結晶皿；50 毫升的量氣管；煤氣燈；玻璃小泡；毫米尺。

儀 器 的 描 述

測定物質分子量所用的儀器如圖 1 所示。它主要的是由玻璃容器 1 置於較寬廣的玻璃或金屬圓筒形容器 2 內所組成的。傾注液體入容器 2 內，並將它加熱到沸騰。用沸騰的液體加熱容器 1 的寬廣部份 3。容器 1 的上部附有支管 5 為空氣的出口及控制物 6 以便掉下玻璃小泡。為玻璃小泡掉下用的控制物 6 的裝置如圖 1, a 所示。容器 1 的頂口很緊密地蓋以橡皮塞 7。將導氣管 10 通入充滿着水的量氣管 8 內，此量氣管倒置於盛滿水的結晶皿 9 中。

如果所研究物質的沸點不高於 80° ，則容器 2 內通常盛以水；若沸

點高於 80° 時，則用高沸點的物質如苯胺(沸點 184°)，萘(沸點 218°)，硫(沸點 444.5°)。

將分子量需要測定的物質置於玻璃小泡內，玻璃小泡的實際大小和形狀如圖 1, 6 所示。

實驗 在容器 2 內裝以適量的水，使得容器 1 的較寬部份 3 全部浸入水中。

燃點煤氣燈並將它置於容器 2 的底下。

將水注入量氣管內並用手指按住管口將管倒置於盛滿水的結晶皿 9 內。爲了不使空氣進入管內，須小心地倒置，否則就會有空氣泡上升到量氣管的上端。必須取室溫的水來裝滿量氣管，而不取從自來水管放出的冷水。將裝滿水的量氣管用夾子在支架上以垂直位置夾住，並使管口高於結晶皿底 3—4 厘米。

將空玻璃小泡在分析天平上稱準至小數點後第四位，然後裝以所研究的物質並將它封閉，而後再稱。第二次與第一次稱重的差數即是所裝物質的重量 g 。

將容器 1 放平，從它的上口放入封閉了的玻璃小泡，使玻璃小泡短

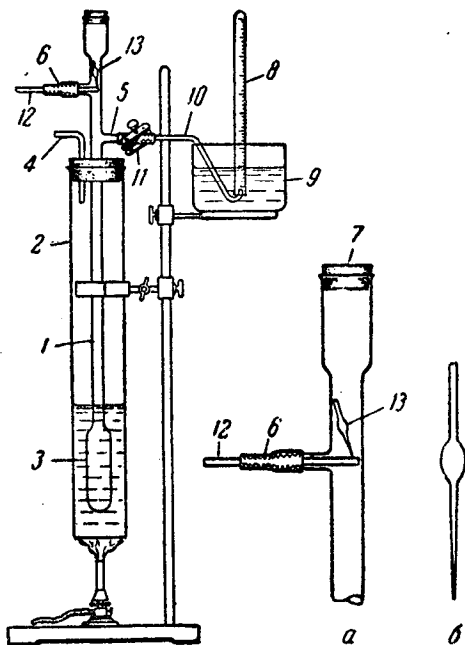


圖 1 測定分子量的儀器裝置圖：

1—玻璃容器；2—玻璃或金屬圓筒；3—玻璃容器的寬廣部份；4—加熱液體的蒸汽出口管；5—玻璃容器的支管；6—爲玻璃小泡掉下用的控制物；7—橡皮塞；8—量氣管；9—結晶皿；10—導氣管；11—螺旋夾；12—細玻璃棒；13—玻璃小泡。

的一端正在管口的一邊(向塞子)。然後漸漸豎起容器 1。玻璃小泡爲控制物 6 的細玻璃棒 12 所擋住。頂口 7 用橡皮塞蓋緊。檢驗儀器的密閉性,在打開螺旋夾 11 時,觀察連接支管 5 與導氣管 10 的橡皮管是否經導氣管 10 吸入空氣。

將容器 1 固定在圓筒形容器 2 內,離底約 3—4 厘米高,如圖 1 所示。

導氣管 10 的端口不放在量氣管 8 的口下,而浸在結晶皿 9 內。隨着加熱的程度容器 1 內的空氣即被膨脹並成氣泡狀經管 10 而被排出。

圓筒形容器 2 裏的液體必須強烈地沸騰 15—20 分鐘。在空氣泡停止從導氣管 10 放出後,溫度可視爲穩定。然後旋緊螺旋夾 11 並放導氣管管端入充滿着水的量氣管 8 內。將包住細玻璃棒 12 的橡皮管稍會拉長些,使得玻璃小泡落到容器 1 的底上而被打破。如果當玻璃小泡落下而未被打破時,那末我們將它從儀器內取出,在它上端放一枚或兩枚小鉛環,重做實驗。封閉在玻璃小泡裏面的物質轉變爲蒸汽,排除容器 1 內空氣的體積等於所生成蒸汽自己的體積。

爲了可以計數分離出的氣泡,在玻璃小泡落下後,漸漸地旋開夾子 11。當空氣泡從導氣管 10 的端口脫離太快時,這部份氣泡就不能進入管 8 中。

測定空氣的溫度 t , 大氣壓力 P , 結晶皿 9 內和量氣管 8 內的水面差數 h 。空氣的溫度可用置於量氣管附近的普通溫度計測準至 0.5° 。

大氣壓力可從實驗室內的氣壓表測定之。

結晶皿 9 內和量氣管 8 內水面的差數可用毫米尺測定之。

實驗完畢後將所有儀器拆散並烘乾所有管子。

計 算

爲了分子量的計算,我們利用公式(2)

$$M = \frac{gRT}{PV}。$$

V , g 和 T 的數值可從實驗裏直接測定得到。

因為體積 V 用立方厘米表示而壓力 P 用毫米汞柱表示, 所以氣體常數的數值在現在情形裏應用相同的單位表示, 即:

$$R = \frac{760 \times 22415}{273.16} = 62364 \frac{\text{毫米汞柱} \cdot \text{毫升}}{\text{度} \cdot \text{克分子}}。$$

爲了要知道量氣管裏空氣的壓力 P , 我們必須知道大氣壓力 b , 在實驗溫度時水蒸汽的壓力 l 和留在量氣管裏的水柱高度 h 。 b 的數值可以從直接觀察氣壓表的示度而求得; l 的數值可從附錄內表 1 查得; 水柱的壓力 h 換算爲毫米汞柱, 可將觀察到的水平面差 h 除以汞的比重, 即 13.6。

$$\text{這樣} \quad P = b - l - \frac{h}{13.6}。$$

公式(2)裏的絕對溫度的數值用它的相當數值 $273.16 + t$ 代替。

$$\text{由此} \quad M = \frac{g \times 62364(273.16 + t)}{\left(b - l - \frac{h}{13.6}\right)V}。$$

計算分子量的數值要準確到小數點後第一位; 第二位在適當進位後捨去。

觀察到的和計算得的結果的記錄格式

玻璃小泡和物質的重量, g_2	克
空玻璃小泡的重量, g_1	克
所研究物質的重量, $g = g_2 - g_1$	克
空氣溫度, t	°C
大氣壓力, b	毫米汞柱
水平面之差, h	毫米汞柱

被排除的空氣的體積, V 立方厘米
 在實驗溫度時的水蒸汽壓力, l 毫米汞柱
 量氣管內空氣所處的壓力, $P = b - l - \frac{h}{13.6}$ 毫米汞柱
 所得到的分子量, M

實驗報告

1. 畫出儀器裝置圖。
2. 按照所示的格式寫下實驗的結果。

問題

1. 為什麼對某些物質來說, 用測定它們在氣態時的體積法所測得的分子量與它們的真正分子量之間有遠超實驗誤差的差別?
2. 為什麼容器 1 的下端具有寬廣部份 3, 而有支管 5 的上部卻被製成狹長形?
3. 能否藉助於上述裝置來測定物質蒸汽的離解度?
4. 如何計算普用氣體常數 R 的數值, 如果所測得的壓力用毫米汞柱表示, 而體積 V 用立方厘米表示?

文獻

А. И. Бродский, 物理化學, 第 1 卷, 第 III 章, § 91, 92, 1948。

2. 由溶液的凍結溫度來測定 溶質的分子量和電離度 (凍點降低測定)

分子量的測定

溶液的凍結溫度比純溶劑的凍結溫度較低。此現象是被偉大的俄羅斯學者 M. B. 羅蒙諾索夫所發現的，在 1767 年他寫過：“嚴寒不能方便地使鹽滷成冰，如克服淡水似的”。

溶液的凍結溫度決定於它的濃度和溶劑的性質，且隨溶液的濃度成直線比例下降。

對非電解質的稀溶液說，此關係可用方程式表示之

$$T_0 - T_1 = \Delta T = E \cdot C, \quad (1)$$

式中 T_0 —溶劑的凍結溫度；

T_1 —溶液的凍結溫度；

ΔT —溶劑凍結溫度的降低；

E —比例係數；

C —溶液的濃度(用克分子/1000 克溶劑表示)。

當濃度 C 等於 1 克分子/1000 克溶劑時，比例係數在數值上等於 ΔT 。此時 E 稱為克分子凍點降低或溶劑的凍點降低常數。

溶劑的克分子凍點降低僅決定於它的化學性質而與溶質的性質無關。

每種溶劑有它特有的克分子凍點降低或凍點降低常數的數值。

凍點降低常數

苯·····	5.1°
水·····	1.86°
萘·····	3.1°
硝基苯·····	7.1°

我們不能混淆名詞：克分子凍點降低和與溶劑的凍結溫度作比較而觀察到的溶液的凍點降低。

在根據溶液的凍結溫度的數值來計算溶質的分子量時，溶液的濃度是對 1000 克溶劑而言。

如果 g 克物質被溶解在 G 克溶劑裏，則

$$C = \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{G}, \quad (2)$$

式中 $\frac{g}{M}$ — 溶質的克分子數。

將 C 的式子代入公式(1)中，可得

$$\Delta T = T_0 - T_1 = E \cdot \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{G},$$

由此

$$M = \frac{E \cdot g \cdot 1000}{G(T_0 - T_1)}. \quad (3)$$

g 和 G 是從稱重所得到的重量， E 和 T_0 對一定溶劑說是一常數。因之實驗就變成了對 ΔT 的測定，即觀察由 G 克溶劑和 g 克溶質所組成的溶液的凍點。

凍點降低測定法僅適用於濃度小的溶液，由於所得的 ΔT 的數值很小，溫度讀數中的誤差按絕對值是不大，但相對百分率是很大。因此在做這個實驗時必須利用一種溫度計使溫度可準確至 0.002° 。

實 驗 目 的

1. 熟悉用凍點降低法測定溶質的分子量。

2. 電解質溶液的電離度的測定。

實驗儀器和藥品

為凍點降低測定法所用的儀器。

包括：白克曼溫度計；刻度從 -10° 到 $+100^{\circ}\text{C}$ 的有 $\frac{1^{\circ}}{10}$ 分格的溫度計；放大鏡。

冰和食鹽作為冷凍劑；5% 的氯化鉀溶液。

儀器的描述

儀器的主要部份是附有支管 7 的管 6 (圖 2, a)。管 6 的上口用塞子 9 蓋緊，通過塞子插入白克曼溫度計 10 和細攪拌棒 11；攪拌棒的一端彎成環形，鬆鬆地套住溫度計的下部。管 6 和插在它裏面的溫度計及攪拌棒通過塞子 5 插入作為空氣套的大管 4 (圖 2, b) 內。整套儀器通過缸蓋 2 的孔浸入厚玻璃缸 1 內，缸內盛滿着實驗所需的冷凍劑(水和碎冰)。粗攪拌棒 3 用來攪拌冷凍劑。

溫度計的安置 在凍點降低測定實驗裏，不需要測定溶劑和溶液的真正凍結溫度，而僅需要用大的準確度來測定這兩溫度之間的差數。為此我們利用“微分”溫度計。在實驗作業裏，通常應用長約 50 厘米的溫度計，其中約 3 厘米長在水銀儲蓄泡上，約 12 厘米長在到刻度起點的毛細管上，約 24 厘米長在溫度格度上及約 10 厘

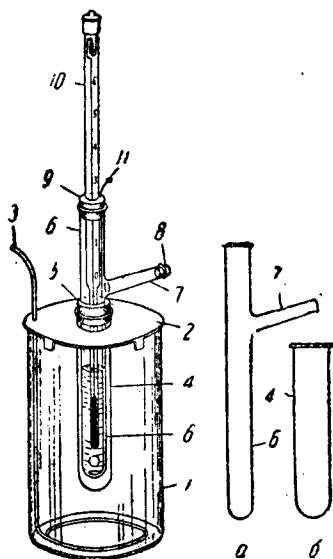


圖 2 測定分子量的儀器裝置圖：

1—厚玻璃缸；2—缸蓋；3—攪拌棒；4—“空氣套”；5—塞子；6—玻璃管；7—支管；8, 9—塞子；10—白克曼溫度計；11—攪拌棒。

米長在溫度計的頂上部份。所有格度通常僅分為有 0.01° 分格的5度。

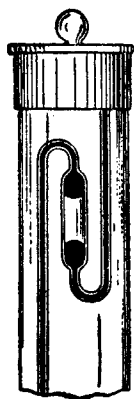


圖 3
溫度計的上部。

通過放大鏡觀察這些格度所作的溫度讀數其準確度約可到 0.002° 。溫度計的構造特點是它的頂上部份的毛細管彎曲並轉變為部份地盛以水銀的擴張管(圖3)。

在凍點降低測定的實驗裏,必須使毛細管裏水銀柱的彎月面在開始時位於指示溶劑凍結溫度的格度的上部任何分格上。用下法進行水銀柱所需高度的安置。倒置溫度計使頂端向下並用輕敲使儲藏在擴張管裏的水銀在管的上部混合,然後小心地將溫度計顛倒至其原來位置,並用手或浸入熱水內將溫度計下部的水銀儲蓄泡加熱,使毛細管裏的水銀與擴張管裏的水銀滴相連。此後慢慢將溫度計冷卻使高於溶劑的凍結溫度 $2-3^{\circ}$ 度,它是被浸在適當溫度的液體中並用普通溫計注視其溫度。當需要的溫度已被安置好了時,在溫度計上部的毛細管轉入擴張管處用銳利的振動使不必要的水銀從毛細管中的水銀柱上去掉。

此後將溫度計放入裝有正在凍結的溶劑的燒杯中,並檢驗毛細管內水銀彎月面的位置;如果需要,再將上述操作重做,直得到毛細管裏所需要的水銀柱的高度。

實驗 在厚玻璃缸1內差不多裝滿冷凍劑(水和冰)。將空管6稱準至 0.01 克;它的重量用 g_1 表示。將適當量的苯注入管內,可使溫度計的水銀泡全部浸入液體中。然後稱裝有苯的管6;它的重量以 g_2 表示,則 $g_2 - g_1 = G$ (所稱苯的重量)。用塞子9將溫度計固定在管6內;取下缸蓋2和空氣套4,將裝有苯的管6浸入水和冰內,並在攪拌中使之冷卻直至開始有晶體析出。

晶體開始析出時的溫度可視為純苯的“近似”凍結溫度 t_0 。將裝有苯的管從冷凍劑內取出,並用手將它加熱直至晶體完全熔化。再將裝

有苯的管浸入水和冰內，預先放上缸蓋 2，但不用空氣套 4，在攪拌中使之冷卻到溫度約為 $(t'_0 + 2^\circ)$ 時。停止攪拌，使安靜地冷卻到溫度約為 $(t'_0 + 0.3^\circ)$ 。迅速放上空氣套 4，通過塞子 5 將管 6 固定在套內，且不用攪拌在套內使之冷卻，使液體過冷卻到溫度臨近 $(t'_0 - 0.5^\circ)$ 。將攪拌棒 11 上下抽動，引起過冷卻的苯凍結；在苯結晶時溫度迅速上升。藉助於放大鏡記下最高的溫度計的示度 t_0 ，準確至 0.002° ，它即是純苯的“真正”凍結溫度。將析出的晶體重新熔化，然後再測定 t_0 。這樣重覆地測定不少於三次，直至連續測定的溫度之間的相差不超過 0.006° 。從這些數值中取算術平均值得 t_0 的數值。

從指導實驗教師處取得所研究的物質來測定它的分子量。如果物質是液體，則指導教師告訴已知稱重的數值 g_s 。如果物質是固體，則要準確地稱其重量。將所稱的物質經支管 7 投入管 6 內，使之溶解在苯內。當所有加入物質溶解時，用塞子蓋緊支管 7 的口，用上述方法先測定溶液的“近似”凍結溫度，而後“真正”凍結溫度 t_1 。這樣得到溶劑的凍點降低

$$t_0 - t_1 = \Delta T。$$

按照公式(3)計算溶質的分子量。

在實驗時必須：

1. 注視着，使得溫度計不碰管 6 的壁及攪拌棒 11 不擦溫度計。
2. 注視着，使得苯的晶體完全被熔化；在相反的情形裏不使溶液的過冷卻失敗。
3. 注視着，使得實驗進行過程中，冷凍劑內有足量的冰；不忘記攪拌水和冰。
4. 每次過冷卻溶液近似地至十分之幾度(約 0.5°)。
5. 在記讀溫度計的示度時，繼續攪拌冷凍劑；此時不要過分用力攪拌(為什麼?)。

計 算

計算溶質的分子量準確至小數後第一位。結果在適當進位後用整數表示之。

觀察到的和計算得的結果的記錄格式

空管的重量, g_1 克
 管和所稱苯的重量, g_2 克
 苯的稱重, G 克
 所研究物質的稱重, g_3 克

所凍結的物質	凍 結 溫 度				
	“近似的”	“真正的”	“真正的”平均值	ΔT	M (按公式 3)
溶 劑	t'_0	$\left. \begin{array}{l} (1) t_0 \\ (2) t_0 \\ (3) t_0 \end{array} \right\}$	t_0	$t_0 - t_1$	
溶 液	t'_1	$\left. \begin{array}{l} (1) t_1 \\ (2) t_1 \\ (3) t_1 \end{array} \right\}$	t_1		

實驗報告是由按上面所示的格式直接寫下的觀察到的和計算得的結果所組成。

電離度的測定

如果溶質是電解質,則由於分子離解成離子,溶液中微粒的數目即增加。因此,公式(2)內的濃度 c 就加大,同樣的 ΔT 的數目也加大。這就影響用公式(3)所計算得的分子量。這樣就得結論,用公式(3)來計算真正分子量僅適用於分子在溶解時不離解成離子的物質,即非電解質。