

硅酸盐热化学

W·埃特尔 著

沈嘉祺 译

中国工业出版社

81.5
457
C.2

硅酸盐热化学

W·埃特尔著

沈嘉祺译

中国工业出版社

本书是硅酸盐热化学方面的专著。根据热力学定律，詳尽地闡述了硅酸盐热化学的特性；介绍了热化学中各个参数的測量和計算，以及測量热化学参数的不同量热計的结构、使用和校驗方法。

本书可供硅酸盐科学研究人員，以及高等院校硅酸盐专业的师生参考。

ВИЛЬГЕЛЬМ ЭЙТЕЛЬ
ТЕРМОХИМИЯ СИЛИКАТОВ

Государственное Издательство Литературы по
Строительным Материалам
Москва—1957

* * *

硅 酸 盐 热 化 学
沈 嘉 祺 译

*

建筑工程部編輯部編輯（北京西郊百万庄）

中国工业出版社出版（北京住棚閣路西10号）

（北京市书刊出版事业許可証出字第110号）

中国工业出版社第一印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本787×1092 $\frac{1}{32}$ ·印張4 $\frac{1}{4}$ ·字数89,000

1963年7月北京第一版·1963年7月北京第一次印刷

印数0001—1,370·定价（10-7）0.60元

*

統一书号：15165·2223（建工-315）

譯 者 的 話

本書根據蘇聯國家建築材料出版社1957年出版的“Термохимия Силикатов”一書譯出。而蘇聯版本是由 Ю.П.巴爾斯基 (Ю.П.Барский)、А.Ф.卡普斯欽斯基 (А.Ф.Капустинский) 和 А.А.邁耶爾 (А.А.Майер) 等從 W. 埃特爾 (Wilhelm Eitel) 所著的“Thermochemical Methods in Silicate Investigation”一書翻譯而成。

本書是一部硅酸鹽熱化學方面的專著。作者根據熱力學定律，詳盡地闡述了硅酸鹽的熱化學特性，介紹了反應熱、熱容的測量和計算方法，以及反應自由能、化學親合能等的計算方法，並且用相當的篇幅介紹了測量熱化學有關參數的不同量熱計的結構、使用和校驗方法。

譯文中對原書的附注作了刪節，刪去了有關原參考文獻方面的附注。讀者需要時，可查看俄譯本或原本。譯後，又參照原本進行了校核。限于能力，翻譯錯誤和文句晦澀，在所難免，謹希多方指正。

譯者

1962.12于上海

俄譯本校訂者序

硅酸盐化学在理論化学和工业化学学科中占有重大的地位。它在研究地质旋回、地球化学矿物学、岩相学等学科里的作用相当重要。奠定硅酸盐化学理化基础的要首推热方法。虽然在近年来发表的一些著述中，例如在А. И. 阿弗古斯契尼克教授（А. И. Августинник）的优秀著作“硅酸盐物理化学”（Физическая Химия Силикатов）一书中，对于这些方法已予足够的重視，但是直到現在，仍然不能认为这些著述是这方面的专著。

这里向讀者介紹的是著名教授埃特尔的一部专著，它是世界上第一部硅酸盐热化学专著。关于这门学科的前提、任务和范围，在作者序言里已有闡述，不再贅述。如同一切初次試驗一样，这一本专著也有它的缺点，主要的是严謹性不够，以及某些热力学概念尚欠明确。此外，作者虽然注意了当代的苏联文献，然而对于有关此书内容的若干著述，看来，作者是不了解的。

在校訂过程中，我們作了略微的修改和增添，但是沒有破坏原著叙述的特色和严密性。

第12~49节和第99~139节由 Ю. П. 巴爾斯基翻譯，第1~11节和第169~176节由我譯出，其余章节由 А. А. 迈耶尔翻譯。

苏联科学院
通訊院士 А. Ф. 卡普斯欽斯基

原 序

作者在导师博凱 (H. E. Boeke) 的誘導下，对矿物学范畴中的热化学研究发生了濃厚兴趣。博凱在其著作“岩相学物理化学基础” (Fundamentals of Physical-Chemical Petrography) (柏林，1915年) 一书中，专章叙述了矿物的热特性，对作者很有启发。

博凱是确认現代热力学，特别是热力学第三定律 (在欧洲常称为能斯脫定律) 在研究岩石学和成矿学中具有重要意义的最早的岩石学家之一。1923年，作者制訂了在地球化学领域中系統地应用热力学原理的計劃，并从1926年起，在德皇威廉硅酸盐研究所 (The Kaiser Wilhelm Institute for Silicate Research) 工作时开始执行。

1925年在华盛顿，由于与怀脫 (Walter P. White) 的接触，以及参考了他的名著“現代量热計” (The Modern Calorimeter, 1928) 一书，从而解决了在硅酸盐热化学研究中所碰到的許多困难，促使本工作的順利完成。

书中对硅酸盐研究方法的討論，不限于怀脫专著中的范围，因为考虑到現代的晶体結構概念，以及能量和結構間的联系，对于理論矿物学和岩石学具有特殊的意义。作者与許多热化学研究者同感，认为可以把热力学方法应用到陶瓷生产中去。

許多特殊的方法，在欧洲的實驗室中首次进行了詳細的研究，且在本书中，把这些方法与美国学者，特别是凱来 (Kelley) 博士和怀脫博士的方法相結合起来。

实验工作是由作者的朋友和同事：紐曼 (F. Neumann)、

华格納 (H. Wagner)、霍蔡范尔 (L. Holzapfel)、里希脱 (H. Richter) 和楊家智等博士在1926~1945年間进行的。

为了本书的出版，霍蔡范尔博士用他不懈的努力和淵博的知識对許多实验方法进行了細致研究。在德皇威廉研究所中，我們得到了許多宝贵的建議，彼此交換意見，并且采用了德国热化学学者洛脱 (W. A. Roth) 博士的經驗。

可惜，研究所的工作于1945年中断，多年的研究仪器和試驗結果都已丢失，但并没有影响作者繼續进行这方面研究工作的信心。本书参照美国出版的热力学方面著作，特别是凱来博士的著作写成。

W. 埃特尔

1951年5月于諾里斯、田納西

目 录

譯者的話

俄譯本校訂者序

原 序

引 言 (1)

第一章 生成热和反应热 (2)

第二章 測量反应热的量热計 (6)

一、量热弹法 (6)

二、測量溶解热的量热計 (8)

三、測量高溫溶解热的量热計 (17)

四、測量熔化热、結晶热和轉变热的直接方法，
 高溫量热計 (20)

五、热分析 (24)

六、微小热效应的直接測量 (27)

七、根据二元状态图計算熔化热和結晶热 (31)

八、由晶格能計算生成热 (34)

第三章 化学亲合能及热化学計算 (42)

一、热容是溫度的函数 (42)

二、基尔霍夫方程式 (50)

三、轉变热的直接測量，亚稳相 (53)

四、自由能变化的計算 (55)

第四章 測量反应自由能的实验方法 (62)

一、測量低溫热容的量热計 (62)

二、測量高溫平均热容的量热計 (67)

三、測量高溫真热容的量热計 (75)

四、紐曼—卡普定律 (80)

第五章	自由能变化和化学亲和能的计算实例	(84)
第六章	低温下的反常现象, 熵的统计概念	(106)
附录 I	量热计热值和溶解热的计算	(111)
附录 II	数据	(120)
附表 1	生成热	(120)
附表 2	状态变化的数据	(122)
附表 3	热容方程式	(123)
附表 4	熵值	(126)

引 言

1. 硅酸盐进行各种化学反应时所产生的热量，显示出它们的热化学特性，这种特性具有重要的意义。现代量子理论和能斯特（W. Nernst）热定律，为研究硅酸盐系统中各种反应开辟了新的途径。通过许多物理性质的研究，可以大大地促进一些重要问题的解决。例如，通过自由能变化的计算，可以确定某些重要硅酸盐的生成热和反应热。

本书所研究的硅酸盐系统的化学平衡只限于一般在恒压下的硅酸盐凝聚系统。

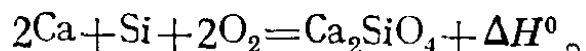
第一章 生成热和反应热

2. 在恒压下进行的每一种反应，其热变化是终态热函 H_2 与初态热函 H_1 的差，即 $\Delta H^0 = H_2 - H_1$ 。根据来维士 (G. N. Lewis) 和雷达尔 (M. Randall) 的一般规定，凡吸热反应，热函变化 ΔH^0 为正；放热反应， ΔH^0 为负。

3. 由元素形成二氧化硅的反应生成热，是硅酸盐热化学中最基本的一种反应热。在这里可根据燃烧反应的热效应来测定热函。元素硅（在室温下为晶态）和氧（气态）进行反应时，发生强烈的热效应（在这种情况下，可用量热计测量燃烧热，见 § 12）。燃烧最终产物是一种玻璃态的二氧化硅（在室温下成固态）。用下式表示：

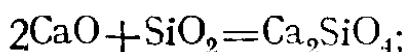
$\text{Si}_{\text{晶}} + \text{O}_{2\text{气}} = \text{SiO}_{2\text{玻}}; \Delta H^0 = -201,000 \text{卡/克分子}$ 。在硅酸盐热化学中采用了相似的基本反应，测量了若干主要氧化物的生成热，其结果载于某些专门手册中。

4. 由于硅酸盐基本上都是凝聚系统，不含气相，所以外压对容积的影响极小，可以忽略。这样，我们可以将生成较复杂的硅酸盐的反应方程式，用相似于燃烧过程的反应式来表示（见 § 3）。例如，生成硅酸钙 Ca_2SiO_4 时，可用下式表示：



5. 因而，当硅和金属钙的混合物在氧气中燃烧时，可直接测得其未知的热效应。实际上，这种方法早在十年前就被采用了（见 § 12）。但是，这种实验在操作上很困难，同时

也不知道最終产物的均匀程度，所以得到的結果不够可靠，因此最好还是用一些間接方法，如用盖斯(Hess)定律(1840)——在某反应中，放出的或吸收的热量保持一个常数，与反应所进行的途徑无关——来測定热效应。在这种情况下，只要确定原始物质的初态和产物的終态，例如，正硅酸鈣的生成热 ΔH° 可从下列的反应求得：



二种不同的反应給出相同的生成热。

为了測定反应热效应，还必须知道所生成的硅酸盐的状态（无定形态还是晶态）。当产物有同质多晶时，应该知道属于何种变体。除此以外，应当精确地測量溫度，因为生成热是溫度的函数。

6. 利用生成热来計算反应热极为重要，倘若参加反应的各物质的生成热都已知，則所得的反应热可根据下述原則进行計算：首先，我們假設方程式左边的各物质分解为相应的元素，而后，把这些元素再化合成方程式右边的产物，于是，反应热就等于产物生成热的总和减去原始物质生成热的总和。当然，这种計算只能得到室溫下的反应热。此外应该估計到，这种計算的精确度不高，因为个别地測量生成热时的誤差，会影响最后的結果。米維斯和雷达尔曾指出，积累在最后結果中的誤差，通常沒有一定的范围，难于用一定的百分数来表示。

7. 在室溫下，硅酸盐的反应速度大都很小，因此不能采用直接量热計測量法。

8. 所以研究了更适合于硅酸盐系統的間接方法。

間接地測量溶解热的最精确的方法，首先由泰曼(G.

Tammann) 創立, 这种方法可作为应用盖斯定律的一个典型例子。这种方法的实质为, 反应的原始物质和最終产物都溶解在相应的溶剂中(一般溶于酸中)。采用这种方法时, 应该考虑到 SiO_2 和硅酸盐的溶解热与溶剂濃度間的关系。从原始物质和最終产物的溶解热的差, 可以求得在不同量热計溫度下的反应热(見 § 26)。溶解热的計算很簡便:

$$\Delta H^0 = \Delta t(gS + W),$$

式中 Δt ——反应时溫度的上升值;

g ——溶剂(即氢氟酸)的重量;

S ——溶剂的热容;

W ——“水当量数”(量热計常数), 由分別測量而得。其中包括仪器的各种常数和其他一些影响因素, 如混和等。

9. 自从泰曼第一个开始試驗以后, 已对一些主要硅酸盐系統进行了一系列有效的量热計測量。

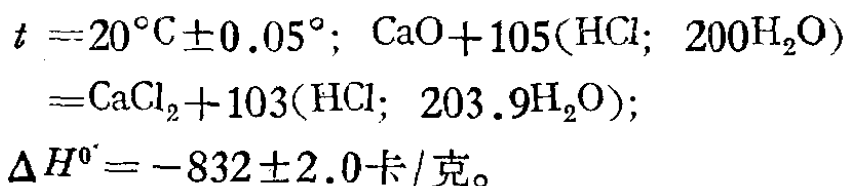
溶解热測量法容易解决一些專門而特殊的热化学問題。

例如: 水化热、熔化热、結晶(反玻璃化)热和多晶轉变热的測定。这种方法同样可用来測定水泥混合物的水化热, 这就具有更重要的实际意义了。这种方法的測量原理也甚为簡單: 在同一个專門的量热計中, 把无水物质和水化物质溶于一种酸溶液中, 其溶解热效应可根据第6节中的規則进行計算。

10. 当測定某种物质的熔化热、反玻璃化热和多晶轉变热时, 应当把同一物质的結晶相和玻璃相溶解在同一种溶剂中。在硅酸盐热化学中广泛地应用着溶解热測量法, 但其困难就在于, 大多数硅酸盐, 尽管把它們研磨成极細的微粒, 但在室溫下, 它們在酸中的溶解速度仍很慢。所以在一般情

況下，都采用特殊的能够在不同溫度下进行溶解的量热計。在进行溶解試驗时，常常会碰到胶态或粘液状硅的水化物，后者是由被研究的硅酸盐溶解于盐酸中形成的。此时，应加入不同濃度的氫氟酸，使它溶解。以后将会更詳細地討論这个問題。在这里必須着重指出：在不同組成、不同濃度和不同溫度的酸中所生成的溶解热，不可以进行比較。

11. 因此，在有关溶解热的各个热化学方程式中，极正确地表明原始条件和最終条件，就显得非常重要了。下面引用里希脫所采用的純氧化鈣溶解热的热化学条件，作为一个簡單的例子。



里希脫所得到的結果，可与托尔范逊(T. Thorvaldson)、勃朗(W. H. Brown)和皮克(C. R. Peaker)的結果进行比較。在上列的簡單例子中，里希脫引用了化学計算方程式的数据，該方程式表明氯化鈣和盐酸的稀釋热是溶液中水含量的函数。在其他許多相似的情况中，不能不得出更为复杂的計算公式。

第二章 測量反應熱的量熱計

一、量熱彈法

12. 量熱彈法是一種經典方法，適用於直接測量由元素合成化合物的生成熱。

里查德里 (H. Le Chatelier)、切諾伯夫 (D. Chernobaev) 和伏洛丁 (S. Vologdin) 最先採用了這種方法，最近洛脫也採用了這種方法。

測量生成熱可採用別脫洛 (M. Berthelot) 量熱彈 (圖 1)。在硅或其他氧化物組分的混合物中，加入一定量的碳粉，以促進它們開始反應。試樣在高压氧氣中受熱時，碳粉和硅開始燃燒，接着混合氧化物即開始反應，放出的熱量可根據量熱計中液體溫度的上升值來計算⁽¹⁾。從純碳的燃燒熱和它與混合氧化物的燃燒熱的差，可求得混合硅酸鹽的反應熱。

因為大多數氧化物（特別是鹼金屬和鹼土金屬氧化物）不夠穩定，不能以游離狀態引入，所以最好採用相應的碳酸鹽。在計算時，可採用它們從氧化物和二氧化碳合成時的已知生成熱。可惜，由於引用了間接反應，誤差的來源增多了，這樣會導致最終的結果不夠正確（見 § 6）。因此上面所提到的許多有關的測量，特別是里查德里、切諾伯夫和伏

(1) 在量熱彈中，反應是在恆容下進行的，因此必須把所得的結果換算成恆壓下（1 大氣壓）的生成熱。方法如下：當生成或消失一克分子氣相時，只要在結果中加上或減去 $RT = 576$ 卡的數值即可。

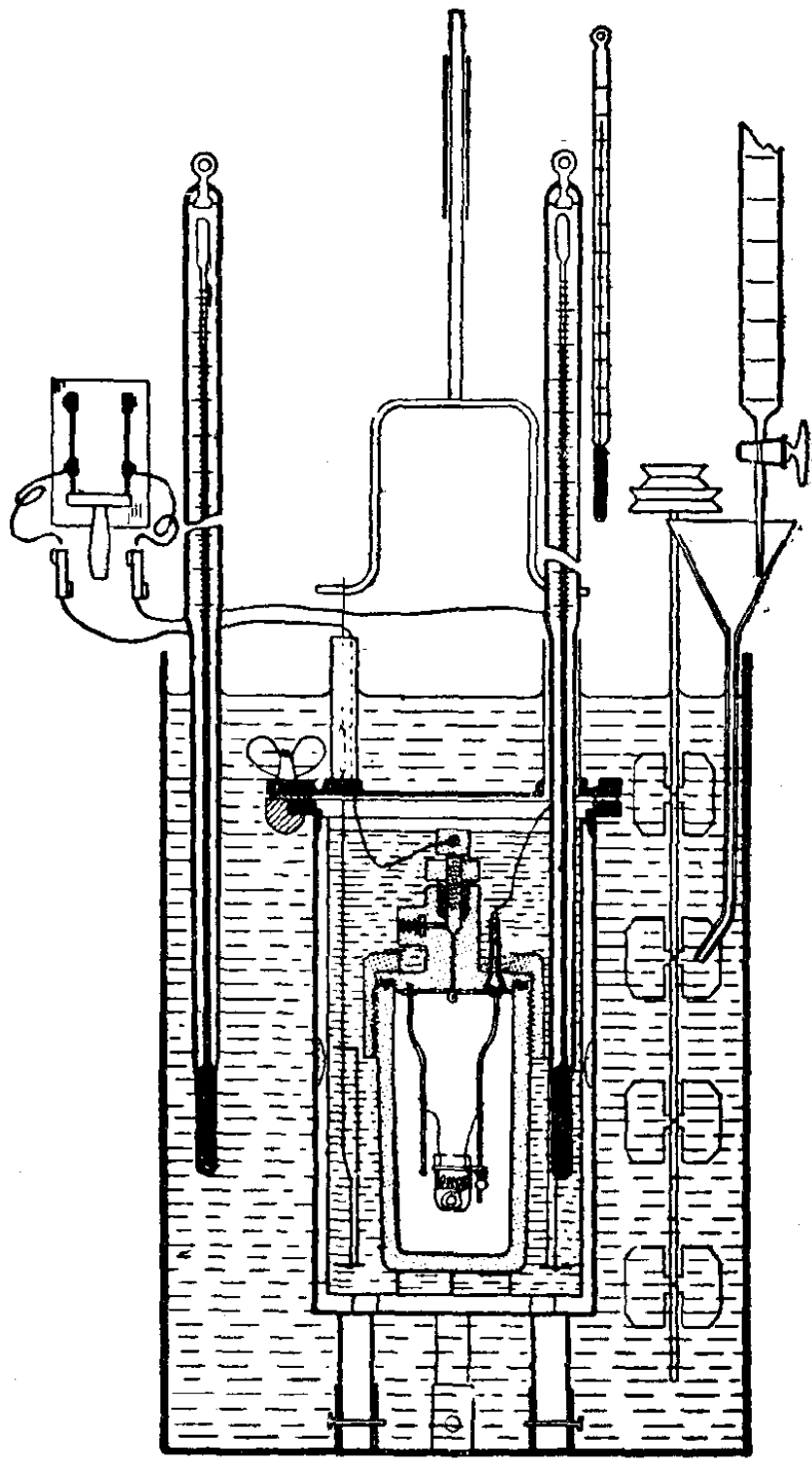


图 1 量热弹和絕热式量热計〔里查茨
(T. W. Richards) 1907〕

图中指出：（内含一鉑坩堝的量热彈）攪拌器、电气連接和溫度計。
在玻璃漏斗上的滴定管，专门用来添加酸，以稀釋水外夹套中的碱溶液，其目的在于控制和补偿輻射热和傳导热的損失，以建立一个絕热条件

洛丁所进行的测量，对其准确度，甚至对生成热和反应热的符号也不能不引起怀疑。

13. 量热弹法还有其他一些主要缺点，如难于控制最终产物的均匀性和反应的完成程度等。由于反应过程不完全、或者由于试样雾化在弹壁上，以及二氧化碳没有完全从碳酸盐分解出来等，致使二氧化硅和碱性氧化物可能有一部分未发生反应。这样就使一些复杂的铝硅酸盐、高岭土等的生成热或反应热，用量热弹法往往不能测得很准确。

此外，由于最终产物雾化在量热弹的内壁上，所以往往不能对其进行显微镜研究。为了不致使碳粉在压缩氧气中因突猛燃烧而发生爆炸现象，霍夫曼 (H.O. Hoffman) 和范恩 (C.J. Wen) 建议用电流来加热混合氧化物，这样才能够把反应强度和延续时间精确地测量出来。

二 测量溶解热的量热计

14. 姆連脫 (O. Mulert) 法与第一个原始的泰曼法相比，前者大大地前进了一步。姆連脫强调指出保持溶剂(氢氟酸)浓度恒定的重要性。他测定了浓度为20%的酸的热容 (§ 8 方程式中的 S)。温度用刻度为 0.01°C 的拜克曼 (Beckmann) 温度计来测量。温度计的下端紧包着一层由铂片做成的外壳，并且为了使温度均匀，外壳与温度计球间的间隙中，填以水银，这样可以不必要进行特殊的温度校正。溶解用的量热计盛器用铂做成。将被研究的试样装在薄纸袋中，投进量热计，在强烈的搅拌下使它溶于酸中（纸袋与酸不发生热效应）。

15. 维蔡尔 (R. Wietzel) 装置了另一种量热计，用来研究二氧化硅系统。