

高等学校教学用书



物理化学和胶体化学实验

斯·阿·巴列金著

人民教育出版社

137

高等学校教学用书



物理化学和胶体化学实验

斯·阿·巴列金著
姚允斌译

人民教育出版社

本书原系根据苏联国立化学科技书籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的巴列金 (С. А. Балекин) 著“物理化学和胶体化学实验” (Руководство к практическим занятиям по физической и коллоидной химии) 1950 年版译出, 现在根据 1956 年第二版修订。原书经苏联高等教育部审定为高等学校非化学系、师范学院用教学参考书, 并经苏联化学工业部教育司审定为化学工业学校用教学参考书。

全书包含物理化学和胶体化学的实验作业共 28 个。

物理化学和胶体化学实验

斯·阿·巴列金著

姚允斌译

人民教育出版社出版 高等学校教材编辑部
北京宣武门内承恩寺 7 号
(北京市书刊出版业营业许可出字第 2 号)

上海市印刷四厂印刷
新华书店上海发行所发行
各地新华书店经售

统一书号 13010·783 开本 850×1168 1/32 印张 8
字数 204,000 印数 3,001—12,000 定价 (4) ¥ 0.80
1953 年 11 月商务初版 (共印 9,500 册)

1960 年 5 月新 1 版 (修订本) 1960 年 6 月上海第 2 次印刷

序

实验课是教学和教育过程中的最重要环节之一。在这些课中,学生们可获得实验工作的技能,习惯于从所观察到的规律中独立地做出结论。

物理化学和胶体化学实验,必须根据高等学校和专科学校的专业要求而进行选择,因为在一种情况里,必须对胶体化学的某些章节加以注意(例如,在医学院和食品工业学院中),而在另一种情况里,则必须对电化学等加以注意。因此编入本书中的实验比60—70小时实验课程所需要的稍为多些。这就使教师们有可能根据实验室的设备情况和教学大纲的要求来选择实验。

每一实验在叙述之前有简短的理论前言。但是这些理论材料应当在开始实验前复习问题时和在写实验报告时才利用。而准备实验课则应当根据物理化学和胶体化学教科书。在叙述实验之后,列有指出章节的参考文献。

参考书完全可以互相代替,可以根据教师和学生的意见来选择。

本书中所列的所有实验,都经作者在实验室中试验过。

作者将对在自己的实验中使用本书的教师们指出本书中可能有的错误和它的缺点十分感谢。

作者对 И. И. 普季洛娃教授准备“乳状液和泡沫”实验题材、А. И. 费尔科助教参加编写“电位滴定和电导滴定”实验,以及 О. И. 郭拉尼茨科夫助教检查了“热分析”和“盐类溶解热的测定”实验,表示感谢。

作者

目 录

序	vii
实验 1 物质分子量的测定 (用测量该物质在气态时的体积法)	1
实验 2 根据溶液的冰点来测定溶质的分子量和电离度 (冰点降低测定)	7
A. 分子量的测定	7
B. 电离度的测定	13
实验 3 气体压力的热系数的测定	16
实验 4 溶质在两种不相混溶的溶剂间的分布	19
实验 5 盐类的溶解热的测定	24
实验 6 中和热的测定	30
1. 醋酸的电离热的测定	31
2. 中和热和所用酸量的测定	33
实验 7 萘-酚体系的热分析	36
实验 8 电解质溶液的电导率的测量	41
实验 9 电动势的测量	52
1. 铜-锌原电池电动势的测量	65
2. 单极电位的测量	66
实验 10 氢离子浓度的测量	69
A. 测定 pH 的量电法	70
B. 用指示剂测量 pH 值	76
实验 11 电位滴定	83
实验 12 电导滴定	88
实验 13 电解质溶液的分解电压的测定	93

03710

实验 14 缓冲溶液的制备	101
1. 缓冲混合物的制备	103
2. 缓冲混合物的稀释	104
3. 酸和碱的作用	104
4. 缓冲容量	104
实验 15 表面张力	106
A. 用滴重法测量表面张力	108
B. 按照液体在毛细管中上升的高度来测量表面张力	110
B. 测定液体表面张力的数值和温度的关系	114
实验 16 吸附作用	117
A. 测量醋酸在骨炭表面上的吸附	119
B. 按照润湿热测定炭的活性	121
B. 一种物质从吸附剂表面排除另一种物质	126
实验 17 乙酸乙酯的皂化反应的活化能和速度常数的测定	130
实验 18 在催化剂存在下化学反应速度的变化	141
A. 铜离子和铁离子对氢碘酸被过硫酸铵氧化的速度的催化影响	141
B. 从反应开始到溶液呈现颜色所经时间的测量	144
实验 19 金属的腐蚀和保护	147
A. 保护氧化膜及其试验	150
1. 氧化膜的腐蚀稳固性的试验	151
2. 金属的钝化	151
3. 氧化处理	152
4. 铝的化学氧化处理	152
5. 磷酸盐处理	153
6. 镀锌铁和镀锡铁的腐蚀	154
B. 防止金属腐蚀的电化学保护(保护者的保护法)	155
B. 铁合金在硫酸溶液中的腐蚀速度(取决于其中掺杂物质量的 关系)的测定	158
Г. 金属腐蚀的阻化剂	162
1. 酸腐蚀阻化剂的保护性质	164
2. 确定阻化剂混合物(属于不同类化合物)的保护作用 的非加和性	166
3. 阻化剂和激发剂对氢在金属中扩散速度的影响	167
4. 气氛腐蚀(атмосферная коррозия)阻化剂	170

实验 20 显微物体的照相	174
实验 21 胶体溶液	178
A. 凝結法	183
1. 硫磺和松香的水溶胶的制备	183
2. 用水解制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶	183
3. 碘化银溶胶的制备(复置换反应)	184
4. 金和银的水溶胶的制备(还原反应)	185
5. 用氧化法制备硫磺水溶胶	186
B. 分散法	187
1. 用硷或酸的胶溶法制备錫酸和氢氧化鋁的溶胶	187
2. 乳状液的制备(苯在水中和向日葵油在水中)	189
实验 22 凝結作用	191
1. 在电解质的作用下硫化砷溶胶(带负电荷的)和氢氧化鉄溶胶(带正电荷的)发生的凝結作用	194
2. 两种胶体的相互凝結作用	195
3. 在等电点时动物胶被酒精去水的凝結作用	197
4. 憎水溶胶被电解质凝結时动物胶的保护作用	199
5. 亲水溶胶的凝結作用	201
6. 用电解质混合物的凝結作用	202
实验 23 溶胶的提純	206
实验 24 胶态体系的电性质。电泳	209
1. 电泳的观察	209
2. 借助于电泳探針測定电荷的符号	210
3. 氢氧化鉄溶胶的电泳	211
4. 用毛细分析法測定胶粒的电荷符号	212
实验 25 粘度	215
实验 26 肿胀作用	221
1. 动物胶在水溶液中的肿胀作用	222
2. 动物胶的肿胀度与溶液 pH 的关系	224
3. 电解质对动物胶的肿胀度的影响	225
4. 橡胶絲在有机液体中肿胀时, 其长度随时间的增加的测量	226
实验 27 凝胶中的反应	228
实验 28 乳状液和泡沫	230
1. 乳状液的制备和轉換	237

2. 用溶剂更换法制备不同的油在水中的稀乳状液.....	238
3. 甲苯在水中的乳状液的制备(乳化剂是动物胶).....	238
4. 水在甲苯中的乳状液的制备(乳化剂是生橡胶).....	238
5. 形成乳状液的相的密度对乳状液稳定性的影响.....	239
6. 泡沫的制备及其基本特征的测定.....	239
7. 汞在氯化铁溶液中的乳状液的制备(用 Л. Н. 克連涅夫法).....	241
附录	243

实验 1 物质分子量的测定

(用测量该物质在气态时的体积法)

理想气体的状态由方程式

$$pV = nRT \quad (1)$$

确定。

式中 p —气体所处的压力,毫米汞柱;

V —气体所占的体积;

n —气体的克分子数;

R —通用气体常数;

T —绝对温度,°K。

此式中的数目 n 可用其等值

$$n = \frac{g}{M}$$

代替,这样,

$$pV = \frac{g}{M} RT \quad \text{和} \quad M = \frac{gRT}{pV}, \quad (2)$$

式中 g —气体的重量,克,

M —气体的分子量。

g 、 T 、 p 、 V 的数值可通过实验测定,因此,假如此物质在稍高于它的沸点下加热而并不分解时,可借公式(2)计算所研究物质在气态时的分子量。

实验方法的要点如下。将已经准确地称出重量的物质放在特

殊仪器(参看图 1)内,在高于该物质的沸点 20° 以上的温度下进行蒸发。所研究物质的蒸气把与之等体积的空气从仪器内排除到量气管内。因此,实验测定的不是所研究物质蒸气的体积,而是被所研究物质蒸气从仪器内排除出来与其相等的空气的体积。在室温和大气压力下测定空气的体积。

实验目的

1. 熟悉物质分子量的测定方法之一,这些物质在加热而转变为气态时并不分解。
2. 测定未知物质的分子量。

实验用物

用排除空气法测定分子量所用的仪器;支架;500 毫升的结晶皿;50 毫升的量气管;煤气灯;玻璃小泡;毫米尺。

仪器的描述

测定物质分子量所用的仪器如图 1 所示。它由置于较宽广的玻璃或金属圆筒状容器 2 内的玻璃容器 1 所组成。将容器 2 内注入液体,并将它加热到沸腾。用沸腾液体加热容器 1 的宽广部分 3,容器 1 的上部附有支管 5 为空气的出口,并附有控制物 6 以便投下玻璃小泡。使玻璃小泡掉下用的控制物 6 的装置如图 1, a 所示。容器 1 的顶口用橡皮塞 7 紧密地塞住。将导气管 10 的一端通入充满水的量气管 8 内,此量气管倒置于盛满水的结晶皿 9 中。

如果所研究物质的沸点不高于 80° , 则容器 2 内通常盛以水;若沸点高于 80° , 则用高沸点的物质,例如,苯胺(沸点 184°)、萘(沸点 218°)、硫(沸点 444.5°)。

将需要测定分子量的物质置于图 1, 6 所示的玻璃小泡内。

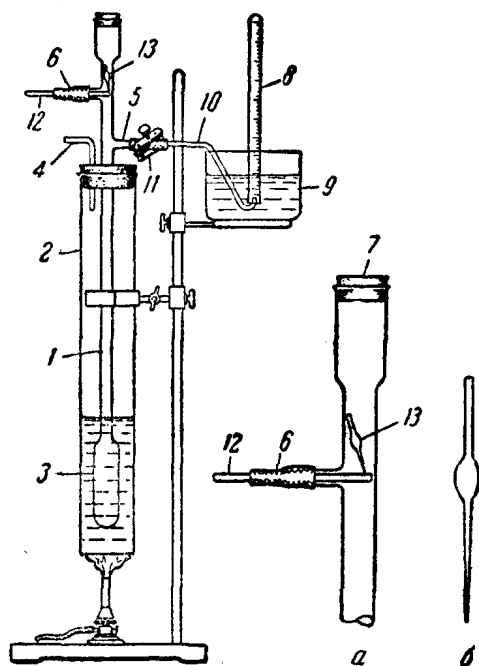


图1. 测定分子量的仪器:

1—玻璃容器; 2—玻璃或金属外圆筒; 3—玻璃容器的宽广部分; 4—被加热液体的蒸气的出口管; 5—玻璃容器的支管; 6—为小泡掉下用的控制物; 7—橡皮塞; 8—量气管; 9—结晶皿; 10—导气管; 11—螺旋夹; 12—细玻璃棒; 13—玻璃小泡。 a—玻璃容器的上部; b—玻璃小泡。

实验 在容器2内装入适量的水,使得容器1的较宽部分3全部浸入水中。点着煤气灯,并把它放在容器2的底下。

在量气管内装满水,用手指按住管口,将管倒置入盛有水的结晶皿9中。必须注意,不要让空气泡钻进管中。应当取室温的水来装满量气管。把装满水的量气管用支架上的夹子成垂直位置夹住,并使管口高于结晶皿的底3—4厘米。

把空玻璃小泡在分析天平上称准到小数点后第四位,然后装入所研究物质,并小心地把它封闭(不要损失小泡的玻璃),而后再

称。第二次和第一次称重之差就是所装物质的重量 g 。

把容器 1 放平,从它的上口放入封闭了的玻璃小泡,使小泡短的一端在管口的一边(向着塞子)。然后逐渐竖起容器 1。玻璃小泡为控制物 6 的细玻璃棒 12 所挡住。顶口用橡皮塞 7 盖紧。检验仪器的密闭性,为此,在打开螺旋夹 11 时,经导气管 10 吸入空气,并观察仪器是否经连接地方和塞子而通入空气。然后把容器 1 固定在圆筒状容器 2 内,离它的底约 3—4 厘米,如图 1 所示。

不把导气管 10 的端口放在量气管 8 的口下,而浸在结晶皿 9 中。容器 1 内的空气随加热而膨胀并成气泡状经管 10 排出。

容器 2 内的液体应该猛烈地沸腾 15—20 分钟。在空气泡停止从管 10 排出后,液体的温度可认为已稳定。然后旋紧螺旋夹 11,并把导气管的端口放在盛满水的量气管 8 的口下。把包住细玻璃棒 12 的橡皮管稍微拉长些,使得玻璃小泡落到容器 1 的底上而被打破。如果小泡没有被打破,则把它从仪器内取出,在它上面尖端放一或两枚小铅环,再重做实验。封闭在小泡里的物质转变为蒸气,它从容器 1 内排除出空气的体积等于它所生成蒸气的体积。

小泡投下后,逐渐打开夹子 11,并调节它使其停在这样的打开程度上,以便可以计数每个从仪器内逸入量气管中的空气泡。当空气泡从导气管 10 逸出得太快时,部分气泡可能不进入管 8 中。

测定空气温度 t 、大气压力 p 、结晶皿 9 和量气管 8 中的水面差 h 。空气温度用放在量气管 8 附近的普通温度计测准到 0.5° 。

根据放在实验室里的气压表测定大气压力。

用毫米尺测量结晶皿 9 和量气管 8 中的液面差。

实验完毕后拆散仪器,洗净并烘干所有管子。

計 算

用公式(2)计算分子量 M , 而 V 、 g 及 T 的数值可从直接测量

求得。

因为体积 V 用毫升表示, 而压力 p 用毫米汞柱表示, 所以气体常数的数值必须取同一单位, 即

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

为了求出量气管中空气所处的压力 p 的数值, 需要知道气压表的压力 b 、实验温度下水蒸气压力 l 和留在量气管中的水柱高 h 。 b 的数值可直接根据气压表指示数读得, l 的数值可从表 1(见附录)中找到, 把水柱压力换算成毫米汞柱, 为此把所观察到的水面差 h 用汞的比重 13.6 除。这样,

$$p = b - l - \frac{h}{13.6}。$$

公式(2)里的绝对温度 T 用它的等值 $273.16 + t$ 代替。

由此,

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

计算分子量的数值准确到小数点后第一位, 第二位在作了相应的进位后舍去。

观察到的结果的记录格式

盛有物质的玻璃小泡的重量 g_2 , 克.....
 空玻璃小泡的重量 g_1 , 克.....
 所研究物质的重量 $g = g_2 - g_1$, 克.....
 空气温度 t , $^{\circ}\text{C}$
 气压表压力 b , 毫米汞柱.....
 外面差 h , 毫米水柱.....
 所观察到的被排除空气的体积 V , 毫升.....
 实验温度下水蒸气的压力 l , 毫米汞柱.....

量气管①内空气所处的压力 $p = b - l - \frac{h}{13.6}$ 毫米汞柱

求知的分子量 M

实验报告

1. 画出仪器图。
2. 按照所示格式写下实验结果。

问题

1. 为什么对某些物质来说,用测量该物质在气态时的体积法所得的分子量,与它们的真正分子量之间的差别远远超过实验误差?
2. 为什么容器 1 的下端应有宽广部分 3,而带支管 5 并和此宽广部分相连接的管子却应是狭长的?
3. 能否用上述仪器来测定物质蒸气的离解度?
4. 如果压力用毫米汞柱测量,而体积 V 用毫升测量,如何计算通用气体常数 R ?

参考书

1. С. А. Бalezin, Г. С. Парфенов, Основы физической и коллоидной химии, Учпедгиз, 1956, 第 I 章, § 1—5.
2. И. Ф. Федулов, В. А. Киреев, Учебник физической химии, Госхимиздат, 1954, 第 I 章, А 节。

① 原书误印为水平管——译者注。

实验 2 根据溶液的冰点来测定 溶质的分子量和电离度

(冰点降低测定)

A. 分子量的测定

大家知道,溶液的冰点比纯溶剂的冰点为低,并且溶液的冰点取决于它的浓度和溶剂的性质。

对非电解质的稀溶液来说,此关系可用下面方程式表示:

$$t_0 - t_1 = \Delta t = E c, \quad (1)$$

式中 t_0 —溶剂的冰点;

t_1 —溶液的冰点;

Δt —溶剂冰点的降低;

E —比例系数;

c —溶液的浓度(以克分子/1000 克溶剂表示)。

比例系数 E 对每一种溶剂来说是一常数,称为克分子冰点降低或冰点降低常数。当 c 等于 1 克分子/1000 克溶剂时, E (冰点降低常数)的数值等于 Δt 。

下面列举某些溶剂的冰点降低常数^①

苯.....5.1

^① В. И. Перельман 編, “Краткий справочник химика”, изд. 5-е, стереотипное, Гостхимиздат, 1956。

水	1.85
苯	3.1
硝基苯	6.9
酚	7.3

溶剂的克分子冰点降低仅取决于它的化学性质,而与溶液浓度和溶质的化学组成无关。因此,每种溶剂都有它特有的克分子冰点降低或冰点降低常数的数值。

不能混淆下面两个名词的概念,即“克分子冰点降低”和“与溶剂的冰点作比较所观察到的溶液冰点降低”。

在根据溶液的冰点的数值来计算溶质的分子量时,溶液的浓度是对 1000 克溶剂而言。

如果有 g 克物质溶解在 G 克溶剂里,则

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

式中 $\frac{g}{M}$ —溶质的克分子数。

将上式代入公式(1),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 可从称重求得, E (对特定溶剂来说) 和 t_0 是常数。因此,实验可归结成对 Δt 的测定,即归结为观察由 G 克溶剂和 g 克溶质所组成的溶液的冰点。

冰点降低测定法仅适用于稀溶液,由于所得的 Δt 的数值很小,无论绝对值,温度读数中的误差是不大的,但相对百分率却是很大的。因此,在做这个实验时使用一种能读到 0.002° 的温度计。

实验目的

从实际上熟悉用冰点降低法测定溶质的分子量。

实验用物

冰点降低测定法所用的仪器；贝克曼温度计；刻度从 -10° 到 $+100^{\circ}\text{C}$ 的有 $\frac{1}{10}$ 分格的温度计；放大镜。

冰和食盐作为制备冷冻混合剂之用；苯(溶剂)；溶于苯的萘或其他物质；5%的氯化钾溶液。

仪器的描述

仪器的主要部分(图2)是带有支管7的管6。管6的上口用塞子9盖紧,通过塞子插入温度计10和细金属丝做的搅拌棒11,搅拌棒的下端弯成可自由地套住温度计下部的环形。管6和插在其中的温度计及搅拌棒,通过塞子5插入作为“空气套”的粗试管4中。整套仪器通过杯盖2的孔浸入厚壁玻璃杯1中,在实验前;杯内盛满冷冻混合剂(水和碎冰)。粗金属丝做的搅拌棒3,用来搅拌冷冻混合剂。

温度计的安置 在测定冰点降低的实验里,不需要测定溶剂和溶液的真正冰点,而只需以极大的精确度测定这两温度之差值。为此,使用贝克曼“微分”(示

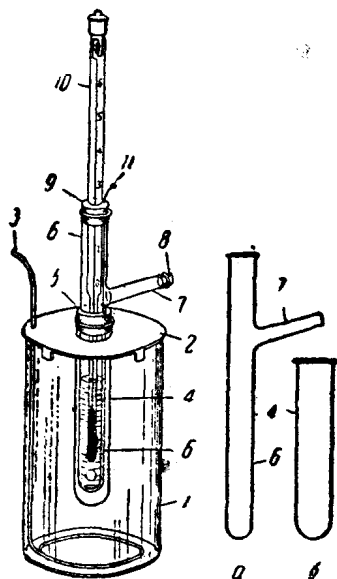


图2. 测定分子量的仪器:

1—厚壁玻璃杯; 2—杯盖; 3、11—搅拌棒; 4—“空气套”; 5、8、9—塞子; 6—玻璃管; 7—支管; 10—贝克曼温度计。