

物理化学分析

П. И. 費多洛夫編

高等教育出版社



物理化学分析

П. И. 費多洛夫 編
徐 克 敏 譯

高等教育出版社

本書系根据苏联專家費多洛夫(П. И. Федоров)在北京大学開設“物理化学分析”課程时所編写的講稿譯出, 它可作为綜合性大学化学系教学用書。

本書是由北京大学徐光敏根据原稿譯成, 經該校張啓运校閱。

物 理 化 学 分 析

П. И. 費多洛夫編

徐克敏譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号

(北京市書刊出版業營業許可証出字第054号)

京华印書局印刷 新华書店發行

統一書号13010·437 開本850×1168¹/₃₂ 印張11¹/₄ 字數288,000 印數0001—5,000
1958年8月第1版 1958年8月北京第1次印刷 定價(8) 1.30

31423/03

前 言

本書是作者在 1955—56 学年为北京大学化学系無机化学教研室的研究生和教师所講授的課程的講稿。在修改准备出版时，講稿中关于三元体系，特别是关于四元体系方面的內容加以一定的扩充。

講課的主要任务是向听課者介紹化学的“几何語言”，各种类型的体系(从最簡單的体系起，到四元体系止)的作圖表示方法以及如何利用所得出的相圖来研究体系中所發生的变化。

全書分为 4 个部分。第 1—5 章是介紹物理化学分析的一般性問題和單組份体系。第 6—16 章是二元体系。从第 17 到 24 章是講三元体系的狀態圖。最后，在第 4 部分(25—28 章)内是对四元体系作了某些介紹。組份数多于 4 的体系在本書內未加討論。

在書末附有物理化学分析方面的主要文献表。在編写本書时曾在不同程度上参考了列出的大部分文献。

作者

1956 年 6 月于北京大学

1468572

目 录

前言	iii	第十八章 生成三元低共熔物的三元体系	177
第一章 緒論	1	第十九章 生成連續固溶体的三元体系	191
第二章 物理化学分析簡史	8	第二十章 生成有限固溶体的三元体系	198
第三章 相律及基本原理	14	第二十一章 生成化合物的三元体系	229
第四章 基本研究方法	20	第二十二章 液相分層的三元体系	257
第五章 單組分体系	33	第二十三章 三元体系的溶解度圖(三元水鹽体系)	268
第六章 二元体系的一般介紹	44	第二十四章 三元交互体系	293
第七章 生成低共熔物的二元体系	53	第二十五章 四元体系的一般介紹	302
第八章 生成連續固溶体的二元体系	63	第二十六章 四元体系熔度圖的几种最簡單的情形	309
第九章 生成有限固溶体的二元体系	75	第二十七章 四元体系溶解度圖	318
第十章 生成化合物的二元体系	88	第二十八章 四元交互体系	332
第十一章 液相分層的二元体系	108	附录一 参考文献	346
第十二章 在固态中有变化的二元体系	117	附录二 物理化学分析文献的使用法	348
第十三章 鉄碳体系	127	附录三 体系索引	359
第十四章 溶解度圖	133	中俄名詞术语对照表	371
第十五章 二元液态体系	140	中外人名对照表	374
第十六章 有气相組分的二元体系	151		
第十七章 三元体系的一般介紹	168		

第一章 緒論

物理化学分析是物理化学中的一个部分。它是研究由数个物質或是由若干个組分所構成的平衡体系的組成与性質之間的依賴关系。研究此种关系使我們得以根据体系各种物理性質的变化从而判断体系中所进行的化学过程。

現以二元体系为例,同时使決定二元体系状态的因素如压力、溫度等保持恒定。这样二元体系某一性質的数值,如比重、电导等的数值將和体系的組成有关。研究其間的关系我們就会得出某种經驗函数。

表明性質与組成之間关系的函数可以用各种不同的方法表示。例如可以采用列举数据的表格的形式,解析方程式的形式以及圖表、圖解等形式。

为了实用的目的,經常用来表示各种关系的方法是通过表格的形式。可是这个表示方法的缺点就在于不够明显、清晰,同时不易分析。除此以外,一切的表格又都需要內插法。

用解析的表示法虽沒有上述的缺点,然而遺憾的是我們远不能时刻都可以挑选出与所求得的实验关系完全相当的方程式。

在这些方法中圖解法是表示得最明显的,在物理化学分析中也要用到这种方法。

在我們上面所举的以二元体系为例的情况下,若使圖的橫軸代表組成(以組分中的某一組分的百分数表示或者用某种別的方式来表示),而縱軸代表某一性質的数值;这样我們就会对用实验方法求得的函数(性質)变化与自变量(組成)改变之間的关系得出一个明显的圖形。这个圖形即称为組成-性質圖。

对相互关系的研究不仅限于性質对組成的关系，而且可以研究性質对其他一些决定体系状态的因素如压力、溫度等的关系。因此若广义的来看，最好不叫組成-性質圖，而称做平衡因素-性質圖或者是化学圖。

当改变某个因素时(如溫度、压力、濃度)体系中所發生的各种化学过程，如化合物的生成和分解，固溶体和液态溶液的出現及消失等等都反映在上述的化学圖上。

另一方面，根据構成化学圖的綫、面和点的几何体本身的結構在几何上的变化，可以对体系中相应的化学过程做出結論。

从而我們也就可以理解庫尔納可夫給物理化学分析所下的定义，他把物理化学分析看做是研究化学变化的几何方法。

关于物理化学分析庫尔納可夫还曾講道：化学从此有了一种国际性的几何語言，它和化学式的語言相似，然而却比后者更为普遍，因为这种語言不仅适用于組成确定的化合物，而且还包括所有的化学变化。

物理化学分析这一研究方法与在化学發展的長远时期中曾居领导地位的以至在目前的有机化学方面依然占主要地位的制备化学的方法是迥然不同的。

大家都知道，制备化学法主要是分离和制备純淨的化合物(或化学个体)，以便对每个化合物和化学个体进行研究。并且它所采用的操作也不外乎溶解、蒸發、結晶、过濾、蒸餾等。然后就是測定已制得的純淨物質的物理常数(如分子量)并确定其化学性質。而所制得物質的純度及其組成是否恒定等則借化学分析的方法加以檢驗。至于所制得的物質究竟是否已是組成确定的化合物这一点，一般根据它的組成和性質是否恒定来判断。

对于在有机化学方面进行研究來說，除去为数少的几类物質之外，制备化学法并没碰到什么特殊的困难。然而在無机化学方

面制备化学法就不能应用到許多对科学和工业具有重大意义的研究对象上。这些领域就是溶液、熔体〔特别是金属熔体(合金)〕、玻璃,以及类似的一些物质。

从类似的物体里分离出纯净的化合物往往是极困难的,通常也是不可能办到的。因此,如果依靠制备化学法,那么像金属间化合物的化学(请大家注意,在已知的 101 个化学元素中金属就有 79 个)这样一个无机化学中极其重要的部分就根本不能发展。因为只有少数特例的情况下才得以从金属合金中分离出单个的化合物来。

只是在物理化学分析的方法出现之后,对金属合金以及許多其他对象的化学进行研究才成为可能。

物理化学分析的方法和制备化学的方法不同,它研究的不是单个的化合物(化学个体),而是物质相互作用的产物。而这些产物既可能是化合物,也可能是混合物或溶液。同时在研究过程中也完全没有将相互作用的产物彼此分开的必要。物理化学分析的这些特点大大地扩充了化学研究的范围。

此外,由于物理化学分析的方法研究了体系的性质和组成之间以及和平衡的其他一些因素间的关系,从而它就使我们得以确定由于各种条件的变化,体系中化合物、溶液等的出现及消失。因此,物理化学分析的方法对化学变化的研究是辩证的它是与科学研究发展的较高水平相适应的。

制备化学法固然有其局限性,而物理化学分析方法更为普遍;然而却不应当从此出发而认为物理化学分析否定了制备化学法,从而使它成为无用。

无论是那一种方法都有其存在的权利,同时化学知识的进一步发展要求我们恰当和合理的利用这两种方法。

物理化学分析法本身同样也是具有局限性的。因为它只能确

定体系中有哪些化学过程和化学变化發生；可是它却不能回答这些过程和变化是如何和为何能够發生等問題。

我們說物理化学分析是一个非常普遍的方法还包涵这样一个意思，即指它可以适用的对象是極其多样的，不論它們是屬於無机化学或是屬於有机化学的領域。利用物理化学分析的方法既可以研究由元素(金屬或非金屬)構成的体系，也可以研究由各式各样的化合物(氧化物、硫化物、鹽、硅酸鹽、絡合物、有机化合物及金屬有机化合物等)構成的体系。

因此，就会产生这样一个問題：物理化学分析为什么要放在無机化学教究室里呢？問題在于物理化学分析本身的主要实际应用正是在無机化学的領域內，因为無机化学中有許多对象是不能用其他方法进行研究的。

尽管物理化学分析方法的应用也会給有机化学帶來莫大的方便，然而直到目前为止它在有机化学方面应用得还極少。

在分析化学中我們也会碰到物理化学分析的。近年来分析化学發展所循的方向基本上是如何把各种物理化学的方法应用到分析中去(如比色法、極譜法、电位滴定法等等)不过目前物理化学分析在分析化学中主要的还是用来解决測定物質組成中的一些局部問題。就如測定某种性質的大小(如顏色的深淺、电位、电导等)，然后根据性質大小和已知的組成-性質圖比較，求得未知物的組成。

除去这种实际的应用之外，在分析化学中还应用物理化学分析解决許多重要的理論問題，如确定生成化合物的条件、測定沉淀的最小溶解度以及确定化合物的組成等。

物理化学分析的意义还不能由于它可以研究各种对象(如金屬合金)的化学，和解决某些个別的問題而概括無遺。因为应用物理化学分析所得到的一些結果还致使我們必須以新的眼光来对待化学中的許多基本概念和基本定律，其中如关于化合物的概念、定

組成定律等。

目前在物理化学分析中所利用到的物質的各种性質，其总数已在 30 以上。所有这些性質以及相应的物理化学分析方法扼要的列举在下表中(見表 1)。

表 1: 用在物理化学分析中的方法的分类

I. 热学法	V. 容量法
1. 溶度(热分析)	18. 比重和比容
2. 溶解度	19. 容积收縮
3. 生成热(量热法)	20. 热膨胀系数(膨胀法)
4. 热容	VI. 根据分子內聚力的一些方法
5. 热傳导	21. 內磨擦(粘度法)
6. 热力势	22. 硬度及微硬度
II. 結構法	23. 压延压力
7. 宏观結構	24. 彈性变形系数(伸張、压縮等)
8. 微結構	25. 表面張力
9. 晶格結構(X射綫譜法)	VII. 磁学法
III. 电学法	26. 磁导率和磁化率
10. 电导及其溫度系数	27. 磁性旋光
11. 电动势	VIII. 蒸汽压法
12. 热电势	28. 蒸汽压
13. 介电常数	29. 离解压
IV. 光学法	IX. 动力学方法
14. 折光系数	30. 結晶速率和轉变速率
15. 旋光(旋光法)	31. 化学相互作用的速率
16. 光的双折射	32. 催化活性
17. 吸收光譜	

我們現在不准备討論各种性質的測量方法，只想指出表 1 里所列出的各种方法中最重要和常用的几种方法。

在热学法中最重要和最普遍的方法是溶度法和溶解度法。应当指出，在这两个方法中所测定的性質實質上是一个，那就是測定固相和液相的平衡条件。而两个方法的不同点只在于測定的办法

不同。在熔度法中組成(即濃度)是已知的,我們所求的是該已知組成的溫度(熔點或是結晶溫度)。而在溶解度法中溫度是給定的,与之相應的濃度是我們所要找的(濃度是指飽和溶液的濃度)。

熔度法(熱分析法)與微結構法結合起來經常用於研究由固體物質構成的體系。如果體系中有一個組分在普通條件下是液體的,那麼則採用溶解度的研究方法。對未知體系的研究一般是從這兩種方法着手。

在其他的一些熱學性質中熱力勢具有特殊的意義,體系熱力勢的數值不能直接測量。然而在解決各種理論性的問題時,例如在推導各種不同類型狀態圖的時候就需要用到熱力勢。

在結構法中,除去上面已經提到的微結構法之外X射綫法也有着特別重要的意義。

在電學性質中最常測定的是導電率和它的溫度系數這兩個性質無論是用来研究金屬體系或者是研究溶液及鹽類熔體等方面都頗有成效。

膨脹法(屬容量法一類)對研究在固體狀態中所進行的變化是很有效的。至於談到比重法,雖然比重的大小可以測定得非常準確,尤其是液體的比重可以測得更准,可是比重法的意義並不大。這是因為比重本身是一個所謂“靈敏度”極小的性質。當生成化合物時,比重的變化往往是如此之小,以致難以覺察。下面要談到的一組性質則與上述情形正好相反,它們都具有很高的靈敏度。這些性質就像內摩擦和硬度等。雖然測定這類性質的準確度並不大,然而它們對體系內所發生的化學相互作用的反應卻是非常靈敏的。

在其余的一些方法中還需要單獨提出的是蒸氣壓測量法。這類方法不僅在研究有氣相參予的體系時會用到,而且在許多其他的場合下也是常常要用到的。

物理化学分析这一研究方法的基本特点之一就是同时对若干个性質进行共同的研究。决不可以單憑对体系的某个性質进行了研究之后就对体系內各組分間的相互作用底特性做出肯定的結論。我們已經提到，不同的性質对体系中各种过程的影响也是各异的。因此，只有对各种性質总的进行了研究之后才能够确有把握地說明被研究体系的性質。例如在研究金屬体系时要用到的性質就有熔度、微結構、导电率、硬度等。

还要对物理化学分析的文献略談几句。物理化学分析的一些基本原理都記載在庫尔納可夫院士的著作中。其中一些最重要的原理又收集在他的另一書中，即“物理化学分析引論”中。該書的最近一版(第4版)尤为珍貴，因为其中除了庫尔納可夫本人的著作外还包括他的学生們的闡明物理化学分析各类問題的論文。

在安諾索夫和波果金的名著“物理化学分析基本原理”一書中对物理化学分析这一課程給予了系統的論述，尽管該書有很多优点，然而由于原書篇幅过多，因此对于初学这門課程的人來說，該書未必适于做为該課的教本。

除了上述這兩本原著之外，还有不少論述物理化学分析个别部分的書籍。其中值得提及的有札哈洛夫、魯米揚采夫及杜尔金等人所著关于二元及三元金屬体系狀態圖的一書。还有格魯士維茨基所著的論及水溶液体系的“鹽業学中的物理化学分析”。另一本講水溶液体系的書就是卡布魯柯夫所著的“相律在飽合鹽溶液中的应用”。

一些有关物理化学分析的初步知識也可以从金屬学中找到，如已譯成中文的“金屬学原理”(卡申柯)。

最后我們还要提出几本有关相律和多相平衡的名著。例如：弗恩德烈著的“相律及其应用”，塔曼著的“多相平衡”和弗格尔著的“多相平衡”。不过应当指出，物理化学分析的内容比关于多相

平衡学說的内容更要广泛。

因为物理化学分析既探討非均相的体系,也討論均相体系。

不定期出版的“物理化学分析通报”也是一个非常有价值的刊物。在这本刊物中收集了大量的有关物理化学分析理論和各种体系研究的論著。

第二章 物理化学分析簡史

“物理化学分析”这个名称是庫尔納可夫和热姆楚日内二人在 1913 年即 40 多年前建議用来表示化学中这一部門的。然而物理化学分析的历史显然比它要長得多。自古以来就曾进行过判明物体的組成与其物理性質之間关系的。例如阿基米德在解决金王冠中含銀量的著名問題时就曾利用了金銀合金的比重与組成間的关系。然而物理化学分析的基本思想还只是在 18 世紀初由洛蒙諾索夫在其名著“真实的物理化学”中首先明确地表述出来的。

也曾主張过化学应当和几何学密切地結合起来。可是洛蒙諾索夫的这些超越其当代化学一大步的思想不但对其后的科学發展沒有發生直接的影响,而且長时期一無所聞。洛蒙諾索夫本人所能完成的只不过占他自己的物理化学研究綱領中的一小部分而已。

庫尔納可夫院士曾把物理化学分析的整个历史分为两个时期:准备时期(到上世紀 80 年代止)和近代时期。准备时期的特点是逐步地积累了二元体系的性質和組成間关系的实验数据和資料。当时所研究的性質为数也不多,而且主要是測定比重和溶解度,对熔点和沸点的測定則較少。对于当时已經得到的数据的解釋和說明也曾进行了初步的嘗試。不过从这些解釋和說明出發所

得出的結論大部分都是錯誤的。

第一个研究体系的物理性質与組成間关系的是勒米尔。1733年他由于实际的需要(他要找一种添充溫度計用的液体)曾經測定了酒精和水所構成的混合物的比重与組成間的关系。

在18世紀末广泛展开的对酸、鹽及鹼的水溶液的比重与組成間关系的許多研究依然是由于当时正在發展着的化学工業的需要所引起的。也就是在同一个时候又开始进行了用清晰的作圖法来表示所得結果的初次嘗試。

摩洛拉 在1808年研究醋酸的比重时曾發現醋酸的組成如果是其中酸和水的分子比例为1:3时它的比重最大。从此出發也便做出关于有水合物 $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 存在的結論。可是后来該水合物的存在并未得到証实。据我們所知，这是第一次企圖根据对体系物理性質的研究而对化合物的組成做出結論。

在18世紀还曾对鹽类在不同溫度下的溶解度进行了研究。例如洛蒙諾索夫就曾从事过这类的研究工作。給呂薩克在1819年曾对許多鹽的溶解度与溫度間的关系进行了精确的測定，并且把所得到的結果用圖的形式表示出来。

不久就出現了第一次对熔点和組成間关系的研究。起初，这方面的研究是从由二个脂肪酸構成的体系开始的。数年之后又研究了由易熔金屬構成的体系如 Pb—Sn 体系。在这类体系中所發現的低共熔点当时曾被認為是組成确定的化合物(如認為 PbSn_3 就是該化合物)。

某些具有恒沸点的酸的水溶液也曾被認為是組成确定的化合物。像这样的点在研究 $\text{HCl—H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ 体系以及在19世紀初年完成的若干其他体系的研究中都會發現过。

从上面談的可以清楚看出，早在19世紀初年不少化学家已經企圖設法从物理性質与組成間的关系出發来确定在其所研究的金

屬或水溶液的體系中化合物的存在。然而當時所作的結論大部都是錯誤的因而沒有為以後的研究所証實。

關於金屬合金的近代學說的誕生大約是在 19 世紀中葉。俄國的冶金學家安諾索夫早在 1831 年就在其關於製備達馬斯鋼的工作中首先應用顯微鏡來研究已經經過拋光和用酸侵蝕過的鋼材的結構。過了 30 年之後英國人索爾比才開始系統地應用顯微鏡來研究金屬和岩石的磨片。

1868 年另一位杰出的俄國冶金學家却爾諾夫曾指出有若干特殊的溫度點存在，而在這些特殊的溫度下鋼發生內部的轉變。他的這些工作乃使他後來享有“金相學之父”的光榮稱號。

對物理化學分析發展史有很大意義的還有門捷列夫在 19 世紀後 50 年中所完成的一些工作。門捷列夫對所謂“組成不確定化合物”的研究尤其感到興趣。當時所指的組成不確定化合物有溶液和熔體。他在一篇題為“水溶液的研究”的論著中搜集並綜合了大量的有關溶液性質與組成，特別是比重與組成之間關係的實驗

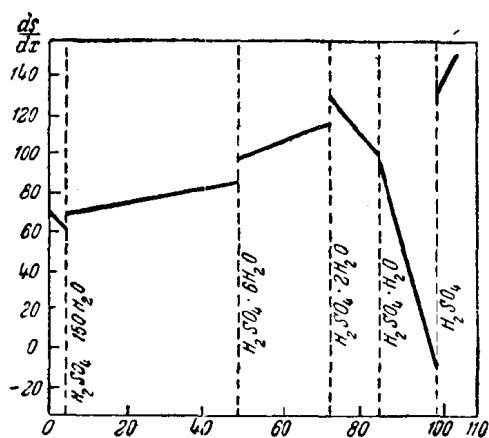
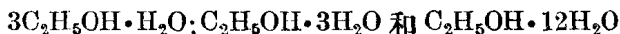


圖 1. 硫酸水溶液中組成和 $\frac{ds}{dx}$ 的關係： s 比重； x —重量（按門捷列夫的数据）。

材料。門捷列夫在處理實驗結果時，不僅對比重與組成間的關係感到興趣，而且還探討了組成對比重的微商 $\frac{ds}{dx}$ 與組成間的關係，他認為此種微分的性質能夠較完善地反映出由於組成的改變體系中所發生的各種變化。

圖 1 所表示的系統硫酸水溶液的 $\frac{ds}{dx}$ 微商與

組成間的关系(根据門捷列夫的数据)。从圖上清楚看出微商 $\frac{ds}{dx}$ 有几个断裂之处。門捷列夫在解釋这些断裂之处时認為它們相当于溶液中有組成确定的化合物生成。这些化合物就是硫酸的水合物。对乙醇和水的体系門捷列夫也曾發現有类似的圖,同时微商断裂处的点相当于如下的各組成:



門捷列夫关于溶液中有乙醇和水生成的化合物存在的結論并未得到証实,这正說明只研究一个性質是有缺点的,何況該性質又是不灵敏的。但是关于有硫酸水合物存在的結論却全部被証实了(只有 $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 这个水合物是例外,因为在后来的一些研究中并未發現它的存在)。

門捷列夫是第一个在他自己这些工作中提供了对組成-性質圖进行几何分析的范例。他还曾指出在均匀的液态体系內發生的連續性断裂現象可能是由于有組成确定的化合物生成所引起的。

屬於物理化学分析發展第一个时期的其他一些优秀的研究工作还有阿列克塞耶夫关于液体交互溶解度的工作和康諾瓦洛夫关于溶液蒸气压的工作。

物理化学分析發展的第二个时期即近代时期是从盖布斯的工作开始的。这个时期的特点是实验方法更加完善,所研究的性質的数目也極多,所研究的对象的范围也更加扩大,采用作圖的形式来表示結果的方法更为普遍,特别是曾对一些理論問題进行了探討。盖布斯在其于 1873—76 年間發表的經典著作中曾从热力学的定律出發推导出多相体系平衡的基本定律——相律。他第一个引用关于相和組分的概念。

盖布斯的这些对化学具有極其重大意义的工作長时期未曾受到化学家的重視。这首先是由于他对这些工作描述得过于簡略,

講得極概括而且很抽象的緣故；其次是他的這些工作都發表在極難得到的某些美國雜誌上。直到 19 世紀 80 年代末荷蘭化學家羅賽布姆和他的學生們在研究多相平衡及其分類時才開始應用相律。如果可以這樣比喻的話，那就是羅賽布姆按蓋布斯的理想“翻譯”成為“化學的語言”，並且用研究平衡的具體實例指出了他的思想是具有多么大的成果。

由於許多科學家知道了相律，當時曾經出現了大量的研究工作（主要是荷蘭化學家的工作），這些工作都繼續和發展了上述的方向，“不過所有這些抽象的研究將會變成數不多的物理化學實驗室的財產，——庫爾納可夫曾寫道，——如果不是冶金技術的要求促使各方面不得不对這門年青的科學科目給予重視的話”。把關於物相的學說應用到金屬合金方面曾為我們提供了大量的科學和實踐的結果。

做為物理化學分析中的一個部分的，而本身任務又在於根據對合金的結構及性質的研究以闡明金屬合金化學本性的金相學很早就安諾索夫和却爾諾夫的工作中奠定了基礎，並得到發展（關於安諾索夫和却爾諾夫的工作我們前面已經提過了）。

可是金相學在工業技術要求的基礎上得到迅速發展還是從上世紀 90 年代才開始的。在這個時期，開始廣泛地應用了研究合金微結構的方法。在 1886 年以後，即在雷夏特列發現了能夠準確地測量高溫的鉑和鉑銻合金的熱電偶之後，應用熱分析法研究合金便更加廣泛了。在用熱分析法研究合金方面，完成了大量工作的學者有雷夏特列、奧斯孟特、羅別爾特斯-奧斯丁、庫爾納可夫、熱姆楚日內、塔曼。1903 年庫爾納可夫院士設計了一部自動記錄的高溫計，它可以記錄加熱曲線和冷卻曲線。直到目前為止，庫爾納可夫高溫計依然是熱分析中最完善的儀器。

在 20 世紀初庫爾納可夫和熱姆楚日內曾確定了二元合金的