

中央人民政府衛生部推薦
高等醫學院校參考教材

物理化學與膠體化學 實習指導

人民衛生出版社

物理化學與膠體化學 實習指導

П. П. 米特羅凡諾夫著

C. E. 謝維林教授主編

鄭仁風 彭慈真 譯

一九五四年·北京

物理化學與膠體化學
實習指導

書號: 1549 開本: 787X1092/25 印張: 8 字數: 152千字

鄭 仁 風 · 彭 慈 真 譯

人 民 衛 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可証出字第〇四六號)

• 北京南兵馬司三號 •

人民衛生出版社長春印刷廠印刷 • 新華書店發行

ПРАКТИКУМ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ
П. П. МИТРОФАНОВ
НЕДГИЗ 1950

1954年7月第1版—第1次印刷

印數: 1—4,000

(東北版) 定價: 9,200元

序 言

物理化學及膠體化學實習，是以醫學院學生課程大綱中所介紹的實驗目錄為指導原則而編寫的。

編寫這本實習指導書時，曾考慮到下列幾種情況：

1. 勿論整個實習，或者每個實驗，其時間都有固定的限制。
2. 每一個學生可以獨立進行實驗。
3. 沒有教師的臨時講解，或者在未聽講這一章課程內容以前，學生都可以來做實驗。

課程講解和實驗沒有並行可能的時候，可以確定本組學生按照不同的次序來完成同一個實習的整個過程。

要能設備幾套不同的裝置以備在較比長時期內使用，就可更合理地利用教研室所有的儀器，同時在儀器較比少的時候，也可更好地保證學生實習。

為了免去教師的臨時說明同時來進行不同幾章中的幾個實驗，就有必要在實習指導裡面添進足夠的理論說明，為使學生可以獨立地來完成實驗。

臨時說明的省略，使教師可以檢查學生對完成一個實驗的理論基礎如何，和加強觀察學生對一個實驗的實際操作部分完成得如何。

作者雖然指出來學生可以同時進行不同實驗的可能性，然而決不認為這種實習方法是必須的。用本書作實習教材，也可以讓所有學生按着同一的次序來進行實驗。如此，則每次實習，所有學生都進行同一實驗。

對每一個實際操作作到較比詳盡的記述，目的是為減輕在所

有實驗中特別是對初學者不可避免的許多困難。爲了同樣目的，文內插入大量的圖解和表解。

爲了減輕數學上的計算和獲得能够運用參考材料的技能，在本書末以附錄的形式附加許多具有前文解釋的表。

本書包括的實驗總數，已經超過教學計劃中所規定的時間內實際可能進行的實驗數目。這就有可能來選擇實驗，而這種選擇多半是要根據實驗室的設備來決定的。

編寫這本實習指導書的時候，除了根據醫科大學學生用物理化學及膠體化學教科書以外，還參考了其它許多實習指導書，這些書的目錄，附在書末。

本書中大部分實驗，都是俄羅斯蘇維埃聯邦社會主義共和國保健部莫斯科醫科大學現用的物理化學及膠體化學實習大綱裡面所包括的。

本書在編寫過程中，得到莫斯科醫科大學學生們很大的幫助。如 E·H·克利夫造娃校對了所有莫斯科醫科大學學生未曾作過的實驗，H·A·路特考夫斯卡婭完成了大部分的插圖，另外，實驗室助手 H·A·依拉脫娃在手稿的技術整理上也作了很多工作。

最後，作者向所有爲幫助完成這本書而提出批評的諸位，致以深厚的謝意，同時向指出作者可能有的遺漏和缺點的讀者們提前表示謝意。

目 錄

序 言

第一篇 物 理 化 學

第一章 冰點下降法	1
1. 溶液的冰點下降	1
2. 電解質溶液的冰點下降	3
3. 柏克曼溫度計	4
4. 冰點下降的測定	7
5. 實驗(冰點下降法)	9
柏克曼溫度計的使用規則	9
1) 純淨溶劑的冰點測定 2) 未知物分子量的測定 3) 電解質溶液中『外 表』離解度的測定	
第二章 電解質混合物	17
6. 氫指數	16
7. 緩衝容液	17
8. 緩衝容量	20
9. 指示劑	21
10. pH 的比色測定	22
11. 實驗(pH 的比色測定法)	
比色規則	26
1) 緩衝曲線圖的構成 2) 緩衝溶液法測定 pH 3) 非緩衝溶液法測定 pH (米哈也里斯法), 4) 用現成的米哈也里斯指示劑比色列測定 pH 5) 緩衝 容量平均值的測定 6) 稀釋對緩衝混合物的氫指數和緩衝容量的影響 7) 尿 的 pH 測定	
第三章 導電度	37
12. 電解質的導電度	37

13. 導電度的測量法	41
14. 比導電度的測定	44
15. 實驗(導電度法)	45
1) 容器常數的測定 2) 醋酸離解常數的測定	
第四章 電動勢	51
16. 原電池	51
17. 氫電極	54
18. 甘汞電極	56
19. 醌氫醌電極	57
20. 衛斯頓電池	58
21. 用補償法測定電池的電動勢	59
22. 實驗(pH 的電位測定)	62
1) 裝置的組成 2) 用氫電極測定溶液的 pH 3) 由兩個氫電極組成的 濃差電池 4) 用醌氫醌電極測定 pH	
第五章 化學反應的速度	69
23. 單分子反應的動力學	69
24. 雙分子反應的動力學	72
25. 反應的級	73
26. 實驗(化學反應速度常數的測定)	78
1) 計時法 2) 滴定法 3) 導電度法	

第二篇 膠 體 化 學

第六章 憎水溶膠	95
27. 分散系統	95
28. 光因溶膠的散射	96
29. 滲析	96
30. 超過濾	98
31. 膠粒的構造	99
32. 憎水溶膠因電解質的凝結	101
33. 兩種膠體的相互作用	102
34. 憎水溶膠的製法	103

35. 實驗	104
1) 氮氧化鐵溶膠的製備 2) 用氯化鉀、鉍酸鉀和鐵氰化鉀測定氮氧化鐵溶膠的凝結界限 3) 測定動物膠和澱粉對 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶膠的保護數 4) 二氧化錳溶膠的製備 5) 二氧化錳溶膠因氯化鉀、氯化鉍和氯化鉀的凝結界限的測定 6) 測定動物膠和澱粉對 MnO_2 溶膠的保護數 7) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 溶膠的相互凝結 8) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉澱因 FeCl_3 溶液的膠溶作用 9) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶膠的聚集物因氯化鉍的膠溶作用(維諾克拉道夫法) 10) 還原法金溶膠的製備 11) 用羧酸還原法銀溶膠的製備 12) 溶劑替換法松香溶膠的製備	
第七章 吸附作用	119
36. 表面能	119
37. 液體—氣體分界面上的吸附作用	120
38. 固體—液體分界面上的吸附作用	123
39. 計滴法測定表面張力	125
40. 實驗	127
1) 各種濃度異戊醇水溶液的表面張力測定 2) 吸附等溫線圖形的構成 3) 蘭格米爾方程式中常數 a 和 K 的圖形上的測定 4) 異戊醇分子的長度 L_0 和面積 S_0 的測定 5) 用測量異戊醇吸附等溫線的方法測定 1 克碳的表面 6) 大勞因得里遜和蘭格米爾方程式對醋酸在碳上的吸附的適用性比較 7) 研究 pH 對毛用酸性和鹼性染料染色的影響	
第八章 親水膠體	148
41. 蛋白質	148
42. 等電點	149
43. 粘度	151
44. 膠凝	152
45. 膨脹	154
46. 實驗(親水膠體)	156
1) 按照混濁的最大限度測定酪蛋白的等電點 2) 按照粘度的最小限度測定動物膠的等電點 3) 測定動物膠溶液的粘度隨時間的改變 4) 按照膠凝時間的最小限度測定動物膠的等電點 5) 電解質對動物膠溶液膠凝的影響 6) 在 JLYT 儀器中研究橡膠在苯中的膨脹 7) 研究氫指數對動物膠膨脹的影響 8) 研究電解質對動物膠膨脹的影響	
附錄	173

第一篇 物 理 化 學

第一章 冰 點 下 降 法

1. 溶液的冰點下降

溶液的結冰溫度 t 低於純淨溶劑的結冰溫度 t_0 。

溶液的結冰溫度和純淨溶劑的結冰溫度之差 Δt 叫做溶液的冰點下降：

$$\Delta t = t_0 - t \quad (1)$$

對理想溶液，即對完全服從於拉烏爾定律的那些溶液來說，其冰點下降與溶液的重量克分子濃度的關係可用方程式(2)表示：

$$\Delta t = K m_B \quad (2)$$

非電解質溶液的冰點下降 Δt 與溶質的重量克分子濃度 m_B 成正比。

每一千克溶劑中所溶溶質的克分子數叫做重量克分子濃度或模度。若重量克分子濃度等於一，則冰點下降等於 K ，數值 K 叫做冰點下降常數或克分子冰點下降，而測定冰點下降的方法就叫做冰點下降法。冰點下降常數與溶質的種類無關，而與溶劑的種類有關。對水來說，其冰點下降常數等於 1.86° 。

用冰點下降法可以測定物質的分子量。在測定分子量時，若稱取 b 克的未知物質溶解在 a 克的溶劑中，則溶解在 1000 克溶劑

1 用數學上的符號 Δ 表示增量(改變)。

中溶質的克數爲：

$$g_B = \frac{b \cdot 1000}{a} \quad (3)$$

溶液的重量克分子濃度 m_B 等於溶解在一千克溶劑中溶質的克數用其分子量除。

$$m_B = \frac{g_B}{M_B} = \frac{b \cdot 1000}{a M_B} \quad (4)$$

將重量克分子濃度的值(4)代入方程式(2)中，並解出 M_B 時，可得：

$$\Delta t = K m_B = \frac{K b \cdot 1000}{a M_B} \quad (5)$$

$$M_B = \frac{K b \cdot 1000}{a \Delta t} \quad (6)$$

根據實驗測定的冰點下降可計算出來在該溫度時溶液的滲透壓。

按照凡特荷夫氏定律，非電解質溶液的滲透壓與其絕對溫度及分子濃度成正比。

$$p = CRT \quad (7)$$

方程式(7)中氣體常數

$$R = 0.08206 \frac{\text{升} \cdot \text{氣壓}}{\text{度}, \text{克分子}} \quad (8)$$

對稀溶液來說，分子濃度 (C) 可以看作與重量克分子濃度 m_B ¹ 相等，所以可得：

$$p = m_B RT \quad (9)$$

¹ 重量克分子濃度即在一升溶液中所含溶質的克分子數和重量克分子濃度即一千克溶劑中所含溶質的克分子數，僅對稀水溶液來說是可以視爲彼此相等的。而對非水溶液來說，其中溶劑的比重並不等於一，而且對濃水溶液來說，同一溶液的克分子濃度和重量克分子濃度亦可有不同的數值。

因為根據方程式(2) $m_B = \frac{\Delta t}{K}$, 所以

$$p = \frac{R}{K} \Delta t T = 4.4 \times 10^{-2} \Delta t T \text{ 絕對} \quad (10)$$

從方程式(10)中可見：溶液的滲透壓與冰點下降和絕對溫度的乘積成比例。

2. 電解質溶液的冰點下降

在電解質的溶液中，冰點下降和滲透壓的大小係由溶液中離子和分子的總濃度來決定。下列符號各代表：

N ——電解質最初的分子數，

n ——已離解成為離子的分子數，

m ——一個分子離解出的離子數。

$$\begin{array}{ll} \text{未離解的分子數} & N-n \\ \text{離子數} & n \cdot m \\ \hline \text{分子和離子的總數} & N+n(m-1) \end{array} \quad (11)$$

指明分子和離子的總數較最初的分子數大多少倍的比叫做凡特荷夫係數。

$$\begin{aligned} \frac{\text{分子和離子的總數}}{\text{最初的分子數}} &= \frac{N+n(m-1)}{N} = 1 + \frac{n}{N}(m-1) \\ &= 1 + \alpha(m-1) \end{aligned} \quad (12)$$

方程式(12)中的 α 值是已離解的分子對最初的分子數之比，即離解度。

不考慮離解度，只根據溶液的重量克分子濃度所計算出來的冰點下降值(方程式2)，可以稱為理論的冰點下降：

$$\Delta t_{\text{理論值}} = K m_p$$

由於離解的結果，電解質的分子和離子的總數增多，成為其最初分子數的 i 倍，所以，用實驗的方法所測出的溶液的冰點下降

Δt 實驗值, 便是理論的冰點下降的 i 倍:

$$\Delta t_{\text{實驗值}} = \Delta t_{\text{理論值}} i = K_{\text{mB}} i. \quad (13)$$

因此:

$$\frac{\Delta t_{\text{實驗值}}}{\Delta t_{\text{理論值}}} = i = 1 + \alpha (m-1). \quad (14)$$

由方程式(14)求出 α , 即得:

$$\alpha = \frac{\Delta t_{\text{實驗值}} - \Delta t_{\text{理論值}}}{\Delta t_{\text{理論值}} (m-1)} \quad (15)$$

對實際上完全離解的強電解質來說, 用方程式(15)所求出的 α 值叫做『外表的』離解度。由於離子的電荷相互作用的結果, 在不十分稀的溶液中強電解質的離解度要小於一。

由於離解, 結果質點的數目增至 i 倍, 這就會引起滲透壓也增大至 i 倍, 因此, 對電解質溶液來說, 凡特荷夫定律可用下列方程式來表示:

$$P_{\text{實驗值}} = P_{\text{理論值}} i = C_i R T = 4.4 \times 10^{-2} \Delta t_{\text{實驗值}} T_{\text{絕對}} \quad (16)$$

電解質溶液的滲透壓與其重量克分子濃度, 凡特荷夫係數和絕對溫度成比例。

3. 柏克曼溫度計

若在冰點下降測定時, 取冰點下降常數等於 1.86° 的水作為溶劑, 則在溫度的讀數上有 0.01° 的不準確性, 計算分子量時所產生的誤差約為該計算值的 0.5% 以內。為了在測定分子量時得到較比正確的結果, 需用一枝能讀取至千分之一度的溫度計, 這樣的溫度計便是由柏克曼所設計出來的。

柏克曼溫度計 (圖 1) 有上下兩個水銀槽, 在這兩個水銀槽之間刻有一個 5° 的, 帶有 0.01° 分度的標尺。



圖 1 柏克曼溫度計

冰點下降測定時，要把溫度計加以調整得使水銀面在純淨溶劑的冰點時能够停止在標尺的上部。不然，當測定冰點較低的溶液時，水銀面就可能下降到標尺的下面去。

爲了調整柏克曼溫度計，在燒杯中盛以純淨的雪片或搗碎的冰塊和少量的水，用攝氏溫度計檢查正在溶化着的雪片的溫度，然後把柏克曼溫度計插入雪片中。

若水銀面停在標尺的上部（不低於 4° ），這個柏克曼溫度計就可以直接用來測定冰點下降。如果水銀面超出標尺的範圍之外或低於 4° 時，那末，溫度計應作重新調整。

溫度計的調整最初是使上下兩水銀槽中的水銀連成一個連續的水銀柱。爲了消除柱中水銀間斷的地方，將柏克曼溫度計下端的水銀槽插入盛有溫水（ $40-50^{\circ}$ ）的燒杯中，於是，水銀由於膨脹，充滿於毛細管中並進入到溫度計上端的水銀槽內。依溫度計類型的不同，水銀或注滿至槽的上部（圖 2, a），或注滿至槽的下部（圖 2, b）。

用右手拿住溫度計的中部，從盛水的燒杯中取出，並把它倒轉過來，使上端的水銀槽朝下。如果這時上端水銀槽彎曲處的水銀（圖 2）沒有與水銀槽內其餘的水銀相連起來。則謹慎地把溫度計的上部在左手的食指上輕輕地敲，使彎曲處的水銀流下，就會與由毛細管上昇來的水銀連接起來（圖 3, a）。

許多柏克曼溫度計，在上端的水銀槽上，附有一個儲量標尺（圖 2 和圖 3）。當溫度計的所有水銀連成一個連續的水銀柱時，用儲量標尺可以大體地測量出來在該溫度下進行測定所需的水銀體積。冷卻或加熱溫度計下端的水銀槽，使水銀面達到儲量標尺

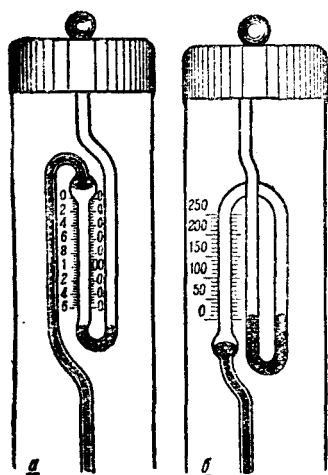


圖 2 柏克曼溫度計上端的水銀槽
 銀槽
 a—第一種類型；b—第二種類
 型。

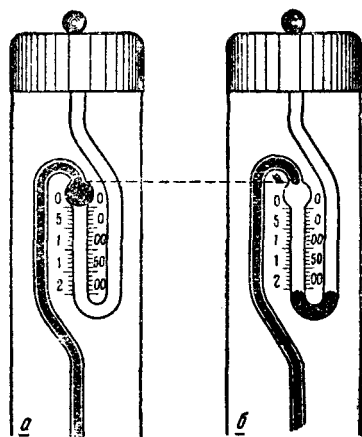


圖 3 柏克曼溫度計的調整
 a—所有的水銀連成一個連
 續水銀柱；b—多餘的水銀。

上要進行測定的溫度所相當的刻度上。以水為溶劑來作冰點下降測定時，要把水銀面調整到儲量標尺的零度(圖 3, a)。然後，用右手拿住溫度計的中部，對準溫度計上端水銀槽和毛細管相連的地方，在左手的食指上輕輕一敲(圖 3, 點線處)。水銀被敲斷，多餘的水銀就剩在上部水銀槽的彎曲處(圖 3, b)。將溫度計插入盛有熔化着的雪片的燒杯內，來檢查水銀面是否位於刻度板的上部。若檢查的結果不合乎要求，水銀面位於刻度板的下部或超出刻度板範圍之外，則應減少或增加下端槽內水銀的量來重新調整溫度計。

溫度計上端的水銀槽上沒有儲量標尺的時候，柏克曼溫度計可以用下面的方法來調整。當上下兩水銀槽內的水銀已連成一個

連續的水銀柱之後(圖 3, a), 將溫度計下端水銀槽插入盛有冷水的燒杯中。水的溫度必須較純淨溶劑的冰點高出 $1.5-2^{\circ}$ 。經過幾分鐘以後, 很快地從冷水中取出溫度計在毛細管與上端水銀槽相連的地方將水銀柱敲斷(圖 3, b, 點線處)。將溫度計插入熔化着的雪片中, 來檢查溫度計是否適用, 如不成功須重新加以調整。

4. 冰點下降的測定

溶液冰點下降的測定, 要在柏克曼裝置中進行。

柏克曼裝置(圖 4)是用一個具側管不大的試管 a, 試管上口用一個帶雙孔的橡皮塞蓋着, 其中一孔插着柏克曼溫度計 b, 另一孔插着長達管底的攪拌器 B 組成的。這個帶有柏克曼溫度計的試管被套在另一個具有空氣冷凝器作用的大試管 r 中。在不需要十分準確的實驗中, 也可以不用這個空氣冷凝器。沒有空氣冷凝器, 可以大大地縮短測定冰點下降所必需的時間。外管是固定在金屬蓋 d 的孔內, 金屬蓋蓋在盛冷凝混合物用的容器上。蓋上面的其他兩個小孔插着攪拌冷凝混合物用的攪拌器 e 和測量冷凝混合物溫度用的普通溫度計。

用柏克曼裝置測定冰點下降, 是由於兩個單獨的測定所組成:

- (1) 純淨溶劑冰點的測定。
- (2) 溶液冰點的測定。

在熔冰中冷卻到 0° 的蒸餾水, 不會結冰, 爲使它結冰, 要利

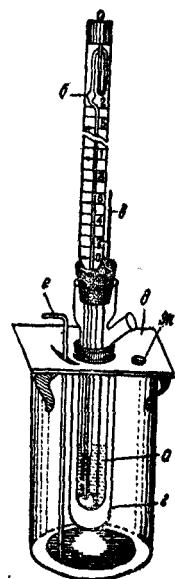
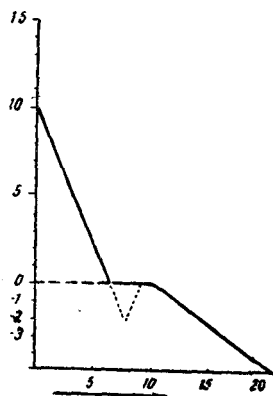


圖 4 柏克曼裝置
a—內管; b—柏克曼溫度計; B—內部的攪拌器
r—外管; d—金屬板;
e—外部的攪拌器; ж—
插攝氏溫度計用的小孔。

用由冰和鹽所組成的冷凝混合物。如果取用多量的鹽，或混合物沒有加以混勻的話，則在混合物裡面就會產生鹽的濃度各不相同，因而結冰溫度也不相同的空間。結果整個混合物凍成一團冰塊，爲了避免這種現象發生，須在混合物中加水。

將盛有溶液的試管插進冷凝混合物中後，柏克曼溫度計的水銀柱便開始下降。因時間的不同，溫度改變的曲線用實線畫在圖 5 中。曲線上所謂溫度恒定的水平部份相當於溶液結冰的溫度。溫度的恒定，用凝固潛熱的放出來解釋。通常，液體在結冰之先有過冷現象發生，溶液溫度會降低到冰點以下（曲線上的點線部份）。任何一種機械的作用，譬如溶液用攪拌器的攪動，都能使不穩定的過冷液體轉變成爲固體。如果攪動無濟於事，則應往溶液中投進一小塊純冰，於是慢慢地會引起結晶作用。



以分鐘計算

圖 5 溶液的冷却曲線

當溶液結冰時，結晶出來的僅是純淨的溶劑，溶液的濃度變得更大，冰點更爲降低。過度的過冷現象會引起大量溶劑的突然結冰，這會在溶液的冰點測定中引起很大的誤差。爲了消除這種過度的過冷現象，冷凝混合物的溫度不應比溶液的預計結冰溫度高出 3° 以上。在精確的測定時，如果過冷現象超過 0.3° ，就要對溶劑的冰點施以改正。

結晶剛一開始生成時，過冷溶液的溫度靠凝固熱的放出而昇高到冰點。在這個溫度昇高的時間內，水銀柱所到達的最高水平位置作爲冰點。溫度上昇最高點的測定，僅限定在 30 秒鐘以內進行，因爲水銀面不久又要開始下降。結冰溫度的下降是由於溶劑結冰之後，溶液濃度的增大所引起的。冰點下降的大小由純溶劑

的冰點和溶液的冰點之差來確定。

5. 實驗(冰點下降法)

儀 器	固 體 試 劑
1. 柏克曼溫度計 1	1. 裝在試管中的各種非電解質, 各以號碼 1、2、3 標記
2. 冷凝混合物用容器 1	2. 氯化鋇
3. 冷凝混合物用容器 下面的鋪墊 1	3. 氯化鉀
4. 帶有玻棒的試管 1	
5. 溶液攪拌器 1	
6. 冷凝混合物攪拌器 1	
7. 帶側管的試管 1	
8. 盛有被測物質的試管 1	
9. 20—25 毫升的移液管 1	
10. 10 毫升的移液管 1	
11. 100 毫升的錐形瓶 1	
12. 化學燒杯 1	
13. 化學用溫度計 1	
14. 稱藥天秤和砝碼組 1	

柏克曼溫度計的使用規則

(1) 溫度計必須經常垂直地放着。

(2) 從裝置上取出的溫度計應裝在底部鋪有濾紙的盒子中或固定在架子上。

(3) 不要把溫度計倒轉過來使下面的水銀槽朝上, 也不要放在桌子上。

(4) 僅當冰塊完全融化之後, 才可以將溫度計從溶液中取出, 因為凍結在冰上的溫度計的水銀槽, 一不小心就很容易破裂。

1) 純淨溶劑的冰點測定

燒杯中盛滿雪片或搗碎的冰塊, 再加進少量的水道水。實