



中国现代自然科学家选集丛书

中国南方图书公司北京编辑部 组编

顾惕人 选编

傅鹰选集

冶金工业出版社

中国现代自然科学家选集丛书

傅 鹰 选 集

中国南方图书公司 北京编辑部 组编

顾惕人 选编

冶金工业出版社

中国现代自然科学家选集丛书

傅 鹰 选 集

中国南方图书公司北京编辑部 组编

顾惕人 选编

冶金工业出版社出版发行

(北京北河沿大街嵩祝院北巷33号)

新华书店总店科技发行所经销

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张9 1/4 插页1 字数 244 千字

1990 年 3 月第一版 1990 年 3 月第一次印刷

印数00,001~750册

ISBN 7-5024-0584-4

N·6 定价10.80元

《傅鹰选集》简介

《本书是《中国现代自然科学家选集丛书》之一。

傅鹰教授(1902—1979)是我国著名化学家,是我国现代胶体和表面化学的主要奠基人。他发现了同系物的吸附规律有时呈现出与Traube规则完全相反的现象;对影响溶液吸附的诸因素进行了系统的研究;最早设计了利用润湿热测定固体粉末比表面的方法(比B.E.T.法早8年);发展了测定多孔固体比表面的气体吸附热力学方法;将B.E.T.气相多层分子吸附公式合理地推广应用于自溶液中的吸附。

本《选集》选编了傅鹰教授包括上述成果在内的代表性论文11篇,著名科学通论1篇,以及两本优秀教材的精华章节。较充分地反映了他的学术成就和学术思想。

“Selected Works of Fu Ying” Brief Introduction

This is one of the monographs in “Series of Selected Works of Chinese Modern Natural Scientists”

Professor Fu Ying was one of the most famous chemists in China, and was the principal founder of the modern colloid and surface chemistry in this country. He discovered the phenomena of reversal of Traube's rule in adsorption of homologs from solutions in certain cases, investigated the various effects on the adsorption from solutions systematically, proposed the original method of Specific surface area determination by heat of wetting of the adsorbent by a given liquid (eight years earlier than that of the B. E. T. method), developed the method of surface area determination of porous adsorbent by the thermodynamics of adsorption of gases, and extended the applications of the B. E. T. multimolecular adsorption isotherm equation to the adsorption from solution rationally.

This “Selected Works” includes professor Fu Ying's eleven representative research papers, one famous scientific general review, and the selected chapters or sections from his two excellent textbooks. It is suggested that professor Fu Ying's professional successes as well as his educational and research thought would be reflected in this “Selected Works” sufficiently.

傅鹰教授^①(1902—1979)

(代 序)

傅鹰教授祖籍福州，生于1902年1月19日。1919年就读于燕京大学，1922年赴美留学，1928年毕业于Michigan大学研究院，获科学博士学位。1929年回国，先后执教于协和医学院、东北大学、青岛大学、重庆大学和厦门大学。1945年再度赴美，继续在Michigan大学研究院工作。傅鹰教授在美国听到中国人民解放军回击英舰挑衅的消息，感到中国人民真正站起来了。1950年欣然偕夫人有机化学家张锦教授回国，先后在北京大学工学院、清华大学、北京石油学院任教。1954年到北京大学化学系主持建立胶体化学教研室，任主任。1955年被推举为中国科学院学部委员。1962年任北京大学副校长。1979年病逝北京。

傅鹰教授热爱教学工作，他的讲课深入浅出，富于启发性。凡听过他讲课的同志，无不为他渊博的知识、严密的逻辑和生动的语言所吸引。他善于掌握和活跃课堂的气氛，并常穿插一些科学典故，使讲授内容在不知不觉中给听者留下了不可磨灭的印象。但很少有人知道他在课堂上的一言一例都是事先经过深思熟虑的。

傅鹰教授曾编写过物理化学、胶体科学、化学热力学、化学动力学和无机化学等多种教材。这些教材内容丰富、结构严谨、文笔流畅，深受读者喜爱。可惜正式出版的只有《化学热力学导论》和《大学普通化学》。他在《化学热力学导论》的序中说：“编写课本既非创作，自不得不借助于前人，编者只在安排取舍之间

① 本文曾经中国化学会常务理事们审阅。选自《物理化学学报》Vol.2, No. 4, P291 (1986)。纪念黄子卿、傅鹰、蔡镗生、吴学周专刊——编者注。

略抒己见而已。编此书时曾参考……诸家著作。移植仿效在在皆是。但编书如造园，一池一阁在拙政园恰到好处，移至狮子林可能只堪刺目；一节一例在甲书可引人入胜，移至乙书可能即味同嚼蜡。若此书中偶有可取，主要应归功于上列诸家；若有错误，点金成铁之咎责在编者。”这些话很值得我们认真学习与思考。

傅鹰教授是中国少数有突出贡献的胶体和表面科学家之一。早在本世纪20年代至50年代，傅鹰教授曾长期在美国 Michigan 大学胶体化学实验室进行表面化学特别是吸附的研究，并曾取得许多重要的结果。例如，发现同系物的吸附规律有时呈现出与 Traube 规则完全相反的现象；最早设计了利用润湿热测定固体粉末比表面的方法（比 B.E.T. 法早8年）；发展了测定多孔固体比表面的气体吸附热力学方法；开展了一系列液相吸附热力学的研究；发现并确证固体自溶液中的吸附也存在多分子层的情形等等。这些都是国际学术界所公认的，并经常被有关专著、教科书和科学文献所引用。傅鹰教授在科研中勇于开拓，经常指导并鼓励学生去研究新课题。他十分关心胶体化学在国民经济中的应用，曾多次亲临大庆油田、北京油漆厂指导工作。

傅鹰教授是我国著名的化学家，是新中国胶体化学发展的主要奠基人。同时，他又是一位坚定的爱国者，是我们党的诤友。傅鹰教授刚正不阿的为人，一丝不苟的治学态度和热心从事化学教育事业的形象，将永远留在化学界后辈的心中。



傅鹰

目 录

硅胶自溶液中的吸附.....	1
在二元液体混合物中活性炭的润湿热.....	14
活性炭和硅胶的比表面.....	27
自二元溶液的多分子层吸附.....	41
自溶液中吸附的热力学 III. 液体-空气界面上的吸附...	61
对 Mizushima 的测定粉末表面积方法的意见	73
脂族胺在硅胶上的吸附能.....	76
多孔性吸附剂的比表面.....	92
自溶液中吸附的热力学 IV. 吸附的温度效应.....	109
高等学校的化学研究——一个三部曲.....	118
混合溶液的吸附 I. 盐酸-醋酸、醋酸-草酸、盐酸- 草酸的吸附.....	135
二元混合酸的萃取分析.....	158
化学热力学导论 (节选)	188
大学普通化学 (节选)	250
附 录1 傅鹰学术著作目录(顾惕人收集整理).....	281

硅胶自溶液中的吸附^①

(1929年)

关于活性炭和硅胶作为吸附剂已进行了大量研究工作，但不同作者所报道的结果是有争论的，并且缺乏令人满意的有普遍意义的结论。Bartell和E.J.Miller^[1]的工作曾设想文献中报道的许多不规则的结果是由于使用的吸附剂中含有杂质，因而他们制备了一种无灰的活性炭。并利用精确的实验方法进行了观察，用纯活性炭得到的结果是有规则的。上述研究工作的成功，促使我们对硅胶作相似的吸附研究^②。

众所周知，活性炭自水溶液中吸附比自有机溶液或有机液体中吸附具有更高的吸附能力。Patrick及其同事们表明^[2]，硅胶自有机液体中具有最好的吸附能力。本实验室研究了液体对固体的粘附张力^[3]，明确表明活性炭对有机液体具有高的粘附张力，但对水却具有较低的粘附张力。而硅胶对这些液体的粘附张力的大小顺序刚好与活性炭相反。通常可以认为，对活性炭具有高粘附张力的液体对硅胶将显示出低的粘附张力，反之亦然。当其它条件都相同时，自对固体具有最低粘附张力的溶剂中吸附应该是最大的吸附。因此，硅胶作为吸附剂其吸附效果应该与活性炭有很大的不同，事实上与活性炭作为吸附剂的效果相反。

Patrick及其同事们^[4]已经对水化硅胶的吸附性质进行了广泛的研究。他们研究了气体和蒸气的吸附，研究了自溶液中吸附NaOH，以及自有机液体中的吸附。他们还研究了硅胶的润湿热

① 本文与F.E.Bartell (第一作者)合著。内容取自傅鹰1928年在 Michigan大学研究生院为取得科学博士所提出的学位论文中的一部分——编者注。

② 本文并不想提供一个包括二氧化硅和硅胶吸附研究工作的完整文献目录。这样的文献目录应该包括Bemmelen的经典研究工作和许多其他作者的研究工作。此处所引用的参考文献仅只说明是和本文最密切相关的著作。

和吸附热, 以及用其他液体置换水化硅凝胶中的水。后者也曾被Firth和Purse^[5]所研究, 他们认为凝胶中的水能完全被醇所置换。这与Patrick的结果是不一致的。已报道的活性最大的凝胶是Holmes和Anderson^[6]以及Holmes、Sullivan和Metcalf^[7]制备的凝胶, 他们采用加入过量的镍和铁盐稀溶液的方法从水玻璃溶液中沉淀出硅凝胶。当硅凝胶在低温下慢慢干燥后, 再用盐酸除去这些盐。Jones^[8]以及Joseph和Hancock^[9]研究了石英以及经过长时间灼烧后的硅胶的吸附。Mukherjee及其同事们^[10]用含有约85%水的硅凝胶研究了吸附作用。

硅胶的制备方法

由于水化硅凝胶具有较大的活性, 因此在以前的所有研究工作中, 几乎均优先选用水化硅凝胶, 而不用脱水凝胶或二氧化硅。凝胶的制备主要是采用MacGavack和Patrick^[11]所用的方法, 加入盐酸使硅胶从水玻璃中沉淀出来, 然后洗涤除去电解质。本文研究的硅凝胶首先是用这种方法制备的, 然后加热使其部分脱水。这种处理方法可得到活性很好的凝胶。但这种方法是不能令人满意的, 因酸保留在凝胶中, 在不影响凝胶活性的条件下, 很难将其除去。同时也发现这种凝胶通常被痕量钠盐所粘污, 钠盐的存在不影响凝胶吸附气体的活性, 但在研究盐的水解吸附时是不适用的。在试验了许多方法之后, 最后采用了Ebler和Felner^[12]的方法。将纯四氯化硅蒸馏到用碎冰块围绕的电导水中, 直至生成的溶液略带微蓝色为止。通常在1小时内溶液变成凝胶。此凝胶在约60℃的低温下加热, 以除去大部分的酸和水, 然后将其转移到石英坩埚中, 在260℃的电炉中加热2小时。不等冷却至室温, 即将凝胶从电炉中取出并立即倒入温热的电导水中, 利用倾泻法洗3~4次后, 将凝胶再次放入260℃的电炉中。实际上凝胶中的酸在第一次处理时即全部除去了, 为了保证完全除去杂质, 此过程至少重复6次。分析结果表明, 此硅胶中不含氯, 并且用氢氟酸处理也未留下残渣。这样制备的硅凝胶慢慢脱

水，直至水的含量减少到约 4 % 为止，此后进一步用喷灯加热脱水。根据经验，可以在此过程中使硅胶减至恒重，以避免延长加热时间而降低其吸附能力。制备一定数量的这种凝胶，可使整个研究工作使用一致的样品。

实 验 方 法

吸附量的测定如下：将一定量溶液，40cc，放入预先除去空气和充满CO₂的带有玻璃塞的细颈瓶中，加入精确称量的 0.6 到 0.8g 硅胶，震荡 4 小时后，用滴定法测定溶液浓度的变化。在每次滴定时要小心地除去CO₂。由于没有进行溶剂吸附的校正，也没有考虑由于溶质被吸附而引起的体积变化，显然表 中以 x/m 表示的吸附量（以每克硅胶吸附的毫克当量表示）是不十分精确的，毫不怀疑会引入误差，但是当体积变化小、而且溶液很稀以致溶剂被吸附不会使溶液体相的浓度发生实质性变化时，则误差必定是很小的。

实 验 结 果

碱的吸附

按照Harned的方法^[13]，用硫酸锂和氢氧化钡制备氢氧化锂

硅胶吸附无机碱 表 1

碱	平衡浓度	x/m	碱	平衡浓度	x/m
LiOH	0.0502N	1.93	KOH	0.0631N	1.55
	0.0245	1.58		0.0345	1.32
	0.0100	1.24		0.0159	1.06
	0.0040	0.97		0.0090	0.91
	0.0025	0.85		0.0049	0.75
NaOH	0.0630N	1.70	NH ₄ OH	0.0760N	1.23
	0.0338	1.38		0.0298	0.85
	0.0199	1.12		0.0191	0.71
	0.0100	0.90		0.0112	0.60
	0.0040	0.66		0.0045	0.39

溶液。其它的碱为化学纯试剂。按上面所述操作步骤，用硅胶处理后，用滴管吸取一定量液体，以溴百里蓝为指示剂进行滴定。全部实验均采用双样。表1所示数据至少是4次独立测定的平均值。

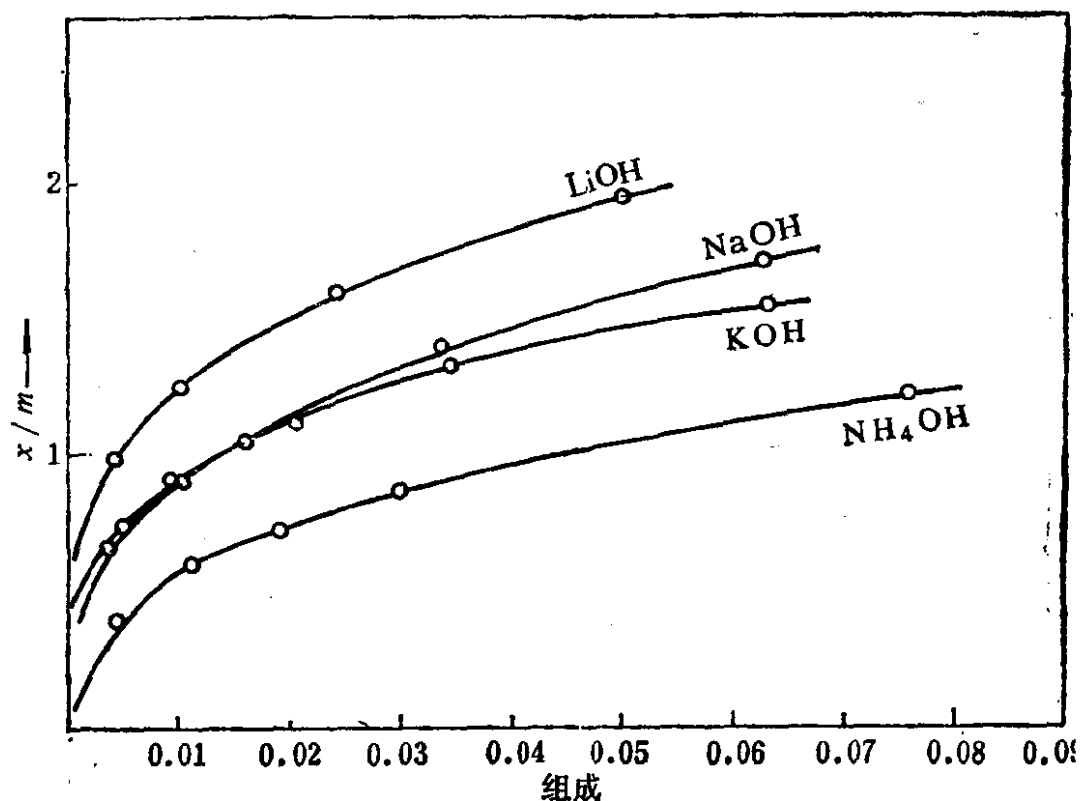


图 1 吸附无机碱

以平衡浓度值为横坐标与 x/m 作图得到的曲线示于图1。图1中所示为典型的吸附等温线。说明吸附或表面反应必然是占优势的，在这些体系中“化学反应”可以而且也可能发生，但仅仅局限在表面上发生才似乎是可能的。事实上这些反应是Freundlich和其他学者已经讨论过的“多偶极”型吸附。因为用的是很稀的溶液，因此没有理由认为不是吸附而是其它的过程。

酸的吸附

无机酸 所用的盐酸是用电导水稀释的恒沸点的酸。硝酸、硫酸和过氯酸是化学纯试剂。这些酸得到的结果示于表2。

结果表明，硅胶不能吸附这些无机酸（即吸附量在实验误差的极限范围内）。这与Mukherjee及其同事们观察的结果相反，

硅胶吸附无机酸 表 2

酸	平衡浓度	x/m	酸	平衡浓度	x/m
盐酸	0.0103N	0.000	硫酸	0.0101N	0.000
盐酸	0.1052	0.000	硫酸	0.1000	0.002
硝酸	0.0096	0.000	过氯酸	0.0084	0.000
硝酸	0.0987	0.000	过氯酸	0.0913	0.000

硅胶吸附有机酸 表 3

酸	平衡浓度	x/m	酸	平衡浓度	x/m
甲酸	0.0100N	0.009	酒石酸	0.0125N	0.002
甲酸	0.0994	0.010	酒石酸	0.0892	0.004
乙酸	0.0099	0.006	乳酸	0.1038	0.004
乙酸	0.0410	0.006	草酸	0.0101	0.000
丙酸	0.0104	0.007	草酸	0.1064	0.000
丙酸	0.0548	0.006	苯甲酸	0.0130	0.053
丁酸	0.0090	0.005	苯甲酸	0.0216	0.053
丁酸	0.0503	0.006	水杨酸	0.0088	0.053
琥珀酸	0.0100	0.007	水杨酸	0.0165	0.06
琥珀酸	0.0316	0.008			

他们使用的凝胶含有约85%的水，可能二者之间的差别是由于凝胶的含水量不同而引起的。

有机酸 使用的全部有机酸均经标准方法纯化，随后进行的吸附处理方法亦如上所述。这些酸得到的结果示于表3。

表中结果指出：除草酸外，硅胶对所有的有机酸都有少量的吸附。对水杨酸和苯甲酸的吸附量最大。水杨酸和苯甲酸的结果是不足为奇的，因为这些酸只能微量的溶解于水①。

硅胶自水溶液中吸附如此微量酸的事实并不意味着硅胶不吸

① 含水量为4%的水化二氧化硅的研究结果表明，其吸附碱的总量要比无水二氧化硅的大很多，而对有机酸亦有较大的吸附，但水化二氧化硅对同系列无机碱和有机酸的吸附次序与上面所述的相同。最近发表的文章指出，水化二氧化硅具有较大的吸附能力，可能是因为它具有较大的比表面。

硅胶自四氯化碳中吸附脂肪酸

表 3a

平衡浓度	x/m (毫克分子/克SiO ₂)	平衡浓度	x/m (毫克分子/克SiO ₂)
甲	酸	丙	酸
0.0158N	1.35	0.0135N	1.07
0.0337	1.55	0.0309	1.22
0.0911	1.90	0.0500	1.30
0.2187	2.29	0.0890	1.41
0.5248	2.72	0.2779	1.70
		0.5010	1.82
乙	酸	丁	酸
0.0204N	1.24	0.0144N	1.03
0.0347	1.36	0.0393	1.16
0.100	1.66	0.0740	1.26
0.2771	2.00	0.162	1.38
0.5502	2.24	0.251	1.43
		0.4025	1.53

附这些酸。这么微量的吸附是由水的溶剂作用而引起的。如果以某些有机液体作为溶剂取代水，将得到完全不同的结果，这将在其他文章中报道。所以本文仅只讨论自四氯化碳中吸附脂肪酸方面的系列工作。

若以活性炭为吸附剂自水溶液中吸附脂肪酸，吸附量随链长的增加而有规律地增加。上面的结果说明，硅胶对脂肪酸吸附的次序正好与活性炭相反，即这些酸的吸附量随链长的增加而减少。这些酸降低水溶液表面张力的次序与分子量增加的次序是一致的。而且酸的碳链的增加和这些酸溶液与活性炭之间界面张力降低的次序相同，而与硅胶之间界面张力降低的次序相反。显然，在硅胶对这些酸的吸附能力和溶液表面张力降低之间没有明显的关系。进一步看来，按常规叙述的Traube规则^[14]不适合于硅胶的吸附。Holmes和Mckelvey也指出了这一事实^[15]。

水解吸附

Bartell和E.J.Miller^[1]、Miller^[16]和Kolthoff^[17]在无

灰活性炭的研究中指出，用适当方法制备的活性炭吸附有机酸和无机酸，但对无机碱不吸附。另一方面，本文发现所用的无杂质硅胶能吸附无机碱和微量的有机酸，但对无机酸完全不吸附。在所研究的浓度范围内（自0.1*N*到0.001*N*），发现碱的吸附在实验误差极限内遵守Freundlich方程。

Bartell和Miller^[1]观察到纯活性炭能水解吸附许多无机和有机中性盐，其研究结果后为Miller^[18]所证实。由事实得出，活性炭优先吸附酸而将碱性组分留在溶液中。硅胶优先吸附碱，因此可预计它对盐溶液同样也会发生水解吸附，活性炭和硅胶吸附之间的差别在于，后面的情况应当是酸而不是碱被分离出来并留在溶液中。由实验发现的这个情况如表 4 所示。

纯硅胶对碱金属盐的水解吸附 表 4

盐 (N)		1gSiO ₂ 释放出的	盐 (N)		1gSiO ₂ 释放出的
(40cc溶液)		0.01N的酸量(cc)	(40cc溶液)		0.01N的酸量(cc)
甲酸钠	0.05	2.64	水杨酸钠	0.05	1.26
乙酸钠	0.05	2.94	NaCl	2	1.88
丙酸钠	0.05	5.13	NaNO ₃	2	1.84
丁酸钠	0.05	5.20	NaClO ₃	2	1.75
酒石酸钠	0.05	3.22	Na ₂ SO ₄	0.25	0.25
苯甲酸钠	0.05	3.91	KCl	2	1.60
草酸钠	0.05	2.20	LiCl	2	2.03

虽然无机碱易被硅胶吸附，无机酸不易被吸附，但是它们的盐在被硅胶吸附过程中明显地发生了微量的水解。在某些实验中发现，对强无机酸的碱金属盐来说，吸附后使0.02*N*溶液的pH值从7.0变到5.2，释放的酸量很小，几乎不能用碱滴定。对有机酸的盐溶液来说，硅胶对盐中酸的吸附要比无机酸大，最初认为此与较高水解作用的结果是不一致的，在某些情况下，自40cc的0.05*N*溶液中释放出的酸量相当于5cc的0.01*N*NaOH。但是在上述结果中并未出现同Bartell和Miller关于活性炭的相一致的结果。他们的研究表明，活性炭释放的碱量与吸附酸的能力大小

相同，此酸是与阳离子化合的酸。然而这种明显的矛盾能按下述的考虑进行解释，因为硅胶可以自无机盐中释放小量的酸，因此必定包括了碱的吸附和脱附的平衡，这种平衡相当大地限制了能被硅胶保持的碱量。然而情形并不如此，碱可以吸附到这样的程度，以致有大量的自由酸留在溶液中。当酸释放出来时，他们有倾向中和被吸附的碱。在某种意义上说是以酸的强度和吸附能力为依据的，酸越强则在硅胶表面上就有更多的碱被它们中和。通常有机酸较无机酸弱，它们不能有效地除去吸附的碱，因此将发生更多的水解。为了检验上面的假定，进行了下述实验。

硅胶用NaOH处理后，倾滗出碱溶液，然后用电导水洗两次，每次用25cc。滴定倾滗溶液和洗涤水，以测定吸附碱的总量。洗涤后粘着在硅胶上的水量用重量法测定。因为被吸附的碱量是已知的，因此粘着在硅胶上面的水量就能够测定出来。然后，分别加入一定体积的（40cc）浓度近似相等的各种酸到硅胶中，振荡4小时，测定中和被吸附碱所用的酸量。这时发现无机酸能除去全部的吸附碱，而有机酸常常在硅胶上留下一些吸附的碱，甚至当加入的酸量大于中和碱所需的量时也如此。

利用不同的酸置换吸附的NaOH

表 5

酸 (40cc)	在SiO ₂ 上的 0.01N NaOH(cc)	SiO ₂ 吸收 的酸 (cc)	留在SiO ₂ 上 的NaOH(cc)
盐 酸	29.50	29.47	0.03
硝 酸	29.43	29.43	0.00
甲 酸	29.40	28.00	1.40
乙 酸	30.00	27.40	2.60
丙 酸	29.40	26.80	2.60
丁 酸	29.70	27.00	2.70
苯甲酸	29.12	27.40	1.72
草 酸	29.32	27.00	1.32
水杨酸	29.24	28.30	1.04

从表5看出，酸置换碱的次序正好与它们盐的水解吸附增加

的顺序相反。同时也表明，酸越强则会有更多的碱被置换下来。表5中最后一行所示的水杨酸是一个例外，除了无机酸之外它置换了最大量的碱。如果我们考虑到不同酸具有不同的吸附能力，则这种表观上的不规则就不会存在。因为已发现在所采用的酸中间水杨酸是能被吸附最多的酸。

Miller^[18]在研究活性炭对无机盐的吸附时发现，就吸附性质来说是纯粹的水解吸附。而没有一个盐作为整体被吸附。在本文中我们希望测定硅胶是否对中性盐的吸附也是纯粹的水解吸附。为了解决这个问题，单独滴定释放出的酸是不够的，因为分子吸附和水解吸附二者可以同时发生，用滴定的方法不能区分它们。因此，除了测定溶液中存在的自由酸以外，还需要测定吸附前后阳离子和阴离子二者的浓度。如果吸附过程包括了水解，那么溶液中阳离子浓度的减少应该与溶液酸性增加成正比，而阴离子的浓度应该保持不变；另一方面，如果分子和水解吸附二者同时存在，则不会得到这样的比例关系。为了检验这一点，将40cc KCl溶液（近似1N）用大约3g纯硅胶处理，然后测定阳离子和阴离子二者的浓度。利用Smith的过氯酸法测定钾^[19]，用硝酸银容量法测定氯。得到的结果如下：

吸附前

10cc KCl溶液需要21.06cc AgNO₃ (0.50N)

20cc溶液给出2.9138g KClO₄

溶液是中性的。

吸附后

10cc溶液需要21.07cc AgNO₃

20cc溶液给出2.9118g KClO₄

释放出3.30cc (0.01N) 的酸。

总共测定了4个样品，每种情况都得到相似的结果，在不同测定中出现的偏差都落在测定方法的精度范围内。释放出来的水解酸量相当于0.0045g KClO₄，而用过氯酸法测定的钾的减少量相当于0.004g KClO₄（4次测定的平均值）。因此吸附过程溶液中K