



32

應用膠體化學

增訂化學工業大全

(32)

應 用 膠 體 化 學

厚木勝基原著

陸志鴻原譯

呂克明補譯修訂

RW 71/557/01

商 務 印 書 館 出 版

目 次

緒言	1
第一章 膠體之定義與通性	3
第一節 膠體之定義	3
第二節 分散系與膠體系	6
第三節 溶膠體之通性	8
第四節 凝膠體	12
第二章 溶膠體之製法	14
第一節 凝集法	14
1. 因溶液之條件變化所起之凝集	17
2. 還原後之凝集	17
3. 氧化後之凝集	18
4. 因水解作用所起之凝集	18
5. 其他種種化學反應所起之凝集	18
第二節 分散法	18
1. 機械分散法	19
2. 電分散法	22
3. 沈澱劑除去法	23
4. 解膠法	23
第三節 膠體粒子之生成與其結構	24
第三章 界面及界面張力	29
第一節 表面張力	29
1. 表面張力之解說	29
2. 表面張力之測定	32
3. 表面張力之變化	36

第二節 液體與液體間之界面張力	37
第三節 固體之表面張力	38
第四節 溶膠體之界面張力	40
第四章 吸附	41
第一節 吉勃氏之吸附理論	41
第二節 傅勞因特里氏吸附等溫曲線	44
第三節 用固體時氣體之吸附	49
第四節 固體上液體之吸附	55
第五節 固體上固體之吸附	58
第六節 液體上氣體之吸附	58
第七節 液體上液體之吸附	59
第八節 固體上溶質之吸附	60
1. 非電解質之吸附	60
2. 電解質或離子之吸附	63
3. 膠體之吸附	63
4. 溶質吸附之應用	64
第九節 黏結及黏附	67
第十節 吸附層之構造	68
第十一節 吸附與第二次諸反應	74
1. 吸附與解膠或凝結	74
2. 吸附與接觸反應	74
第十二節 吸附劑	75
1. 矽酸鹽及矽酸凝膠	75
2. 吸附炭	77
3. 吸附劑之比表面積	79
第五章 界面之電性	81
第一節 電滲	82

第二節 電泳	85
第三節 流動電壓	90
第四節 泳動電位	92
第五節 動的界面電位差與靜的界面電位差	92
第六節 介電常數與介電力	95
第七節 雙電層	98
1. 雙電層之觀念	98
2. 雙電層之生成	100
3. 雙電層與凝膠體之凝結	101
第八節 膠體粒子之帶電量	102
第六章 溶膠體之光學性質	107
第一節 溶膠體之渾濁	107
第二節 丁鐸爾現象	110
第三節 超顯微鏡	117
第四節 溶膠體之雙折射	123
第五節 膠體之X射線分析	124
第六節 溶膠體之色	125
第七章 膠體分散相之運動、大小、形狀、組織及分離	130
第一節 沉降	130
第二節 布朗運動	136
第三節 膠體粒子之單位與其大小	141
第四節 膠體粒子之組織與形狀	144
第五節 膠體粒子大小之測定	147
1. 用顯微鏡之直接測定	148
2. 用沉降速度之測定	148
3. 由單位容積中粒子數而算出之法	150

第六節 擴散	151
第七節 滲透壓	153
第八節 滲析	160
1. 滲析裝置	161
2. 滲析之應用	163
3. 電解滲析	165
第九節 陶南氏之隔膜平衡	167
第十節 超濾過及超離心力分離	171
1. 超濾過	171
2. 超離心力分離	176
第八章 黏度	177
第一節 黏度之定義	177
第二節 黏度之測定	178
1. 毛細管黏度計	178
2. 落球式黏度計	180
3. 同心圓筒式黏度計	181
第三節 液體及真溶液之黏度	183
第四節 膠體溶液之黏度	185
1. 憎液溶膠體之黏度	185
2. 親液溶膠體之黏度	188
3. 膠體溶液黏度之不規則性	192
4. 黏度起變化之原因	194
第五節 黏度之應用	195
1. 製膠工業	195
2. 橡膠工業	195
3. 纖維素酯之製造	196
4. 黏膠法之人造絲工業	196
5. 紙漿及造紙工業	197
6. 紡織工業	197
7. 澱粉工業	197

第九章 溶膠體之安定性與其凝結	198
第一節 溶膠體之安定性	198
第二節 憎水溶膠體之凝結	200
1. 無電荷之憎水溶膠體之凝結	200
2. 帶電憎水溶膠體粒子之凝結	203
3. 黏附之或然率	204
4. 凝結值	205
5. 凝結值與溶膠體之濃度	211
6. 凝結速度與凝結測定法	211
第三節 親水溶膠體之凝結	212
1. 親水溶膠體之凝結	212
2. 鹽析	215
3. 丹寧之凝結作用及其應用	217
4. 集積作用	219
第四節 溶膠體之保護作用與增感作用	219
1. 保護作用	220
2. 增感作用	222
第五節 凝結之應用	223
1. 橡膠溶液之凝結	223
2. 黏膠絲素之凝結	224
3. 糖汁之凝結精製	225
4. 水之精製	226
5. 生化學化合物之精製	226
6. 肥皂之鹽析	227
7. 鞣革	227
第十章 膠體分散相之結合水	228
第一節 氫氧化水	228
第二節 水合水	228
第三節 結合水	230
第十一章 凝膠體	235

第一節 凝膠體之定義	235
第二節 凝膠體之結構	237
第三節 凝膠質之分類	239
第四節 凝膠質之生成	240
1. 所使用固體之特性	241
2. 濃度	241
3. 溫度	242
4. 沈澱速度	242
5. 攪拌	242
6. 鹽類之存在	243
7. 非電解質之存在	243
第五節 觸變	243
第十二章 彈性凝膠體之性質	245
第一節 離漿	245
第二節 膨化	246
1. 膨化之測定	247
2. 膨化速度	247
3. 膨化壓與膨化熱	248
4. 藥品對於膨化之影響	251
5. 膨化之機構	252
第三節 凝膠體內之擴散	253
第四節 凝膠體內之反應	254
第五節 凝膠體之滯後現象與老成	255
第十三章 非彈性凝膠體之性質	258
1. 矽酸凝膠之製造	258
2. 矽酸凝膠之吸水及脫水	259
第十四章 凝膠體之機械性質	264
第一節 可塑性	265
第二節 彈性	266

第三節 強度	270
第十五章 乳濁液	272
第一節 乳濁液之生成	272
第二節 乳濁液之性質	275
1. 乳濁液之種類	275
2. 乳濁液之濃度	276
3. 乳濁液中分散相之大小	276
4. 乳濁液之電荷及其運動	277
5. 乳濁液之安定度	278
第三節 乳濁液之生成理論	279
1. 界面張力說	279
2. 黏度說	281
3. 吸附說	281
第四節 乳濁液之應用	283
1. 人造牛酪	283
2. 蛋黃醬	284
3. 糖果類	284
4. 潤滑膏	284
5. 皂化	285
6. 塗料	286
7. 照相感光乳劑	286
8. 其他	286
第五節 乳濁液之破壞	286
1. 用機械力之破壞	287
2. 用物理變化之破壞	287
3. 用電處理之破壞	288
4. 用化學處理之破壞	288
第十六章 蛋白膠體	290
第一節 蛋白溶膠體	290
第十七章 親有機溶劑膠體	295

第一節	親有機溶劑膠體與分散媒之關係	295
第二節	分散系之性質	297
第三節	親有機溶劑溶膠體之凝結	301
第四節	有機溶膠體之乾燥	301
第五節	乾燥凝膠體之機械性質	302

應用膠體化學

緒 言

化學工業上之原料，半製品及製品中屬於膠體(colloid)之物甚多，例如用黏膠絲素(viscose)法製人造絲時，其原料之黏膠絲素即膠體也。又其製品之人造絲亦為膠體也。其他化學工業製造之途中利用膠體性質者頗多。例如精製蔗糖時，糖汁中之膠狀物即利用膠體之凝集與吸附性質而得除去之。要之，膠體化學之應用在化學工業上實隨處可見其例。

本書敘述膠體化學之概要，尤注重於化學工業上之應用實例，以期闡明膠體化學對於化學工業上之關係焉。

爰將本書內容所參考各書籍舉要如下。並對於各著者聊申謝忱。

1. J. Alexander: Colloid Chemistry, vol. I, 1926; vol. III, 1931; vol. IV, 1932.
2. W. Bancroft: Applied Colloid Chemistry, 1932.
3. H. Freundlich: Kapillarchemie, I. Bd., 1930; II. Bd., 1932.
4. E. Hatschek: Viscosity of Liquids, 1928.
5. H. R. Kruyt: Kolloidchemie, 1926.
6. R. E. Liesegang: Kolloidchemische Technologie, 1932.
7. 箕作新六, 膠體化學, 1929 年
8. Svedberg: Colloid Chemistry, 1924.

9. J. C. Ware: The Chemistry of Colloidal State, 1930.
10. A. Kuhn: Wörterbuch der Kolloidchemie, 1932.
11. J. Eggert: Physical Chemistry, 1932.
12. 龜山直人, 電氣化學之理論及應用, 1930 年
13. Colloid Symposium Monograph, vol. 1-9.
14. Kolloid Zeitschrift.
15. Kolloid Beiherfte.

第一章 膠體之定義與通性

膠體(colloid)亦稱膠質，其科學自1861年格累姆(Th. Graham)氏所創設以來，雖至今日，猶難謂為已完全確立。本書開端，首先介紹膠體之定義，並概說其一般性質，以使讀者窺其全豹焉。

第一節 膠體之定義

1861年格累姆氏隔羊皮紙使溶液與其溶劑接觸時，發見如食糖溶液，其結晶性之溶質，能通過羊皮紙而擴散，但如動物膠(gelatin)溶液，其非結晶性之膠狀溶質，則不通過羊皮紙，遂稱如前者一類能通過羊皮紙之物質為晶體(crystalloid)或晶質，而稱如後者一類不通過羊皮紙之物質為膠體或膠質。但此膠體“colloid”一詞之語源，係出自希臘語 κολλα(膠)者也。

依照格累姆氏之觀念，則物質可大別為晶體與膠體二類，前者能透過隔膜而擴散，後者則不能，即後者為非晶體。然其後，關於物質結構之研究漸有進步，膠體由肉眼視之雖非晶體，但由X射線分析等方法觀察之，則知其亦為晶體矣。例如屬於膠體之蛋白、纖維素等，由X射線分析，皆可認定其為結晶體也。從而膠體遂不復能斷定為非結晶體矣。他方面，依照格累姆氏之說，結晶體應非膠體，但由其後之研究，則雖屬結晶體，亦視其在溶劑中分散之方法如何，而知其亦可呈現為膠體，在金屬鹽類中，不乏其例。

如上所述，可知膠體並非物質之本性，可視為在一定之條件下而呈現之物質狀態也。然其一定之條件又究如何？則隨各個情形而異。要之，在物質分散時，不外使其粒子取「一定範圍之大小」之條件耳。

於是乃生「一定範圍之大小」之問題矣。此大小，雖可以超顯微鏡、滲透壓、擴散速度等，測定具有膠體通性之分散粒子之大小而決定之，但實際卻有種種困難，諸學者之意見不盡一致。然以膠體科學權威者所提出之數字例示之，則如次表：

提出者	膠體粒子之大小 (以粒子爲球狀時之直徑)
郭德納(Gortner)氏	1 ~ 100 $\mu\mu$
傅勞因特里(Freundlich)氏	1 ~ 500 $\mu\mu$
奧斯德華(Ostwald)氏	1 ~ 100 $\mu\mu$
齊克蒙第(Zsigmondy)氏	1 ~ 100 $\mu\mu$
鮑古(Bogue)氏	5 ~ 200 $\mu\mu$
$(\mu = 10^{-4}\text{cm.}; \mu\mu = m\mu = 10^{-7}\text{cm.}; \text{\AA} = 10^{-8}\text{cm.})$	

膠體所必具之粒子之大小，隨研究者而有多少差異，本書姑採用 1 ~ 100 $\mu\mu$ 之範圍。如此大小之粒子，適位於原子、分子等極微小的粒子與顯微鏡的粒子之中間。其表面積比諸質量，實居極大，因之其比表面積(specific surface)亦極大，是以有強大之表面能(surface energy)存在，而表現膠體之特異性質。

將膠體之粒子視作球形時，既具有 1 ~ 100 $\mu\mu$ 之直徑，是則普通所謂結晶體之物質，即不能以 1 個分子形成膠體也。考分子之大小，若將其視作球形，則半徑約爲 10^{-8}cm. ，故由其 1 個作膠體，實失之過小。然其分子之多數集合而形成 1 個粒子時，即可作成膠體，例如氫氧化鐵之 1 分子雖未達膠體之大小，其多數之集合體，則可達膠體之大小。結晶質亦然，可由其分子之集合而形成膠體。故膠體者，可謂乃物質在一定條件下之狀態也。

然物質之中，亦有其分子已入於膠體範圍之巨大者。例如纖維素之

分子，係由葡萄糖約 1000 分子之縮合而成，其分子之幅雖不過約 $5 \text{ \AA}$ ，長則達 $6000 \text{ \AA}$ ，即達 $600 \mu\mu$ ，其 1 個分子之全體，入於膠體之範圍。分子若為膠體之大小，則常成膠體而呈現，纖維素乃實際呈膠體之行動者也。

希斯(Hess)及克萊特(Kruyt)氏等嘗主張纖維素為由葡萄糖之分子內脫水而成者，可以 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ 之式表示之，其大小雖遠較膠體粒子為小，然因其分子內有強大之應變存在，故分子因而多數互相凝結，作成膠體粒子必要之大小，而常呈膠體之行動云。然此說為其後各方面之研究所否定，現今已認為纖維素分子乃由葡萄糖之配醣物結合而成巨大之分子者。

與纖維素同樣由巨大分子而成者，尚有澱粉、菊糖(inulin)、果膠(pectin)、石花菜膠(agar agar)、動物膠、絲素(fibroin)、角素(keratin)、橡膠等多數物質。一般，凡巨大分子之化合物，在動植物界有多數產出。此等物質，其分子均為膠體，亦可稱為分子膠體(molecular colloid)。

巨大分子或膠體分子亦可由合成(synthesis)而作之。例如由醋酸乙烯可以作成聚醋酸乙烯(polyvinyl acetate)，由石炭酸與甲醛可以作成白氏塑膠(bakelite，即電木)，由尿素與甲醛可以作成尿素樹脂(urea resin)等是。但此等由聚合或縮合而得之合成物，均為巨大分子，其分子即為膠體。

然須注意者，此等之巨大分子，如以 X 射線分析之，則均為結晶性者。

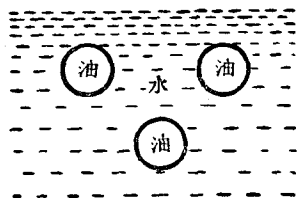
由以上所述，可知膠體云者，係指一定範圍之大小，即 $1 \sim 100 \mu\mu$ 之大小之粒子而言。其粒子則有由小分子之凝集而成者，與由一個巨大分子而成者之別。前者乃其物質在一定條件之下而呈現之狀態，後者則為其物質之本性。

膠體之性質除粒子之大小與結構之外，當然亦受其形體、電荷、含液等所左右，情形極其複雜。關於此等諸項，以下當順次述之。

第二節 分散系與膠體系

膠體可成為溶液，亦可成為凝固體而存在。成為溶液者稱為溶膠體或單稱溶膠（sol），又稱懸膠體，其性質易知。茲先將膠體溶液說明之。

奧斯德華（Wo. Ostwald）氏就均勻混合之二相系，稱為分散系（disperse system）。於兩相之接觸處，有凸出之界面而周圍受包圍限

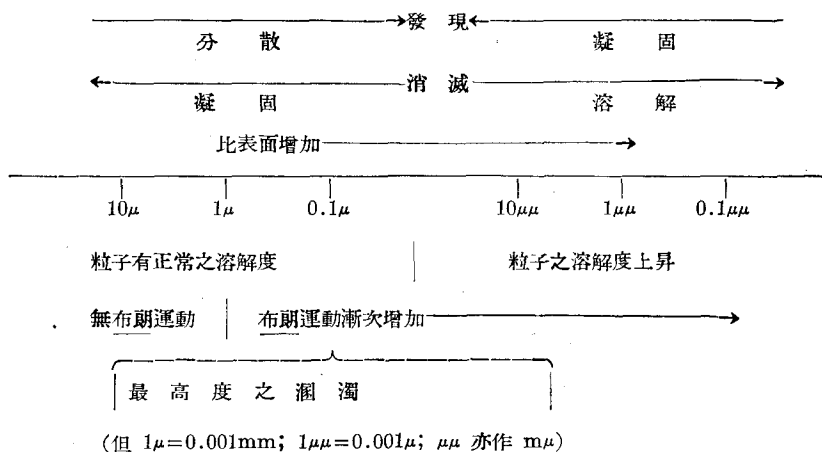


第 1 圖

隔之相，稱為分散相（disperse phase），有凹入之界面而成連互之相，稱為分散媒（dispersing medium）。第 1 圖中油為分散相，水為分散媒。即分散相與溶液中之溶質（solute）相當，而分散媒則與溶劑（solvent）相當。

奧斯德華氏將分散系分類之如次表。

分 散 系		
大粒子分散	膠 體	分子或離子溶液
	分散度漸次增高	
0.1 μ 以上之大粒子不通過濾紙	0.1 $\mu \sim 1 \mu$ 之粒子，可通過濾紙而不通過超濾紙	1 μ 以下之粒子，通過超濾紙
顯微鏡下可見之	顯微鏡下不能見之，但以超顯微鏡可見之	超顯微鏡不能見之
不滲析	不滲析	可滲析
最 高 度 之 膠 體 性 （乳光，接觸作用等）		



分散系更因分散相與分散媒之有氣體、液體、與固體之分，而作成各種之系。

分散相	分散媒	例		
		分子分散	膠體	大粒子分散
固體	液體	食鹽水溶液	金、銀等分散系	水中之沙
固體	固體	明礬等混合結晶	分散金於玻璃中所成之假寶石	花崗岩等
固體	氣體	—	本生燈之燃燒生成物	香煙之煙與煤煙等
液體	液體	水與酒精	礦油與動物膠等水溶液	魚肝油乳濁液
液體	固體	結晶水	沸石(zeolite)	包藏液體之礦石
液體	氣體	—	—	霧、水蒸汽、雲
氣體	液體	水中溶解氣體	—	水泡
氣體	固體	固體中溶解氣體	稀少	熔岩
氣體	氣體	通常隨處可存在	—	—

上列諸例中，化學工業上重要之膠體乃以液體為分散媒而以固體或液體分散於其中之系也。以液體為分散媒之膠體分散系，即所謂溶膠