



中等專業學校教學用書

物理化学及膠体化学

下 册

A. I. 庫里曼 著

高等教育出版社



中等專業學校教學用書



物理化学及膠体化学

下 册

A. I. 庫里曼著

周 念 祖 譯

李 存 朴 校

高等教育出版社

本書系根据苏联食品工業出版社 (Пищепроиздат) 出版的庫里曼 (А. Г. Кульман) 著“物理化学及膠体化学”(Физическая и коллоидная химия) 1949 年版譯出。原書經苏联食品工業部学校司審定为食品工業中等技術学校用教科書。

本書中譯本分上下兩册出版:上册为第一編物理化学;下册为第二編膠体化学。

物理化学及膠体化学

下 册

А. Г. 庫里曼著

周念祖譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

書號 13010·205 開本 850×1168 1/32 印張 6 12/16 字數 186,000

一九五六年十二月上海第一版

一九五六年十二月上海第一次印刷

印數 1-8,500

定價(8) 洋 0.80

目 次

第二編 膠体化学

第一章	膠体分散体系	239
第二章	膠体体系的光学性質及动力性質	244
第三章	吸附	271
第四章	憎水膠体的溶膠	312
第五章	親水膠体的溶膠	346
第六章	冻凝状态	410

第二編 膠体化学

第一章 膠体分散体系

§ 1. 關於膠体的概念 謝里米(Сельми) (1844 年)在研究各种生物液体(原生質、淋巴、血液、血清等)时,曾注意到,这些液体在許多性質方面与通常的溶液有所不同。

格萊姆 (1861 年) 曾經研究过溶質在滲析器中通过半透膜的擴散情况。格萊姆滲析器为一不大的玻璃儲存器 A (圖 68), 其底 ab 为羊皮紙或牛膀胱。儲存器內充以試液, 然后將它放入一盛有水的容器 B 中。如果滲析器內充以蔗糖溶液, 則經過一定的時間以后, 可以發現在容器 B 的水中含有此物質。这說明蔗糖的微粒是能夠透过(擴散)半透膜的。同样, 葡萄糖、尿素、各种電解質等均能以或大或小的速度透过半透膜。这类物質在固态时形成晶体結構的物体, 因此格萊姆把它們称为晶体。

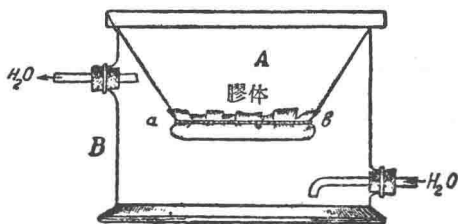


圖 68. 格萊姆滲析器。

如果在滲析器 A 內充以膠的水溶液, 則即使經過足夠長的時間以后, 在容器 B 中也不會發現有膠的存在。同样的現象还見之於各种蛋白質(明膠、植物性蛋白等)及粘膠等等。此类物質在固态时通常沒有明顯的晶体結構, 在外觀上为無定形体。格萊姆把它們总称为膠体(КОЛЛОИД——語源出自希臘文 kolla——膠)。含有膠体的溶液称为膠

体溶液,与含有晶体的真溶液不同。

格萊姆假定:所有物質,按照它們在滲析器中擴散能力的不同,可分为兩类——晶体及膠体。但俄罗斯科学家們首先确認,同一物質因条件之不同可以顯示膠体的性質,也可以顯示晶体的性質。例如,典型的晶体——氯化鈉——在苯中可以形成膠体溶液。同样的氯化鈉与水則形成真溶液:在溶解时,NaCl 分解成能夠自由地擴散而透过滲析器的半透膜的分子及离子。

肥皂的水溶液有着膠体溶液的性質,而同肥皂的酒精溶液,其性質則与真溶液相符(在此情況下,肥皂起着晶体的作用)。俄罗斯科学家維依馬尔(Веймарн)曾就多种物質証明了:在大多数情況下膠体粒子本身即有着晶体或近似晶体的結構;对此,俄罗斯科学家包尔謝夫於1869年即已加以注意。因为这个緣故,現在我們不說膠体物質及晶体物質,而說物質的膠体或晶体状态^①。

格萊姆所發現的膠体領域在現代已發展成为一个廣闊的化学部門——膠体化学。物質的膠体状态为自然界中最普遍存在的物質状态之一。动物体的最重要組成部分(蛋白質、血液、淋巴等等)及植物体組成部分(蛋白質、碳水化合物、菓膠、粘膠)均以膠体状态存在。土壤中的各种膠体对土壤的肥沃性有着極其重要的作用,这一点已經为俄罗斯科学家維里雅姆斯、盖德洛薩等人的研究所証明。各种膠体在許多生產(橡膠、制膠、皮革、影片及照像材料等等)中都起着重要的作用。

膠体在食品工業中的作用尤其重要,这是因为食品工業基本上是膠体原料的加工(蛋白質类、淀粉、菓膠以及各种复合的膠体如面粉、膠狀物、肉类、麥芽糖等等)。熟悉膠体体系的性質及特点对工藝程序的正确完成是十分必要的。

§2. 分散体系 如果一种物質被粉碎並且或多或少均匀地分佈於另一种物体的整个容積之內,則即成为一种所謂分散体系。“分散”

① 關於高分子化合物(蛋白質、橡膠等等)的特点見后。

(дисперсность) 一詞就是粉碎、分開的意思。被分散的物質稱為分散相，而分散相在其中分佈的介質稱為分散介質。例如，像泥水這樣的一種體系，其中懸浮的極微小陶土粒子為分散相，而水為分散介質。

根據分散物質粒子大小之不同，分散體系可以分為若干類型。

1. 粗粒分散體系。粒子大小變動於 10^{-3} — 10^{-5} 厘米之間。屬於此類體系的為懸浮體及乳濁體。凡由固體物質被分散在液體中所組成的體系稱為懸浮體。如果要制取淀粉在水中之懸浮體是很容易的：可以將少許面粉放進高的量筒內（加水）攪拌，然後放置。此時獲得的混濁液體即淀粉在水中之懸浮體。熔化狀態的巧克力為可可（какао）在脂狀物內的極微細的懸浮體。

由任何一種液體分散於另一種液體之內（當然，這些液體必須不相互溶解）所組成的體系稱為乳濁體。所以，可以獲得油、苯、甲苯在水中之乳濁體，但不能獲得酒精在水中或油在酒精中的乳濁體。動物的乳屬於脂肪在水中的乳濁體。冰淇淋、人造乳酪為食品中之乳濁體。蓖麻油在水中的乳濁體用於醫藥中。某些乳濁體在麵包製造中用作滑潤劑（例如向日葵籽油在水中的乳濁體）。

2. 膠體分散體系。粒子大小在 10^{-5} — 10^{-7} 厘米之間。這樣大小的粒子即不發生沉淀，不能被濾紙上之細孔所攔阻（能通過它），但不能透過由牛膀胱所制的薄膜上的細孔。

3. 分子分散體系。粒子大小在 10^{-7} 厘米以下（大約 10^{-8} 厘米）。非電解質之真溶液屬於此類體系（蔗糖、酒精、丙酮、尿素及其他類似物質在水中的溶液）。溶質分裂成為單個的动力独立的分子。如果有分子的聚集体形成，則此類分子的聚集体只限於少數分子（2—3 個）。

4. 离子分散體系。強電解質的稀溶液屬於此類體系。粒子大小亦在 10^{-8} 厘米上下。溶質以單個的水化离子的形式而存在。例如：非常稀的 NaCl 溶液包含游离的帶電荷的离子 Na^+ 及 Cl^- 。在大多數情況下，常用濃度的電解質溶液既含有分子，也含有离子（在某種平衡數

量下)。

懸浮体、乳濁体及膠体溶液均为多相体系，該体系至少由兩相組成。真溶液与这类体系不同，真溶液(分子分散体系及离子分散体系)为由一个相所組成的單相体系。

低分子量物質在某种液体中之不可溶性是它形成膠体溶液时所不可缺少的条件。例如，可以制取銀、金、硫、 AgCl 、 BaSO_4 、 As_2S_3 及其他类似物質在水中的膠体溶液。其次，不能獲得 NaCl 在水中的膠体溶液，而却可以獲得 NaCl 在苯中的膠体溶液(NaCl 不溶於苯)。

由上述資料可見：真溶液与膠体溶液之間的本質上的区别之一即在於分散物質粒子大小之不同。但是，業經証明，此区别尚远不能將上述兩种类型的分散体系之間的区别包括無遺：膠体溶液，除了包含所有各类溶液通常所具有的那兩種成分外(被分散的物質及分散介質)，尚必須包含一个称为穩定剂的第三种成分，以保持膠体分散体系的穩定。以一种不溶於有关液体的物質來制取膠体溶液而不加入穩定剂是不可能成功的。各种不同物質均可用作为穩定剂，但必須具备一个条件，即它們必須是真正能溶解於有关的液体。穩定剂是把不溶性的分散相与分散介質(液体)之間連接起來的一个環節。

較大的膠体粒子系由数以百計，甚而至於数以千計的分子或同类原子所組成(例如金屬的膠体粒子)，或者其本身即系大於晶体分子許多倍的某些物質的分子。后者即高分子物質，其粒子量可以达数以万計的氧單位，且每一个分子包含 1500—2000 或更多的原子。如，許多在生命上有重要意义的有机化合物的粒子量約为 100000 或者更大。蛋白質及淀粉均屬於此类物質。高分子物質还包括橡膠、植物膠、菓膠类物質等等。

習慣上以粒子量 10000 为高分子物質与低分子物質之間的分界。分子量相當於此数或高於此数的物質只能生成膠体溶液，且不能擴散过滲析器的薄膜。高分子化合物粒子量的最高界限尚未得知(根据某

些著者的数据,它可以达数百万),而晶体的分子量只是数十,很少有数百氧單位者。

膠體溶液也称为溶膠 (зо́ль——來源为拉丁文 solútus——溶解的)。溶膠可分为水溶膠(分散介質为水) (гидрозо́ль, hydor——水)、醇溶膠 (алкозо́ль, alcohol——酒精)、苯溶膠、甘油溶膠等等。

如果一种物質精細地分散及懸浮於空气(或任何其他气体)中,則此种体系称为空气溶膠 (аэрозо́ль, 來自拉丁文 aër——aэр——空气)。霧、煙、及懸浮於空气中的細微灰塵等等均屬於空气溶膠。

膠體体系还包括各种冻狀物(例如:硅酸冻膠、菓醬、菓膏等)。此类体系称为凝膠 (ге́ль, 來自拉丁文 gelatus——冻结的)。凝膠可分为水凝膠、醇凝膠、苯凝膠等等。

膠體体系的不均匀性、膠體相的分散度、粒子与分散介質相互作用的特性及穩定剂的存在——所有这些使得膠體溶液較之真溶液有一些特点。譬如,膠體体系在放置的时间当中会自發的起变化,其分散度逐漸減低(粒子逐漸合併)。在某些条件下,分散相可能完全沉淀。与在真溶液中進行的反应不同,膠體体系內的反应沒有一定的(化学計算的)重量比例。極少量的电解質即可能引起大量膠體分散物質沉淀等等。膠體溶液具有一系列的光学、电学及其他方面的特殊性質。

第二章 膠體體系的光學性質 及動力性質

§ 1. 丁達爾效應 如果面對着光線觀察膠體溶液，則它似乎十分透明，在外觀上與晶體溶液完全相同而沒有任何區別。如果從視線與投射光線垂直的方向觀察溶膠，則是另一種情況。在此情況下，膠體溶



圖 69. 丁達爾現象。

液與真溶液之間表現出很大的差別。溶膠在反射光線中不是十分透明，而是或多或少地顯示着混濁介質的性質。如果將溶膠置於平放器皿內，在黑暗中以一束強烈的光線（通過透鏡）照射它，此種現象將更特別明顯：光線在其照射路徑上成為一條發光的帶條（圖 69）。

最先敘述此一現象的為法拉第，他曾利用此現象來觀察金溶膠的不均勻性。丁達爾曾詳細地研究了此現象，因而在液體中發光的圓錐即稱為丁達爾圓錐，而此一現象稱為丁達爾效應。

丁達爾效應與人們所熟知的一切現象類似（但不完全相同），即反光的灰塵粒子，在射入室內的日光光束中看得十分清楚，但在光束之外則看不見。在電影院中以及汽車的車燈、探照燈等等在塵霧茫茫的空氣中照射時我們也可以觀察到類似的現象。

丁達爾現象與膠體粒子的大小及投射光線的波長有關。粒子若大於光的波長，則光線將向各個方向反射。上述的灰塵粒子在日光下的

發光一例即系此種情況。在懸浮體的照射中也可看到反射現象，但並非我們所了解的丁達爾現象。粒子愈小，它反射光愈複雜，而光的衍射現象，即光線離開直線的偏向，亦愈甚。如粒子小於光波長之半，即不發生反射，而將光向各方面散射(圖 70)。



圖 70. 小於光波長之半的粒子的光散射示意圖， MN —投射光的方向。

最微小的粒子的光散射現象稱為乳光，此現象為丁達爾效应的根源。膠體粒子的大小均頗小於光的波長：膠體粒子的直徑變動於 $0.1—0.001\mu$ 的範圍之內，而光譜的可見部分的波長則在 $0.76—0.38\mu$ 的界限之內。因此，每一個膠體粒子進入光波場內時，即發生光散射，而且粒子本身隨之變成發光體。當投射光線方向與觀察方向垂直時，此種散射的光在丁達爾圓錐中即可看見。

§2. 雷萊公式 雷萊曾研究了與光的波長比較起來極其微小的粒子的光散射現象。他提出下列的公式：

$$J = k \cdot J_0 \cdot \frac{\nu v^2}{\lambda^4} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2. \quad (1)$$

上式中： J —散射光強度， J_0 —投射光強度， k —常數， λ —光源射出的光線的波長， ν —單位容積內膠體粒子數， v —單個粒子的容積， n_1 —分散物質（膠體粒子的物質）的折射率， n_2 —分散介質（液體）的折射率。

從雷萊公式可以直接得出下列結論。

1. 投射光 J_0 愈強，乳光強度 J 亦愈大。一般地必須指出，膠體溶液通過乳光只是將其從光源獲得的光能的一小部分散射出來：丁達爾圓錐發光的強度比投射光的強度弱好幾倍。

2. 乳光強度直接與單位容積內膠體粒子的數目 ν 有關：其他條件相同時，溶膠的粒子濃度愈高，則丁達爾圓錐的強度愈大。

3. 公式中分子 $n_1^2 - n_2^2$ 指明：分散相的折射率 (n_1) 与分散介質的折射率 (n_2) 之差愈大，膠体粒子的光散射亦愈大。例如，金的折射率与水的折射率相差甚大，而淀粉的折射率則与水彼此相差不大；由於此，在金的水溶膠中，丁达尔圓錐可以清晰地看見，而淀粉的水溶膠中的乳光則較弱。

4. 乳光強度与粒子的容積 v 有关，即与分散度有关。根据雷萊公式，光散射強度与粒子容積的平方成正比。若从分子增大到較大的粒子，則随着粒子的增大，光散射很快的增長，在物質的膠体分散度时，达到最大数值。粒子若再繼續增大，可見光的光散射开始降低，逐漸轉变成成为反射(圖 71)。

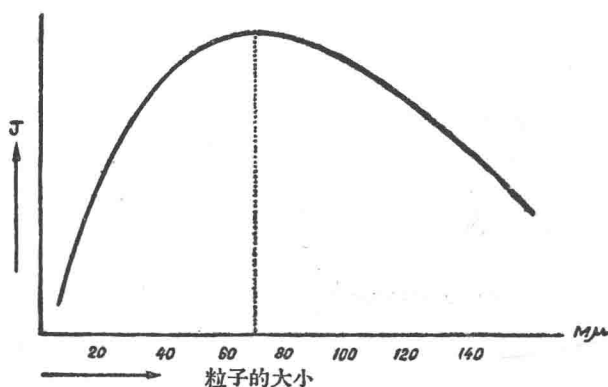


圖 71. 光散射強度 J 随分散相粒子大小而变化的情况。

乳光是物質恰在膠体分散度时达到最大值的許多性質之一。因此，丁达尔效应是一种鑑別膠体溶液与真溶液的非常灵敏的方法。

5. 乳光強度与進入膠体溶液的投射光的波長的四次方成反比。因此，随着投射光波長的減短，光散射強度 J 即急剧增長。例如紅色光(光譜線 A)波長为 0.76μ ，而藍色光(光譜線 G)的波長为 0.43μ 。如果將这些数值代入雷萊公式，則在其他条件均相等时，藍色光的散射強

度比紅色光的約大十倍^①。因此以包含不同波長^②的白光(混合光)照射溶膠時,波長較長^③的光線(紅色光或黃色光)將散射得比青色光或紫色光為弱。由此可知,以白光(混合光)照射溶膠時,這時所形成的丁達爾圓錐將呈現淡藍色——其中青色乳光較其他顏色的乳光佔優勢。這說明何以硫、瑪瑙脂等的溶膠在反射光下均呈現淡藍色。同樣也說明何以沖淡的乳呈現藍色。同樣還說明何以電影院內的光錐、以及汽車的車燈及探照燈等等在塵霧茫茫的空氣中照射時所形成光線的顏色也呈現着藍色(在後一些例子中,藍色是由於空氣內處於極微細的分散狀態的灰塵粒子、水滴及其他物質的散射結果)。

雷萊的光散射現象還說明了天何以為蔚藍色的,而拉曼(Раман)現象則說明海水何以為藍色。

以前一個時候,人們以為天的藍色是由於懸浮於空氣中的灰塵粒子、微小的水滴及其他同樣高度分散的粒子的散射作用的結果。現在已經證明,光也可以在十分純淨的空氣中散射。這一點可以解釋如下。由於空氣分子的紛亂的動力運動,在短時間內,大氣中偶而可能出現一些極小的部分,其密度與其相鄰的部分不同。此種自動發生的局部的(微容積的)、物理性質(同一介質內)與平均數值之間的差異稱為漲落(上冊第六章 §7 及本章 §5)(研究密度漲落的情況)。

由於密度的漲落,大氣的各個地區之間的折射率發生差異。由於此,日光通過空氣就宛如通過一多相體系而被散射。當人們從旁向照射下觀看空氣時就只看見散射較大的光,即青光與藍光。這就是天空何以為蔚藍色的原因。

濃度的漲落多半可用來解釋許多晶體溶液的光散射。

雷萊定律的應用範圍為粒子大小從 100 毫微米到 1 毫微米的溶膠。隨著粒子大小的進一步變小,乳光即急劇減弱,直到實際上已不能覺察出乳光的真溶液為止。

① 因為 λ^4 在雷萊公式的分母之中,所以:

$$J_{\text{藍}} : J_{\text{紅}} = \left(\frac{1}{0.43} \right)^4 : \left(\frac{1}{0.76} \right)^4 \approx \left(\frac{76}{43} \right)^4 \approx 10.$$

② 光譜可見部分的波長在下列的範圍內(微米): 紅: 0.76—0.62; 橙: 0.62—0.59; 黃: 0.59—0.56; 綠: 0.56—0.51; 青: 0.51—0.48; 藍: 0.48—0.45; 紫: 0.45—0.38。因此,光譜的可見部分的波長在 0.76—0.38 之間。

③ 原文為“較短”,疑有誤一譯者註。

§ 3. 超顯微術 即使用最高倍的顯微鏡觀察溶膠,也不能看見各个單獨的膠体粒子。这是由於在顯微鏡下,各种物体都在透射光中被觀察(物体置於光源与觀察者的眼睛之間)。光線在顯微鏡中的路程,如圖 72, A 所示。如果粒子非常小,則它們就不能遮攔透射光:光波將

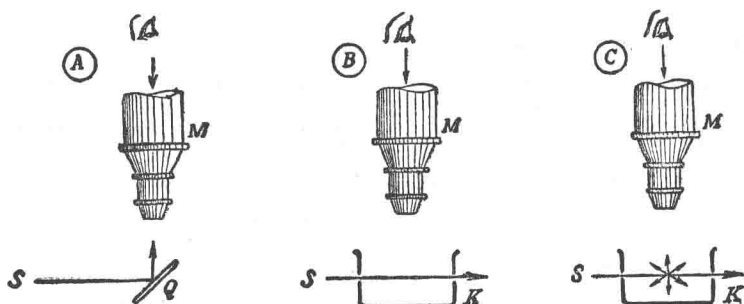


圖 72. 顯微鏡及超顯微鏡下的光線路程(示意圖)。

光線路程: A—在通常的顯微鏡下; B—在超顯微鏡下, 沒有膠体粒子存在; C—在超顯微鏡下, 且有能散射光之膠体粒子存在; M—顯微鏡; S—投射光的方向; Q—反光鏡; K—玻璃容器。

環繞這些粒子(衍射現象)。因此,凡粒子小於光波的波長者,在通常的顯微鏡下均覺察不出(膠体粒子大小在 0.1μ 以下,而光譜的可見部分的波長則在 $0.38-0.76\mu$ 之間)。

由於上述情況,特設計一種稱為超顯微鏡的儀器,以便確定溶膠內的膠体粒子的存在。在此種儀器內投射光與視線互相垂直(圖 72, B),而且由照明體發出之光並不投射在顯微鏡的視場內(因此在觀察時,在顯微鏡內看到的為一暗視場)。但如果當水平方向的光線中途遇到膠体粒子時,則另是一種情況:膠体粒子將光線向各个方向散射,而且它們本身即變成了光源(圖 72, C)。在這種情況之下,顯微鏡內之暗視場出現了一些發亮的點。這樣,我們就能在顯微鏡下觀察每一個單獨的膠体粒子的光散射現象。

圖 73 所示為超顯微鏡的普通形式。在長為 1 米的光學座上裝置

如下： S —弧光燈（照明體）， f 及 h —透鏡， m —可動目鏡，用來聚光到小容器 A 內，小容器 A 內充以溶膠， g —縫隙（一種使光線照射小容器內嚴格的一定容積的溶膠的設備）， l —小容器上之漏斗， M —顯微鏡。放置溶膠的小容器另於圖 74 示出。小容器上安裝兩個水晶小窗：通過側面的一個小窗射入來自照明體之光束；通過上面的一個小窗在顯微鏡下觀察溶膠。此容器置於顯微鏡的物鏡之下。如果容器內盛以水（或其他任何光學真空的液體^①），則投射光並不射進顯微鏡管內，視場呈黑暗狀態。如果容器內充以溶膠，則由於乳光現象，將在顯微鏡的視場內看到膠體粒子散射的光（圖 73，III）。

必須考慮到，我們在超顯微鏡下所看到的只是膠體粒子所散射出

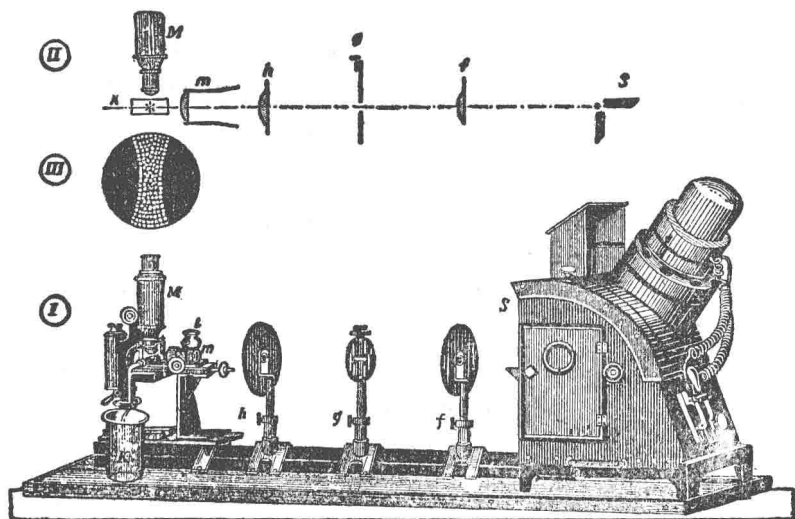


圖 73. 縫隙超顯微鏡：

I —總形狀， II —設備的示意圖， III —溶膠的超顯微鏡圖片。 S —照明體， f 及 h —透鏡， m —聚光用的可動目鏡， g —縫隙， l —小容器上的漏斗， M —顯微鏡， K —燒杯， A —充以溶膠的小容器。

① 凡沒有明顯的乳光的液體稱為光學真空液體。制取完全光學真空的液體是極端困難的。這是由於制取足夠純淨液體困難的緣故（極小的雜質即會引起乳光）。

來的光,而並不是粒子本身。因此,这种散射光所表現出的顏色、形狀及大小不可能直接表現粒子本身的真實形狀、顏色及大小^①。超顯微鏡僅僅可用以直接确定溶膠中膠体粒子的存在及測知其数目。尽管有这种局限性,超顯微術仍为一种極其重要而且行之有效的研究膠体体系的方法。

粒子愈小,則其散射光的強度愈小(根据雷萊定律),借助超顯微鏡來确定其存在亦愈困难。由於近代超顯微鏡的強力照明及一些裝置上的改善,已能夠确定溶膠中直徑不小於 $2\text{M}\mu$ 的粒子的存在。这就是超

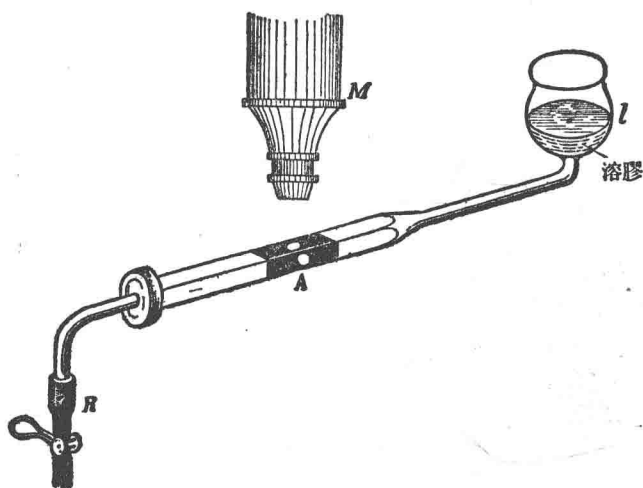


圖 74. 超顯微鏡的小容器:

M —顯微鏡, l —漏斗, A —水晶小窗, R —流通管。

顯微鏡的可見度的限度。此一限度远超过最优良的普通顯微鏡的可見度的限度($0.2\mu = 200\text{M}\mu$)。

丁达尔現象及超顯微術無疑地証明了膠体溶液为一种多相体系,其中包含比真溶液中的粒子較大的粒子。根据分散粒子的大小,我們可以認定膠体溶液是一种顯微多相体系,或更精確地說,是一种超顯

① 每一个發光点的線性大小要超过粒子本身的大小許多倍。

微多相体系。

§ 4. 布朗运动 布朗(1828年)用顯微鏡观察在水中懸浮的花粉时,曾經注意到,花粉粒子处於連續的不規則运动之中,向各个極不相同的方向移动(圖 75)①。將各种物質(炭、琥珀、各种無机物等等)的

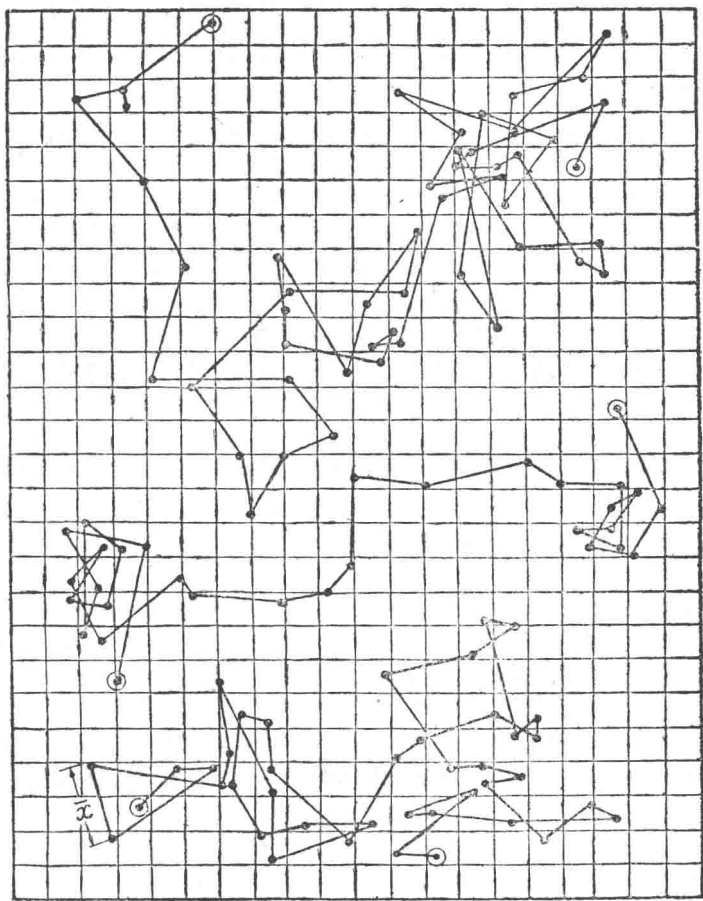


圖 75. 膠体粒子在布朗运动中的位移。

① 圖中所示为一些粒子於若干个相等時間間隔內在空間中实际位移在平面上的投影(本章 § 6)。