

高等农业院校试用

物理化学及 胶体化学

下册

高等农业院校试用教材

物理化学及胶体化学

下册 胶体化学部分

尚仰震 編

农学类各專業用

农业出版社

高等农业院校试用教材

物理化学及胶体化学

下 册

尚 仰 震 编

农 业 出 版 社 出 版

北京老馆局一号

(北京市书刊出版业营业许可证出字第 103 号)

新华书店科技发行所发行 各地新华书店经售

北京市印刷一厂印刷装订

统一书号 8314·120

1961 年 9 月北京制型

1961 年 9 月初版

1961 年 9 月北京第一次印刷

印数 1—14,100 册

开本 787×1092 毫米
十六分之一

字数 261 千字

印张 十二又二分之一

定价 (7) 一元

目 录

第一章 胶体化学概論	1
胶体化学簡史及其意义	1
§ 1. 胶体化学簡史	1
§ 2. 胶体化学的意义	3
分散系	3
§ 3. 分散系及其分类	3
§ 4. 分散系的稳定性	5
膠体分散系	7
§ 5. 膠体的类别	7
§ 6. 膠体的基本性質	9
第二章 表面現象	12
表面曲率与蒸汽压力的关系	12
§ 7. 弯曲表面下的压力	12
§ 8. 微細液滴的蒸汽压力公式	13
潤湿	16
§ 9. 表面能的热力学概念	16
§ 10. 表面張力与潤湿的关系	17
§ 11. 表面張力与浸入潤湿热的关系	19
§ 12. 土壤潤湿热	20
吸附	22
§ 13. 吸附与吸收	22
§ 14. 吉布斯吸附公式	23
§ 15. 佛蘭德利希吸附經驗式	25
§ 16. 朗格茂吸附公式	27
§ 17. 表面單分子層的結構理論	29
§ 18. 多分子層吸附理論	31
§ 19. 分子吸附	32
溶液中离子的吸附	36
§ 20. 电位离子的吸附	36
§ 21. 离子的交换吸附	38
§ 22. 水解吸附	40
吸附应用	42
§ 23. 色層分析	42

§ 24. 离子交换树脂	43
第三章 胶体电学性质	46
动电现象	46
§ 25. 动电现象	46
§ 26. 电泳及电渗	48
电泳速度的测定方法	50
§ 27. 超显微镜观察法	50
§ 28. 化学分析法	52
§ 29. 界面移动法	53
动电现象的实验基础	55
§ 30. 利用动电现象以研究表面双电层电位的方法	55
§ 31. 电解质对于双电层电位的影响	58
双电层	60
§ 32. 双电层理论	60
§ 33. 电解质对双电层影响的说明	64
§ 34. 双电层的形成	67
§ 35. 氧化锡溶胶的结构	68
第四章 胶体光学性质	71
散光现象	71
§ 36. 丁铎尔效应	71
§ 37. 丁铎尔效应的规律性	72
§ 38. 比浊分析	74
§ 39. 胶体溶液的颜色	75
超显微镜	77
§ 40. 超显微镜的构造原理	77
§ 41. 超显微镜在胶体化学上的应用	78
电子显微镜	80
§ 42. 电子显微镜的构造原理	80
§ 43. 电子显微镜在胶体化学上的应用	81
第五章 胶体动力学性质	84
扩散作用	84
§ 44. 布朗运动	84
§ 45. 爱因斯坦关于扩散理论的公式	86
§ 46. 爱因斯坦关于布朗运动理论的公式及其实验	90
沉降平衡	92
§ 47. 高度分布定律	92
§ 48. 沉降分析	95
§ 49. 超离心力场中的沉降	100
渗透压力	103
§ 50. 胶体溶液的渗透压力	103

§ 51. 杜南平衡	105
第六章 膠体溶液的制备	110
分散法制备膠体溶液	110
§ 52. 机械法	110
§ 53. 电分散法	112
§ 54. 超声波法	112
§ 55. 膠溶作用法	113
凝聚法制备膠体溶液	114
§ 56. 凝聚法原理	114
§ 57. 物理凝聚法	115
§ 58. 化学凝聚法	116
膠体溶液的提純	118
§ 59. 几种重要的提純法	118
§ 60. 半透膜的性质	120
第七章 疏液溶膠	122
电解质对于疏液溶膠的凝結作用	122
§ 61. 有关凝結的几个基本概念	122
§ 62. 單一种电解质对于疏液溶膠的凝結作用	125
§ 63. 不規則过程	127
§ 64. 两种电解质对于疏液溶膠的凝結作用	128
§ 65. 影响凝結的其他因素	130
疏液溶膠与亲液溶膠的相互作用	132
§ 66. 疏液溶膠的相互凝結	132
§ 67. 疏液溶膠与亲液溶膠的相互凝結	134
§ 68. 亲液溶膠对疏液溶膠的保护作用	136
疏液溶膠凝結动力学	138
§ 69. 斯膜魯霍夫斯基凝結理論	138
§ 70. 关于凝結的几个新的概念	140
第八章 亲液溶膠	144
亲液溶膠的稳定性	144
§ 71. 亲液溶膠与高分子溶液	144
§ 72. 亲液溶膠的溶剂化	148
§ 73. 亲液溶膠的粘度	151
§ 74. 亲液溶膠的帶电性	154
亲液溶膠的凝結	156
§ 75. 电解质对于亲液溶膠的凝結作用	156
§ 76. 非溶剂性液体对于亲液溶膠的凝結作用	158
§ 77. 亲液溶膠的相互凝結	159
§ 78. 蛋白質的变性作用	161
第九章 凝膠	164

凝膠的形成、結構及类型	116
§ 79. 凝膠的形成	164
§ 80. 冻膠的結構	165
§ 81. 冻膠的类型	167
凝膠的腫脹	168
§ 82. 腫脹的概念	168
§ 83. 腫脹的研究方法	169
§ 84. 电解質对腫脹的影响	174
凝膠的其他特性	175
§ 85. 二氧化矽冻膠的蒸汽压力与水分含量的关系	175
§ 86. 离漿与触变	177
§ 87. 冻膠中的扩散与反应	179
第十章 乳濁液、泡沫及气溶膠	181
乳濁液	181
§ 88. 乳濁液的类型及其鑑定方法	181
§ 89. 乳濁液的形成理論	182
§ 90. 乳濁液的制备	185
§ 91. 乳濁液的类型轉換及破坏	185
泡沫	186
§ 92. 泡沫的形成	186
§ 93. 泡沫的破坏	188
气溶膠	189
§ 94. 气溶膠的形成	189
§ 95. 气溶膠的性質	190

第一章 膠体化学概論

膠体化学是物理化学的一部分,随着膠体化学的迅速发展,它已成为一門独立的科学。膠体化学所以成为一門独立的科学,一方面是由于膠体现象很复杂,有它自己独特的規律性;更重要的是因为它与生产实际發生着紧密的联系,有着極其广泛的实际意义。既然是这样,那么膠体是什么?它具有什么特点?表現在哪里?膠体化学的内容是些什么?这些都是初学者很容易發生的問題,而且也是不容易一下可以說清楚的。在本章內,我們先講膠体化学的簡史及其意义;然后再講分散体系及其有关的基本概念;最后从膠体分散系出發,作一概括的介紹,来回答上面的問題。这样对于膠体化学就得到一个大致輪廓,具体而詳細的問題,在以后各章中討論。

膠体化学簡史及其意义

§ 1. 膠体化学簡史

有許多物質如食鹽、明矾等,很容易溶解于水中,也很容易由水溶液中結晶出来。这是大家所熟悉的。但是还有許多物質不是这样。例如,將一小塊牛皮膠放在水中,最初就看不出它有溶解現象,它要吸水,增大容积,变成柔軟的东西。这时候再將它加热,并攪动,才慢慢溶解到水中。如果將这种溶液靜置一旁,讓它蒸發,虽經極長時間,也不会有晶体出現。在蒸發过程中,溶液逐漸变为粘稠状态,繼而失去流动性,最后变成冻狀的物質。經過干燥,失去水分,冻狀物質又变成了原来整塊的牛皮膠。显然,牛皮膠的溶液与食鹽等物質的溶液不同,它具有特殊的性質。

与牛皮膠相似的物質,还有明膠、蛋白質、淀粉等等。由这些物質溶解而成的、性質很特殊的溶液,很早时候就引起了化学家的注意。例如,1751年罗蒙諾索夫在他的物理化学筆記中指出:“当易于流动的液体变为粘稠的液体,或当粘稠的液体变为柔軟的固体时,如果没有显著的蒸發現象發生,我們就称这种轉变为凝結。煮熟鷄蛋与牛奶变質就是这种凝結的例子”。

1861年膠体化学創始人格萊姆(Graham),对于这种性質很特殊的溶液,作过系統的研究。他將所有的物質分为兩类。那种能从溶液中結晶出来的物質,如明矾与食鹽等,格萊姆称它們为晶体。那种不能从溶液中結晶出来的無定形体,如牛皮膠与蔗糖等,格萊姆称它們为膠体。格萊姆用扩散法与透析法对晶体与膠体的溶液进行过系統的研究。他發現晶体都

能在水中迅速扩散,而膠体則扩散極慢。又晶体都能穿过半透膜,而膠体則不能。若將晶体与膠体一同溶解在水中,就可用透析法將它們分开,并能获得純淨的膠体溶液。这是格萊姆区别膠体与晶体的根据。格萊姆的透析实验表明了一个概念,那就是膠体在水中溶解出来的粒子大,晶体在水中溶解出来的粒子小。这个概念是正确的。

1869年鮑尔雪夫(Борщев)發表了关于“参与植物和动物組成的某些膠体物質的性質和顆粒結構”的論文。在这篇論文中,他也承認膠体在液体中溶解出来的粒子很大,并且根据这一点对于膠体溶液扩散慢的原因作出解釋,他的結論是粒子愈大扩散愈慢。这个概念也是正确的。鮑尔雪夫在这篇論文中还指出,膠体粒子可以有晶体的結構,并且膠体粒子与它所处的媒剂之間有界面存在,所以是不均匀态的多相体系,其中媒剂是連續相,粒子是不連續相。同时,鮑尔雪夫所說的膠体,是指連媒剂也包括在內的整体。这样就对膠体給出了嶄新的概念。

这是当时与格萊姆見解不同的爭論。不論是格萊姆本人或是他的繼承者,都曾將不同的物質制成膠体,不仅將無定形狀的物質制成膠体,而且將具有明显晶体結構的物質如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等也制成膠体。但是他們就沒有做出膠体粒子具有晶体結構的結論。与此相反,格萊姆始終認為他所說的膠体是物質的一个特殊种类,是一种新的物質,他要讓后来的人去寻找这类新的物質。显然,这种見解是錯誤的。这种錯誤見解一直延續了四十年之久才得到糾正,鮑尔雪夫的論点才得到公認。

格萊姆見解的錯誤,鮑尔雪夫論点的公認,主要是通过韋曼(Веймарн)的工作而實現的。这位科学家研究了二百多种物質,他証明任何一种物質都能够随条件的不同,既可以制成晶体状态,也可以制成膠体状态。因此,膠体与晶体不是代表不同种类的物質,而是代表同一种物質的两种不同的状态。韋曼(1904年)根据他自己的研究,做出了这样的結論:物質有四态,除气、液、固三态而外,还有膠态。这是又一个新的概念。例如,氯化鈉在水中表現了晶体的性質,而在無水酒精中却形成了膠体,甚至变成冻狀的东西。又如肥皂在水中形成膠体溶液,在酒精中却显示出晶体的性質。列宁說得好,“自然界一切界限都是有条件的,相对的,可以移动的。它們只反映着人类智慧对于物質認識的接近”。这話在此处也可以得到証明。

格萊姆与鮑尔雪夫的研究工作,只標誌了膠体化学的創始,并不意味着膠体化学已經成为一門独立的科学。一般公認奧斯特华(Ostwald)创办“膠体化学和工業雜誌”的这一年,即1907年,是膠体化学正式成为一門独立科学的一年。接着1909年佛蘭德利希(Freundlich)所著的毛管化学出版,1912年齐格蒙第(Zsigmondy)所著的膠体化学出版,膠体化学就迅速地發展起来。尤其在十月社会主义革命成功以后,苏联在这方面的进步,更为迅速而广泛。

我們祖国古代劳动人民,利用着膠体化学原理,創作的生活資料,極其丰富。就一些显著而常見的事來說,像制造陶器瓷器,以及用膠泥作“活字”,便是深深地了解了粘土膠体性質各方面的变化后,才能取得的成績。又像食用的餡飴(淀粉与糊精在麦芽糖与葡萄糖溶液中所成的稳定膠体体系)、醃酪(熟淀粉与糖的膠冻)、豆腐、粉皮、鹽蛋、皮蛋、葯用的膠、蜜

丸、膏、藥，傳播文化必需的紙與墨（以明膠作保護劑使碳粒穩定地均勻散開），都包含着很複雜的膠體理論。此外，制革、鞣皮、染色、油漆、印泥，以至用各種生物性的表面活性物質如胰汁、胆汁、皂素等除垢，也都或多或少地涉及到膠體化學的原理。這些寶貴資料，都需要加

§ 2. 膠體化學的意義

膠體在自然界普遍地存在着。早在1871年門捷列夫在他的第一本著作“化學原理”中，就預言了膠體在生物界與非生物界中分佈的廣泛性。膠體化學在理論上的發展，具有極重大的意義。同時，它在生產技術上所起的指導作用，也是非常重要的。所有的各種工業，差不多都與膠體有關，特別對石油、鞣革、造紙、陶瓷、染色、紡織、肥皂、制藥、食品、釀造、蔗糖、橡膠、油漆、印刷、人造絲等工業以及吸附劑、潤滑劑、催化劑、化妝品、感光材料、塑料等的生產，在一定程度上都需要着膠體化學的知識。毫無疑問，膠體化學這門科學是與生產技術、生產實際密切連系着的，它們是相輔相成相互促進的。

近代膠體化學的發展，大大地開闊了並加深了土壤學、生物學、氣象學、地質學、植物保護學、農學、醫學等科目的內容。如能從膠體化學的觀點出發，對於這些科學進行研究，就可以得到比較充分的了解。土壤中的粘土部分以及腐植質等有機物，都具有膠體的性質。土壤的發育過程，土壤團粒結構的形成，土壤蓄水能力的大小，土壤中植物養分的保存以及肥料施用的效率等問題，都直接或間接受到土壤膠體的影響。當研究植物動物的生命現象時，處處會涉及到膠體的問題。構造極細致的生物細胞的原生質就是複雜的膠體。

誠然，膠體化學所涉及的面是很廣的。班克洛夫（Bancroft）說過這樣一句話：“膠體化學就是日常生活化學”，其原因也就在此。

蘇聯在膠體化學方面是沿着兩個方向發展的：第一個方向是從動植物的膠體開始，研究高分子化合物；其後研究合成的高分子化合物，並研究不同類型的膠凍及纖維。第二個方向就是研究溶膠、粗分散體系方面的工作，其中包括吸附、動電現象、催化方面的工作。我國吸取蘇聯與各兄弟國家的先進經驗，在這方面一定會很快地發展起來。

分 散 系

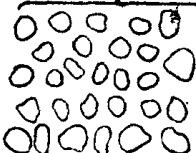
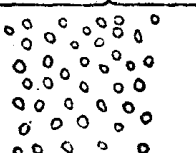
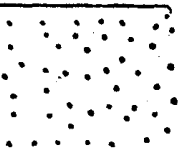
§ 3. 分散系及其分類

在未講到膠體以前，我們先講分散系，因為膠體是屬於分散系的範圍。分散系是由一種或幾種物質分散在另一種物質中而成的整個體系。分散系可以是均勻的，也可以是不均勻的。分子分散系是均勻的，一般的懸浮體是不均勻的。在分散系中，不連續的部分，是被分散的物質；連續的部分，是分散媒劑。以糖的水溶液為例來說，糖是被分散的物質，水就是分

分散媒剂。油分散在水中的乳濁液也是一种分散系,油为分散相,水为分散媒剂。分散相就是区别于分散媒剂的另一个相。糖溶液中被分散的粒子很小,乳濁液中被分散的粒子極大。表示被分散粒子大小的程度时,用分散度这一名詞。分散度与粒子的大小成反比关系,分散度愈小就意味着粒子愈大,分散度愈大就意味着粒子愈小。

被分散的粒子的大小在膠体化学上是一个非常重要的問題,这是因为粒子大小的不同,能够使得分散系表现出不同的性質。根据粒子的大小,將分散系分为三类:第一类是粗粒分散系。粗粒分散系是机械分散的产物,也称机械分散系。这一类分散系粒子的直径大于100毫微米(毫微米用 $m\mu$ 表示,其值等于 10^{-7} 厘米),有时肉眼可以看見,在显微镜下一定可以看見。粗粒分散系的粒子往往透不过滤紙。第二类是膠体分散系。这一类分散系粒子的直径为100-1毫微米,在显微镜下都是看不見的。膠体分散系粒子比粗粒分散系粒子小得多,能穿过滤紙,但是穿不过半透膜。第三类是分子分散系。分子分散系是指小分子、原子或离子分散系而言的。这一类分散系粒子的直径为1-0.1毫微米,比膠体粒子更小,可以穿过半透膜。

从另一点來說,膠体粒子比分散媒剂的分子要大得多,大到它們与分散媒剂之間形成物理界面的程度。在粗粒分散系的情况下,更是这样。但是在分子分散系中,則無論如何,分散相物質的粒子与分散媒剂之間是不能形成任何界面的。也就是說,粗粒分散系与膠体分散系是多相态的不均匀体,而分子分散系是單相态的均匀体。分散系的这些特点可簡示如下:

分散系		
		
粗粒分散系	膠体分散系	分子分散系
>100毫微米	100-1毫微米	1-0.1毫微米
透不过滤紙	透过滤紙	透过滤紙
透不过半透膜	透不过半透膜	透过半透膜
不能扩散	扩散很慢	扩散很快
多相态	多相态	單相态
悬浮体	膠体	眞溶液
赤血球(7500毫微米)	金膠体(1-100毫微米)	氧分子(0.16毫微米)

显然,从分散系的角度来講,膠体就是物質以直径为1-100毫微米的粒子分散在另一种物質中的分散体系。

在此处需要明确指出的有四点:

第一,上面所講的膠体粒子范围的規定具有一定的武断性,因而决不是十分理想的。由于这个原故,有人是將膠体粒子直径的大小規定在另一个范围之中的。爭执較多的是上限

問題。事實上已經發現在某些情況下，粒子直徑一直到500毫微米的分散體系也表現有膠體的性質。土壤學家一般將土壤膠體粒子的直徑擴大到200毫微米。也就是說，粗粒分散系、膠體分散系與分子分散系三者之間雖然存在着顯著的區別，但是卻沒有真正一定明確的分界綫，三者間的過渡是漸變的，不是絕對的與截然的。所以密德魏傑夫(Медведев)主張粒子直徑在1,000毫微米以上者為粗分散系，界於膠體分散系與粗粒分散系之間的，直徑為100至1,000毫微米之間的粒子，是一種過渡狀態。

第二，上面所講的分子分散系是指小分子、離子或原子而言的。這種分散系就是平常所說的真溶液。對於高分子(即大分子)來說，便是屬於膠體的範圍。因為高分子的大小已經大大地超過了1毫微米。膠體分散系的特徵之一是多相態，不均勻性，如上面所講的。但是在高分子分散體系中，却不表現多相態，也不表現不均勻性。從這一點來說，高分子分散系具有膠體溶液的特點，也具有真溶液的特點。

第三，單純的一種物質用一定的操作手續制成的分散系，粒子的尺寸是非常均勻的。這種分散系稱為單級分散系。但是所有自然界的分散體系很少是單級的，其中粒子往往是大大小小很不一律的。這種分散系就是多級分散系。土壤或泥土之類的分散系就是多級分散系。

第四，分散相不一定是固體，它也可以是氣體或液體。同樣，分散媒劑也不一定是液體，它也可以是氣體或固體。因此分散系按照被分散的物質與分散媒劑的聚集狀態，可有不同的九種類型(實際上只有八種)：

分散媒劑	被分散的物質	實例
氣體	氣體	
	液體	雲、霧
	固體	煙、塵
液體	氣體	泡沫、奶酪
	液體	酒精的水溶液、苯的醚溶液
	固體	糖的水溶液、橡膠的苯溶液
固體	氣體	浮石、泡沫玻璃
	液體	汞在磷中的黑磷珍珠、沸石
	固體	紅玻璃、合金

§ 4. 分散系的穩定性

在一定的分散媒劑中，溶解度很大的物質只能形成真溶液，不可能形成膠體，也不可能形成懸浮體。但是有很多種物質在一定的分散媒劑中，其溶解度極小，小至使大家不去考慮的程度，可以將它們看成是不溶解性的物質。氫氧化鐵與硫化汞就是很好的例子，它們都是在水中不溶解的東西，在分析化學上常常利用這種性質將鐵或汞由溶液中分離出來。

引起我們注意的，是應用特殊方法可以使這些不溶解性物質呈現溶解狀態，而且所成溶

液,乍一看来,与真溶液完全相似。这些溶液一样是清亮透明的,可以穿过滤紙,在滤紙上也不留下任何渣滓。这些溶液既可以稀釋,也可以濃縮。但是要作进一步檢查,就会發現它們实际上是膠体,不是悬浮体,也不是真溶液。

早在 1845 年賽尔米 (Selmi) 就已制出了氯化銀的溶液,在当时他將这种溶液称之为假溶液。其实这就是膠体溶液。

真溶液、膠体溶液、悬浮体,都是分散体系,前一种是單相态的均匀体,后二种是多相态的不均匀体。这是 §3 中已經講过的。

真溶液是稳定的分散体系,这是毫無疑問的。膠体溶液与悬浮体这两种分散系是不是稳定呢,这是需要討論的。

在討論这个問題以前,必須將稳定这两个字的含意弄清楚。当分散体系中的分散粒子,老保持着分散状态,既不相互結合,也不向下沉积时,这种分散体系便是稳定状态。根据这一概念来講,分散体系,包括膠体溶液与悬浮体,都具有一定的稳定性。問題是这种稳定性具有不同程度的区别。

分散体系的稳定性是一个極其重要的問題。但是为什么分散体系具有一定的稳定性?支配这种稳定性的因素是什么?对于这个問題,我們可以从动力稳定性与聚結稳定性这两个方面来加以說明。粒子老保持着分散状态而不向下沉积的稳定性称为动力稳定性。粒子老保持着單个状态而不相互結合的稳定性称为聚集稳定性。

按照分子热运动的观念,在一定溫度下,分散粒子的运动速度与粒子質量的平方根成反比关系。这关系表明小粒子的运动速度快,大粒子的运动速度慢。由于分散粒子处于媒剂分子的包围之中,这就使得分散粒子無数次地感受到这些分子的撞击而改变着自己的运动方向与运动速度,其結果是分散粒子以乱無秩序的方式不停地运动着。这种运动就是大家所熟悉的布朗运动。分散粒子愈小,感受媒剂分子的撞击愈不对称,結果它的运动速度愈快。分散粒子愈大,感受媒剂分子的撞击愈接近于平衡,結果这种粒子的运动速度愈慢。运动速度愈快,粒子的扩散力量就愈强。扩散力量愈强,粒子就愈能克服重力作用的影响而免于向下沉积。这是分散体系动力稳定性的有利条件。反之,运动速度愈慢,粒子的扩散力量就愈弱。扩散力量愈弱,粒子就难于克服重力作用的影响,也难于避免向下沉积。这是分散体系动力稳定性的不利因素。从此我們可以得出这样的推論:粒子的大小是分散系动力稳定性的决定性因素,粒子愈小动力稳定性愈强,粒子愈大动力稳定性愈弱。

如上面所講的,分散体系的动力稳定性愈强,粒子的运动速度愈大。粒子的运动速度愈大,就意味着粒子的状态愈活躍,必然会引起粒子間頻繁的相互碰撞,有可能使粒子相互結合起来。这样就破坏了分散系的聚結稳定性。也就是說,动力稳定性与聚結稳定性之間似乎存在着不可克服的矛盾,动力稳定的分散体系必然是聚結不稳定的。这是講不通的,因为这不是事实。这是將問題看得簡單化了。为此,培斯可夫 (Песков) 等提出了化学理論的觀點,他們認為在分散粒子的表面上發生了与媒剂之間的特殊的化学作用,建立了一定的表面結構,使得这些粒子具备媒剂的性質,犹如一般溶質在水中溶解时产生的溶剂化作用一

样。这样的粒子互相碰撞时是不会結合起来的。从此我們又可以得出这样的推論：分散粒子与分散媒剂之間的化学作用是分散系聚結稳定性的因素，化学作用愈强，聚結稳定性也愈强，化学作用愈弱，聚結稳定性也愈弱。

显然，粒子很小，粒子与媒剂之間的化学作用很强，分散系就很稳定；粒子很小，化学作用很弱，或是粒子很大，化学作用很强，分散系就不稳定。至于粒子很大，化学作用很弱，分散系就更不稳定。比較地說，膠体分散系較稳定，粒子較小，化学作用較强。粗粒分散系較不稳定，主要原因是粒子較大。分子分散系是最稳定的。

必須明确，膠体分散系的动力稳定性与聚結稳定性是矛盾的統一，它們是膠体特性的两个方面，这两个因素不能偏廢，也不应分出主次，更不应隔裂看待。过分強調动力稳定性，过分強調粒子大小所起的作用，認為膠体分散系与粗粒分散系彼此的区别仅仅是粒子的大小，甚至認為分散粒子是孤立的，与它們所处的媒剂完全沒有关系，这是錯誤的。过分強調聚結稳定性，过分強調粒子表面的复杂性，認為粒子的大小是次要的特性，同样这也是片面的。

膠体分散系

§ 5. 膠体的类别

在§3中已經講到，膠体是物質以直徑为1-100毫微米的粒子分散在另一物質中的分散体系。这是根据粒子的大小对膠体做出的界說。

必須引起重視的是，膠体的性質除膠体粒子的大小而外，还随着膠体粒子的形狀、組成、結構而变，也随着分散媒剂的种类，以及分散相与分散媒剂这两种物質的聚結状态而不同。一句話說，情况是非常复杂的。根据这些条件將膠体进行分类，一定会有助于获得比較清晰的概念。

从物質的种类來說，被分散的物質为無机物者为無机膠体，被分散的物質为有机物者为有机膠体。無机膠体可以分为金屬膠体(如銀膠)，非金屬膠体(如硫膠)，氧化物膠体(如氧化矽膠体)与氢氧化物膠体(如氢氧化鉄膠体)，以及鹽膠体(如硫酸鋁膠体)等。有机膠体可以分为羟基膠体(如淀粉在水中)，非極性膠体(如橡膠在苯中)，極性膠体(如蛋白質在水中)等。

从粒子的形狀來說，被分散的粒子成球狀者为球型膠体，如銀膠体；被分散的粒子成綫狀者为綫型膠体，如硝化纖維膠体。天然白朮为球型膠体，它可以轉变为綫型膠体。有些膠体，其粒子是介于球型与綫型之間的。此外还有棒狀的，平板狀的，層狀的等等。

从粒子的結構來說，被分散的粒子为單个大分子者为分子膠体。如果被分散的粒子不是大分子，而是由許多小分子或原子团形成的聚集体，这种膠体便为膠粒膠体。大部分有机綫型膠体如硝化纖維、淀粉、橡膠等属于分子膠体。肝醣、白朮等球型膠体也是属于分子膠体。許多無机化合物以及肥皂等，往往形成膠粒膠体。膠粒膠体的条件改变时，还可以形成

真溶液。例如肥皂在水中是膠粒膠体,但在酒精中便为真溶液。在真溶液中,分散粒子就是單个的分子,比膠粒膠体的粒子要小得多。分子膠体与膠粒膠体之間,很不容易断然分清。有許多种膠体,濃度稀薄时为分子膠体,濃度加大后就变成膠粒膠体。

究竟多大的分子才算大分子?有人按照分子內所含原子数的多少进行过大致估計。原子数在 10^3 — 10^9 范围之內的都屬大分子,相当于膠体范围内的分子。大于 10^9 者屬于粗粒分散系的范围, 10^3 以下者都为小分子,是真溶液中的分子。

在§3中已經講到,分散体系由于分散相与分散媒剂聚集状态的不同,可以获得八种不同的类型。按分散度來說,膠体体系是介于悬浮体与真溶液之間的分散体系,因而也可以根据这种特点得出八种不同类型的膠体体系:固体分散在液体中者称为溶膠,固体分散在固体中者称为固态溶膠。液体分散在液体中者称为乳濁液,液体分散在固体中者称为固态乳濁液。气体分散在液体中者称为泡沫,气体分散在固体中者称为固态泡沫。以气体为分散媒剂者統称为气溶膠,液体分散在气体中者为液滴气溶膠,固体分散在气体中者为固粒气溶膠。这个命名法則可以簡略表示如下:

分散相	分散媒剂	名称
固体	液体	溶膠
	固体	固态溶膠
液体	液体	乳濁液
	固体	固态乳濁液
气体	液体	泡沫
	固体	固态泡沫
液体	气体	液滴气溶膠
固体		

应当指出,乳濁液与泡沫往往屬于粗粒分散系,在膠体分散系范围者極少。

就溶膠來說,它可以随分散媒剂的不同而分为水溶膠、醇溶膠、苯溶膠等,意即固体粒子是分別分散在水中、醇中与苯中的。

电解質对于溶膠具有不同的影响。有的溶膠表現得異常敏感,只要極少量的电解質就可以破坏溶膠的稳定性,使分散相物質变为沉淀析出。有的溶膠表現得極为迟鈍,少量电解質对它不起作用,必須大量加入才能使分散相物質以沉淀的状态从溶液中分离出来。根据这种特点,可以將溶膠分为兩类:对电解質非常敏感的这一类溶膠称为疏液溶膠,对电解質非常迟鈍的这一类溶膠称为亲液溶膠。金、銀、三硫化砷、碘化銀等在水中形成的溶膠屬于疏液溶膠。明膠、淀粉、蛋白質等在水中形成的溶膠屬于亲液溶膠。分散媒剂为水的疏液溶膠也称为疏水溶膠,分散媒剂为水的亲液溶膠也称为亲水溶膠。这种分类方法实际上是从分散相物質与分散媒剂之間亲疏关系出發的。亲液溶膠中被分散的物質与分散媒剂之間具有極大的亲合力,被分散的物質可以自發地分散在媒剂中,如同蔗糖可以自發地溶解在水中一样。而疏液溶膠的分散相物質,在分散媒剂中是不溶解性的物質,根本就不能自發地分散在媒剂中。亲液溶膠中被分散的物質与分散媒剂之間是相互亲近的,疏液溶膠的分散相物

質與分散媒劑之間是彼此疏遠的。親液溶膠加電解質得到的沉淀中往往含有多量的液體，而疏液溶膠則是另一種情況，疏液溶膠加電解質得到的沉淀中含液體極少。這也表示了這兩種溶膠中被分散的物質與分散媒劑之間的親疏關係。

必須明確，這樣兩類溶膠不應該看作僅僅是對於分散媒劑在親疏關係上存在着一定的差異，而是應該了解到它們之間還存在着基本的原則上的區別。

疏液溶膠中加電解質發生沉淀後，很不容易將這種沉淀重新分散恢復為溶膠狀態，減低使它沉淀的電解質的濃度，或更換純淨的媒劑都沒有用。親液溶膠則大大不同。親液溶膠發生沉淀以後，很容易恢復為溶膠狀態。因此有人將親液溶膠稱為可逆膠，將疏液溶膠稱為不可逆膠。

在典型的疏液溶膠與親液溶膠之間，還存在着一些過渡性的膠體，好水的氧化鋁、氧化矽等溶膠，便是很好的例子。

§ 6. 膠體的基本性質

膠體是非常複雜的東西，膠體是介於懸浮體與真溶液之間的分散體系，膠體的基本性質也就隱伏在這裡。

高度分散性是膠體最基本的性質之一。極高的分散度賦予膠體體系以一定的動力穩定性，使得膠體粒子表現出一定的擴散能力。膠體粒子大小範圍的規定，就是決定於膠體的這個基本性質的，而且膠體的其他一切性質，總是或多或少地與它們的分散程度有關係的。

膠體的第二個基本性質是不均勻態。膠體的分散度極高，但是還必須保持着膠體粒子一定的大小，使得它們與分散媒劑之間顯示出一定的分野，膠體粒子是一個相，分散媒劑是另一個相，它們之間存在着一定的分界的物理界面。這就是膠體的不均勻態。疏液溶膠就是這種情況。

膠體體系的另一個基本性質是分散相物質具有巨大的表面積。這一點非常突出。為了說明這個性質，我們採用比表面來表示表面積的值，

$$s_0 = \frac{s}{V}$$

式中 s_0 表示比表面， s 表示總表面積， V 表示總容積。就一個立方體形的物質來說，如果它每邊的長為 L ，則

$$s_0 = \frac{s}{V} = \frac{6L^2}{L^3} = \frac{6}{L}$$

設立方體最初每邊的長為 1 厘米，則立方體的總容積為 1 立方厘米，立方體的總表面積為 6 平方厘米，立方體的比表面為 6/厘米。如將立方體分裂為每邊等於 0.1 厘米的小立方體，則立方體的總容積仍然為 1 立方厘米，立方體的總表面積為 60 平方厘米，立方體的比表面為 60/厘米。1 立方厘米的物質，這樣的繼續分割下去，它的比表面的變化如下：

立方体边長		比表面(s_0)	0°C时水的單位容积表面能(卡)
1	10	6	1.1×10^{-5}
0.1	1	60	1.1×10^{-4}
0.01	100	6×10^2	1.1×10^{-3}
0.001	10	6×10^3	1.1×10^{-2}
0.0005	5	1.2×10^4	0.55×10^{-1}
0.0001	1	6×10^4	1.1×10^{-1}
0.00005	500	1.2×10^5	0.55
0.00001	100	6×10^5	1.1
0.000005	50	1.2×10^6	5.5
0.000001	10	6×10^6	11.0
0.0000001	1	6×10^7	110.0
0.00000001	0.1	6×10^8	

上面数据說明, 1 立方厘米的物質繼續分割下去, 其比表面迅速增加。按 0°C 时水的情况来估計, 將 1 立方厘米水分割到边長为 500 毫微米时, 水的單位容积表面能等于 0.55 卡, 足以使 1 毫升水溫度上升攝氏 0.5 度; 分割至边長为 10 毫微米时, 則可上升 11 度。在 500 毫微米以上时, 單位容积表面能甚小, 小至微不足道的程度。在 1 毫微米以下时, 实际上是均匀体系, 分散粒子与分散媒剂之間無界面存在, 因此單位容积表面能也甚小, 小至微不足道的程度。由此可以断定, 膠体是表面积非常發育的体系, 也是表面能非常巨大的体系。有人曾將膠体化学称为表面化学, 就是根据膠体体系的这一特征而来的。

按說, 膠体是表面积非常發育的体系, 也是表面能非常巨大的体系。这就使得膠体粒子处于極度不稳定的状态, 它們有趋势相互結合起来, 变成大粒子, 以致沉淀下来, 丧失了膠体的稳定性。因此, 膠体溶液, 除了分散相与分散媒剂以外, 还需要有第三种所謂稳定剂的物質存在。稳定剂起了保护粒子的作用, 可以阻止粒子相互結合。所以稳定剂是膠体的重要条件, 沒有它是不成功的。破坏了稳定剂, 膠体的分散状态是会改变的, 稳定剂的破坏也就意味着膠体稳定性的破坏。这也是膠体的一个基本特性。

亲液溶膠不需要稳定剂, 分散媒剂本身就具有稳定剂的作用。从这一点來說, 亲液溶膠与疏液溶膠是統一的, 統一在稳定性这一概念之中, 只是在稳定的程度上有所区别而已。

膠体的聚結不稳定性是它的一个基本性質。聚結不稳定性是指膠体分散度不能恒定的意思, 較小的粒子要相互凝結变成較大的粒子。不論那一种膠体, 都会在外界的影响下引起剧烈的变化, 表现出極大的聚結不稳定性。例如, 于疏液溶膠中, 只加入微量的电解質, 就会引起粒子的凝結。又如属于亲液溶膠的明膠, 在溫度降低时, 溶膠就結成为整塊的冻。卵白蛋白質的溶膠, 在增加溫度时也会結成为冻。聚結不稳定性是膠体体系所專有的特性, 是真溶液与粗粒分散系所沒有的特性。由于膠体的聚結不稳定性, 还会引起膠体的动力不稳定性。無論疏液溶膠或是亲液溶膠, 都可以在电解質的作用下, 使之凝結發生沉淀。

§4 中已經指出, 膠体具有稳定性。此处我們又說, 膠体具有不稳定性。在膠体的稳定性这一概念之中就含有不稳定性的概念, 这其中并不矛盾。作为分散体系來說, 膠体必然具