

增溶作用

及有关现象

M. E. L. 麦克贝因 E. 休钦生

科学出版社

增溶作用及有关现象

M. E. L. 麦克贝因 E. 休钦生 著

柳 正 辉 译

科 学 出 版 社

1 9 6 5

M. E. L. McBAIN, E. HUTCHINSON

SOLUBILIZATION
AND RELATED PHENOMENA

ACADEMIC PRESS

1955

内 容 简 介

这是一本首次对增溶作用作出系统且较全面总结的专论。

书中首先展示晚近在此方面的迅速发展,继之就胶体电解质溶液基本性质评述了临界胶束浓度(CMC)的意义及其测定法,并就各种影响因素大量列举了对研究工作颇为有益的增溶作用实验经验。以此为基础,作者详细论述了他们对增溶机理的看法,并以对比方式讨论了与此相关的潜溶、掺和及水溶助长现象。最后,在各部门化学学科之外,借其在生理、医药、工农业等方面的作用展示增溶作用应用与研究发展的富饶园地。

增溶作用及有关现象

[英] M. E. L. 麦克贝因 E. 休钦生 著

柳 正 辉 译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1965 年 10 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1965 年 10 月第一次印刷 印张: 8 1/4

印数: 0001—2,600 字数: 213,000

统一书号: 13031·2191

本社书号: 3334·13—4

定价: [科七] 1.40 元

序 言

增溶作用多年以来特别是最近十多年来,就重要性言已然日益广被。虽然在最普通的应用即洗濯和净化中,有关皂溶液对油状物质所起溶剂性质的经验事实已有多年的了解,但是就在 25 年前还不知道这种物质作用方式的有条理的图象。差不多是扶摇直上的合成去垢剂工业的发达,业经导致经验知识的增广;只选一种工业来说,在乳液聚合中增溶作用的大规模应用,戏剧性地强调着更清楚理解下述作用的必要;即物质如水之类的溶剂性质,由于少量去垢剂的添加而如是剧烈地起着变化。我们食用的若干食物和穿戴的很多衣着,皆因染料在胶体电解质溶液中有增溶作用的结果而变得美好动人。再生纤维至少在试验工厂的阶段,是利用某种去垢剂对蛋白质增溶的影响而制得;油溶性维生素和抗生素的浓缩的剂量也是由增溶作用而使之成为可能的。

这种经验知识的宝库及其应用可能用来启发理解这种基本原理,即应用胶体物质使本来是不溶性的物质变为能溶解所包括的原理;然而这还是远未完成的工作。我们对胶体电解质溶液本身的知识已是远非完全的;为什么胶体的胶束施出溶剂作用,这方面的知识甚至更不完善。虽然如此,在过去几年中,有关去垢剂胶束大小及其结构等方面的知识业经取得稳步的增长,并且我们对增溶现象的了解是比较清楚了。

需要一种处理增溶作用基本原理的书籍,是显而易见的。对此论题,已经写出很多的论文和评论,但大多局限于实验事实的描述,而此种溶剂作用的理论处理则付阙如。

企图讨论胶体电解质的溶剂作用,而与此同时,并不相当细致地处理溶液本身的物理化学,这会是不中肯的;因而第三章总结了这些体系现有的知识状况。近年来并没有出版过详细论述胶体电

解质溶液基本性质的书籍;并且我们还会设想,应该在本专著中加入这种物质生物学作用的若干情况,虽然甚至增溶作用本身在这些事件中只起着次要的作用。

在其过早逝世的 1953 年以前, J. W. McBain 曾计划过写一本以增溶作用为题材的书籍。他在胶体科学这门学科内寻求多种多样的兴趣中渡过了一生, 胶体电解质和增溶作用的课题就是他所发展的, 并且是他自己特别志愿从事的领域。我们之一 (M. E. L. McBain) 曾经耗费可观的时间来组织构成该书基础的材料; 我们感觉, 一本专著包括他一生中如此众多的工作, 使它停下来不予完成, 会对纪念他以及对他在系统化胶体现象中所起的作用, 都是有欠公正的。据此, 我们决定写出本书。

可能本专著所取的形式同 J. W. McBain 所要选择的颇为不同; 我们觉得, 在很多方面此书所表达的看法同他所持有的显著不同。写一本纪念 J. W. McBain 的书, 却含有很多他会不同意的观点; 如果说这样作要使已经谙熟此课题的人感觉诧异的话, 我们就必须辩明我们的意见及其表达方法, 理由是写成一本仅是有欠出色的抄袭其工作的专著, 这既不能使我们自己也不能令读者满意。有时, 我们大家对自己意识中的概念都是不清楚和不明确的。那末, 我们必然对别人意识中的概念会是多么更不明确。无论如何, 关于解释增溶现象的不同意见很深刻地反映出这种事实, 即我们的知识尚不完备, 并且没有掌握肯定的证据使我们对理论能下决断。然而, 在向读者解释中还必须指出, 我们之一 (E. Hutchinson) 曾主要从事本书的写作, 凡是所表现的不同于 J. W. McBain 的意见, 他必须对之单独负责。(下略)

我们认为, 宜于把 J. W. McBain 的某些写作用为本专著的引论, 这些写作表现着他所具有的、关于胶体科学历史发展方面的可靠的学问同该时代活跃的知识这两者之间的可庆幸而又不寻常的结合。

斯坦福德, 加利福尼亚

M. E. L. 麦克貝因
E. 休欽生

引 論

“增溶作用”是作者*提出的名辭，指的是把本来在给定介质中不溶的物质使之溶解的一种特殊方式。增溶作用含有这样的意思，即必须預先存在着一种胶体溶液，它们的微粒把本来不溶的物质收取并混入于其内部或者于其表面。在讨论增溶作用的感人的机理以及实践的重要性以前，最好回忆一下液体在整个化学学科中所占的特殊位置。

化学一度曾被定义为对溶液的研究，这是因为大多数反应发生于液体中，仅在例外的情况下或在有困难时，才在固体之间或同气体发生反应，业经发现很多把固体和液体引入液态介质的方式。

真溶液。最重要的和研究得最久的是真溶液，在这里是以单个独立的分子为单位，从而所处理的是真正的分子分散体系。对真溶液甚至迄今了解得并不太多，尽管有不少通则，如在 Hildebrand 对此题目的名著中所讨论的，类似物质溶解类似物质的原理、高度电离的电解质能溶于水而不那么溶于非水溶剂、氢键、焓效应以及内压关系之类。

乳状液。在另一极端，但是有着巨大实践重要性的是乳状液，其中一种液体以其显微镜下可见的小滴悬浮于另一种液体中。除掉在促进由生理控制的很多化学反应的实践重要性以外，乳状液还具有很的、要研究的理论意义。

胶体溶液。其次必须提到的是一大类胶体溶液，其构成单位是恆常悬浮着的超显微镜所能显示的微粒。广泛的兴趣也是在于其组织和结构的研究。因为它们是增溶作用的基础，故将相当细致地予以陈述。

* J. W. McBain.

混合溶剂。有时溶剂的一种混合物会形成真溶液。Timmermans 在 1907 年就指出过,在这种情况下,只在一种溶剂中溶解得更好的被溶物质趋于使两种溶剂不复混合。如浓度足够高的碳酸钾把醇从水中盐析出来。反之,如果被溶物质易溶于两种溶剂中单独的每一种时,那么它就帮助它们混合——盐溶。

“掺和”是作者* 应用的一种术语,用之于两种互补的溶剂或“潜溶剂”的作用,这些溶剂共同溶解本来在每一种单独使用时并不易溶的物质。例如,在室温下,硝酸纤维不溶于醚也不溶于醇,但是两者的混合物则是硝化棉的优异溶剂。皂类几不溶于二醇类或烃,但乙二醇和烃的混合物则成为皂的优异溶剂。作者*在 1926 年提出这种观点,即潜溶剂中每一种溶解同一分子的适当部分,从而凑在一起,整个分子就能被带入溶液。掺和现象中虽然常常形成胶体,但是并不必须包括胶体的存在或形成。

不仅两种不相混溶的非溶剂中每一种可以不溶解给定的物质如皂之类,而皂却可以把它们联络起来而使它们溶混,同时大量的皂得以溶解。

掺和现象曾被清楚地予以指明(例如由 Palit 和作者* 的一系列论文),但是它们实际上仍然没有受到物理化学上的研究。此种题材及其现象同增溶作用交迭,这是因为各自并没有清晰地予以定义之故。

掺和的尝试可能失败。例如,无水情况下的过氯酸银或十二基磺酸在有机溶剂中是很易溶的,但是少量水分的存在就足以使之不溶(可能是通过水合物的形成),同时使它们极易溶于水。因此它们差不多完全为水相所提取。

水溶助长性。1916 年 Neuberg 把水溶助长性这一术语给予同在混合溶剂中的溶解相类似的现象。水溶助长性指的是在含有几种试剂的溶液中的溶解作用,此溶液是如此地浓,从而它们改变了溶剂。40—50% 的苯甲酸钠溶液可能就是如此一种试剂。迄今

* J. W. McBain.

对这些现象还极少作过物理化学研究，但据说是形成了真溶液。Freundlich 在 1927 年从某些扩散实验得出结论，甚至络合物也不存在。然而，这还需要更仔细得多的研究。

特殊络合物的形成。有很多特殊络合物形成的例子是定量分析的学者所熟习的，如碘以三碘化钾的形式在碘化钾的水溶液中溶解等。很多象氰化银之类的不溶性沉淀溶于类如银氰化钾的过量试剂中。应予精密考虑的、特别的一类是所谓的多价螯合反应，六偏磷酸钠溶解钙盐即其一例。

这使我们想到生物化学家的“络胆酸原理”，此原理被归因于溶液中配位化合物的形成。但是，这种论题是需要彻底订正的，因为实验原是为了找出不溶性胆汁酸的络合物而进行的，产物仍然不溶；然而实际上却是胆汁酸的盐使物质溶解，此盐本身是自由溶解的而且是胶体的。这些情况中的大多数差不多肯定是增溶作用的例证。

悬浮液。有另外两种方法把固体带入液体介质。第一种只是固体小微粒的悬浮液。这并不需要胶体的存在。例如，炭或碳黑的细粒悬浮于氢氧化钠的稀溶液中。这种效应是由于悬浮的固体细粉上的电荷。微粒上每个电荷必然有一个电荷与之相反的相应离子在其附近，正是这个电荷相反的自由离子维持所伴随的固体微粒悬浮。作为一种类比，可以设想浮筒使沉没的战舰上升。

保护作用。最后，也是最熟习的，是稳定的胶体在使悬浮液和乳状液稳定中所起的保护作用。因为早已被证明过，保护作用是靠稳定的胶体在悬浮微粒或小滴周围形成盖层或膜而进行的。这种保护作用的种种情况是处在胶体行为例证最多的行列之中。微粒或小滴的内部并不改变，仅其表面遍复稳定的胶体，因而对溶剂提供与可溶性胶体的表面等等的表面，所以整体得以保留于溶液中。

与此完全相反，**增溶作用**包括原有固体微粒或液体小滴的全部消失，因为它是以一个个的分子被收进到稳定胶体本身的、有组织的胶体微粒中去的。这正是作为本书论题的、感人而又重要的过程。

目 录

第一章 历史背景.....	1
第二章 增溶作用作为一种吸着现象.....	14
第三章 胶体电解质的性质.....	18
第四章 增溶作用的事实和数据.....	45
一、实验方法.....	45
二、增溶剂的性质及其大小的效应.....	50
三、增溶物性质及其特征的效应.....	65
四、增溶剂离子性质的效应.....	80
五、添加电解质的效应.....	87
六、添加非电解质的效应.....	106
七、温度变化的效应.....	114
八、混合胶体电解质的增溶作用.....	124
九、乳液聚合.....	131
十、非水体系中的增溶作用.....	138
十一、两相之间的分配.....	142
第五章 增溶作用的机理.....	151
第六章 潜溶性、掺和与水溶助长性.....	182
第七章 增溶作用的生理学方面.....	198
第八章 增溶作用的若干实际应用.....	219
附录 I 光散射理论.....	227
附录 II 聚皂的行为.....	239
内容索引.....	241

第一章 历史背景

在胶体科学所有的经验事实中，增溶作用极有可能算是最早的一个。制皂术是很早的，在 Pliny 时期就已然成熟得足以建立小型的工业了^[1]。然而值得嘲弄的是：虽然较迟发现的许多胶体科学事实已经得到适当了解，但是皂和去垢剂的许多作用方式却依然是揣度中的议题。直到 1936 年才证实^[2]：通过增溶剂的作用而形成的溶液是热力学稳定的，并且呈现确定而可再现的饱和值，这同蔗糖或盐的水溶液所表现的并无区别。

然而，在此以前增溶作用议题下的实践和理论事业一直在发展，并且存在着这种现象的定性观察的记录以及少数的定量结果。本章的目的在于对此早期的、较为定性的工作提供相当细致的叙述，接着再简略概述更晚近工作的一般结论。

现象观测的参考文献，现今可以明确认为是增溶作用的例证的，当远远回溯至十九世纪后半叶。如在 1846 年，文献中就记载着皂溶液具有增大物质溶解度的能力这种事实^[3]，Kuchne 在一本 1868 年出版的教科书^[4]中承认，虽然胆甾醇实际上不溶于水或无机酸、碱的水溶液，但是能溶于皂和胆盐的溶液中。

Pflüger^[5] 作过在此时期中很少为化学家所注意的其他观测，他用油性染料追踪在动物组织中由食物吸收的脂肪，并且发现：这些油性染料还能溶于皂、胆盐和甘油的水溶液中。对此，Fiedenthal 所持的不同意见^[6]，即这样的染料仅在过量脂肪酸的存在下才能溶于皂液的意见，已然由于 Nerking 的工作^[7]而予以消除，后者发现，完全没有过量酸的橄榄油皂对作为脂肪存在的指示剂的油性染料具有确定的增溶能力。

此外，有许多参考文献表明，各种胶体溶液对正常互不混溶或至多是难溶的两种液体有增加其相互溶解度的能力。无疑，在许

多情况下,增溶作用是一个因素;然而,当大量溶解时,如低分子量有机液体所常常发生的那样,溶液的结构常常改变,而其他因素就起着作用。因此, Livache^[8] 依据其石油和水溶液的混合物的实验宣称: 若有任何既能溶于石油又能溶于皂溶液的物质先加到石油中去, 石油就能溶于皂溶液。结果所得的溶液在加水时并不分为两相。煤油和二硫化碳能以同样方式带入溶液。曾在 1873 年宣称发现了土耳其红油的媒染性质的 Müller-Jacobs^[9], 十一年后研究过它的组成及其导致一定量的未变质油完全溶于水中的特性。Alexcef^[10] 发现, 皂降低酚-水和甲酚-水两种混合物的初始温度; 而 Engler 和 Dieckhoff^[11] 则进行过增溶作用的广泛研究。他们应用从醋酸盐到硬脂酸盐、全范围的石蜡链的盐以及油酸盐和松香皂, 研究过石蜡烃在水中的溶解度、酚对此溶解度的增强影响以及对芳烃的同种影响。虽然他们凭借的是目测, Engler 和 Dieckhoff 却得出几个重要的发现, 包括:

1. 皂的石蜡链愈长, 其溶剂作用愈有效。
2. 在钠皂溶液中添加相应的酸, 结果增强其溶剂作用。
3. 在钠皂溶液中添加过量碱或碳酸盐, 结果降低其溶剂作用。

不幸此种工作并未获得广泛周知。由于对此工作的无知, 其中若干后来又重复作过。Krafft 和 Stern^[12] 显然在不知道 Engler 和 Dieckhoff 的工作的情况下, 试图借假定需要过量碱和一种初步化学反应来解释皂的增溶能力。在十九世纪末, Otto^[13] 用苯胍作研究时证实, 它能溶于皂、胆盐、以及钠的苯、甲苯和萘的磺酸盐浓溶液中。

以上就是直到十九世纪末的记录。

从二十世纪开始, 在生物化学和生理学领域内出现很多研究工作者的观测。胆盐对多种不溶于水的物质的溶解能力已完全得到公认, 虽然对其机理尚乏了解。1912年 Mendel 和 Daniels^[14] 在胆盐的已知性质以外又添加了下一事实, 即许多脂溶性染料确实胆盐中比在脂肪中更易溶解, 因而当其溶于脂肪而进入体内时, 在胆中就被排除。然而对于这种行为的原因则无所建议。十二年

后, Jöel 和 Schönheimer^[15] 观察到, 脱氧胆酸钠溶液是脂溶性染料 Sudan III (黄光油溶红) 的良好溶剂。

Wieland 和 Sorge^[16] 试图以配位化合物的形成来解释胆盐的行为, 他们相信络胆酸中存在着这种配位化合物; 这种尝试最后演变为普遍接受的理论, 甚至迄今还在沿用。Wieland 和 Sorge 所得的数据事实上并不能完全以此种理论来阐明, 并且当作出更多的实验时, 就累积了更多的与之相反的数据。Verzar^[17] 就发现, 络胆酸形成的假设是完全不适于解释他的结果的, 这种结果表明: 胆盐溶液不仅会溶解脂肪酸, 而且还溶解苯胺、碳酸钙、磷酸钙、樟脑、奎宁、马钱子碱、仲醛、喹啉和苯甲醛。他建议, 这种溶解作用可能是由于胆盐分子在脂肪酸或其他分子的周围形成保护圈, 而暴露出胆盐的外层基团之故。这种复体被认为荷负电, 并且由超滤法证明是多分散的。这种机理正是增溶作用近代观念的前驱。

Bashour 和 Bauman^[18] 研究过改变增溶剂浓度对胆甾醇在六种胆盐溶液中溶解度的影响; 并且发现, 有三种胆盐, 其浓度高达 2—4%; 其他几种则浓度高达大约 8% 时, 所溶解胆甾醇的量均随浓度迅速增大。当胆盐浓度进一步增高时, 溶解的胆甾醇对胆盐之比显著保持恒定, 但其数值(每克胆盐含胆甾醇在 10 到 60 毫克之间)暗示, 络胆酸型的化合物是不可能的。同年, Holwerda^[19] 使用各种浓度的甘胆酸钠浓溶液时发现, 被增溶的脂肪酸量也随甘胆酸盐浓度的增加而增大。他发现, 脂肪酸的溶解度随分子量的增加而降低。

稍后, 生理学家开始认识到^[20], 胆盐并不是独一的, 它们在具有增高溶解度的能力上同皂类似。现在知道, 它们属于以胶体电解质闻名的一大类化合物^[21], 其中极多是增溶剂, 且具有类似的行为; 虽然这种行为并不是通过配位化合物的形成, 却是由于被增溶物质混入于胶体微粒表面或其内部。在第七章中要颇为细致地讨论增溶作用在许多生理过程中的重要性。

Lowe^[23] 是一个早期的研究者, 其结论部分地为后来 X 射线研究所证实^[22]。他制备过脑的类脂物在氯仿中的胶体溶液, 在这些

溶液上复以各种浓度的亚甲蓝水溶液。虽然亚甲蓝不溶于氯仿，但是它却出现于氯仿层中，于是 Lowe 得出结论，染料已为胶体的类脂物所吸附。

在 Lowe 工作的前几年，Porges 和 Nebauer^[24] 也用非水溶液作研究，他们发现，卵磷脂的乙醚溶液溶解很多物质，例如葡萄糖，它并不溶于纯乙醚。八年以后，Dean^[25] 在 1917 年发现，同是这种溶液其溶剂性质扩大到眼镜蛇毒、胰脏酶、粗制凝乳酶，并且据说还有铁的氧化物。稍后，McBain, Beedle 和 Bolam^[26] 在用皂溶液研究时指出，因为胶体微粒呈现吸着某些物质的趋势，它们就必然增大这种物质的溶解度。这就是增溶现象。

当然，在二十世纪开始时，增溶剂就已为工业界所习知，虽然对其作用没有了解，但其工业重要性则已十分明显。皂业经用于染缸中的澄清剂，而土耳其红油则用来把染料土耳其红带入溶液。因此，当时进行过一定数量的研究来开拓增溶剂在工业过程中的应用。例如，Nottbrak^[27] 在 1908 年用土耳其红油作实验，成功地制出酸性间苯胺黄和若丹明染料清澈溶液，它们在低温下一般极难溶于水。很多新的专利显示，皂制造者不但认识脂肪的溶剂在去垢剂中的优点，而且还知道这种脂肪溶剂能溶于皂中。发现过，含有这些溶剂的皂能以任何比例溶于水而给出清澈的溶液。Rousset^[28] 发表过在皂中混入脂肪溶剂的工业方法，并且描述过这些皂的(工业上)有价值的性质。到 1915 年，增溶剂不仅已用于染色和制皂工业，并且还用以提纯许多有机化合物，如萘之类^[29]。

在科学地研究增溶作用的这种热切的早期尝试中，可以提到的如下：Pickering^[30] 的工作，虽然由于所用的方法而不能予以肯定，但它促进过其他人在此领域中进行研究；他用机械捏和把油混入于半固态的皂，然后以水稀释产物。若混入于皂的油量在一个临界量以下，就得到清澈的溶液。当超越此量时，就有一些但不是全部的油作为乳状液而分出。Pickering 发现，每克分子硬脂酸钾、软脂酸钾或油酸钾增溶 2—4.5 克分子之间的苯，被增溶的量随温

度升高而增大。Pickering 还发现,为皂溶液所增溶的石蜡油量由于萘的存在而减少。(所得的不同结果取决于或是在加油以前或是在此以后稀释皂,这种事实表明, Pickering 的体系不是稳定的,因而对其结果不应寄予过多的信赖。) Pickering 以络合物的形成来解释皂的溶剂作用。

1932 年 Lester Smith^[31] 发表过一系列的论文,其中包括广泛的实验数据和理论推导。他发现,所有普通的有机液体在水中的溶解度都由于10%皂的存在而大为增加;并且建议,此种溶解度的增加是由于有机化合物的吸着,可能代换水合作用中的水的结果。虽然这种建议接近于后来发现是正确的一种提法, Lester Smith 的实验却受到批判,即它们可能并不代表平衡体系,因为和 Pickering 的工作一样,其结果取决于所用的步骤。对不溶于水的染料甲基黄(对二甲胺基偶氮苯)在乙醚-皂溶液体系中增溶作用的研究,也是由于下列事实而颇受损害,即他在实验过程中制备其皂,并且他忽略了这种事实,乙醚和甲基黄一样,都溶于皂溶液。虽然这些事实减损了基于这些实验的计算的价值,无论如何, Lester Smith 把胶体皂微粒当作一个各别的相来处理,从而作出了应用物理化学定律于增溶作用的可贵尝试。

Lester Smith 的工作后来可观地为 Lawrence^[32] 所推广,他作出进一步的观察,即凡在皂溶液中极易增溶的物质都能增大皂本身的溶解度。Lawrence 认为,在球形胶束外部的附着或者在其内部的溶解能够诠释增溶现象。可能起作用的究竟是这些机理之一或是两者共同起作用,取决于所用物质的性质。

1933 年 Brintzinger 和 Beier^[33] 用明胶和阿拉伯树胶的水溶液作工作,研究过如苯甲酸、茴香酸、磺胺酸、马钱子碱和硝基苯胺之类物质的溶解度。他们建议过许多机理,其中包括:在明胶或阿拉伯树胶胶束上的吸附,在胶束中的溶解,在所加物质同水合的水之间的交换吸附和化学键的形成。

在 1923 年, Bailey^[34] 研究过油酸钠对水-酚和水-甲酚体系的影响,他发现,当皂在水中的浓度超越一定的临界值时,许多原来

能溶于非水相的物质变得也能在水相中溶解。他进一步发现：能溶于酚而不溶于水的物质把酚-水的临界溶解温度提高大约 80°C ；不溶于酚的水溶性物质增高临界溶解温度较少，而在水和酚中都能溶的物质则降低临界溶解温度，虽然其程度并不一律。这些结果曾为 Timmerman^[35] 较早的工作所预言，他自其纯液体工作的结果，曾当作一般规律来论述：设若第三种物质能溶于两种液体中的每一种，那么它就增加其相互溶解度。然而，Bailey 发现，油酸钠的效应同降低临界溶解温度的其他物质对比时是不成比例的，它导致下降 200°C 。Sidgwick^[36] 测定过许多有机酸和碱在其盐溶液中的溶解度，所得结果则同 Timmerman 规则一致。

1924年，Tamba^[37] 发现，在增加环己烷、喹啉、戊醇在水中的溶解度上，分子量较高的皂的 10% 溶液同较低同系物的 50% 溶液一样有效。次年，Gurwitsch^[38] 研究过石油在从环烷酸制得的皂中的增溶作用。他发现，最好的增溶剂是那些分子量较高的皂；而错误地得出结论：油被吸附于胶束周围。

大约同时，Hahne^[39] 发表过一系列的论文，阐述被增溶的物质在所形成溶液的物理性质方面的若干有趣的效应。他考查过油酸钠溶液的粘度、起泡沫能力、电导率、蒸汽压和迁移数，该溶液含有各种数量的苯或油酸或两者。电导率的数据显示皂胶束在种类上或在排布上的一些变化，这是因为在添加外来物质以后达到稳定数值需要不少的时间。在迁移实验中他发现：可观数量的钠离子迁移到阴极，并且迁移数同电导率数据的对比表明，油酸量的增加导致胶束的增大。苯在这些体系中低的分压则归因于皂胶束同苯的相互作用。

Cooper 和 Sanders^[40] 测定过酚在水与蛋白质溶液之间的分布，并且把这种结果同以皂代替蛋白质所得的结果进行比较。同年，即 1927 年，Jancic^[41] 测定过产生清澈的 50% 甲酚水溶液所必需的十七种纯皂中每一种的数量，并且还测定在每种情况下仍能保持溶液清澈的最大稀释度。他发现，20% 十二酸钠是最有效的，稀释低达 1:420 还能保持清澈。他正确地把这种结果归因于在皂溶

解度与其胶体特性之间的平衡。

Hampil^[42] 在发现某种皂对酚的杀菌性质具有显著抑制作用时,他设想一种可能的解释:酚被皂从溶液中除掉。其他工作者^[43]证实了这种在增溶剂存在下酚类物质杀菌效力的下降。

Albert^[44] 使用浓的皂溶液并依据类似于 Pickering 的方法,能够制备浓度高达 40% 的桉树油、香茅油和松节油的水溶液, Gershenfeld 和 Witlin^[45] 则以类似的手续制备过煤焦油杀虫剂的溶液。大约在同时, Lindner^[46] 应用去垢剂 Igepon T, Gardinol KD 和许多种磷酸盐时曾报道:对于新沉淀的硬脂酸钙和油酸钙皂,有可能先使之分散,最后使之溶解。对快速的分散和溶解来说,不饱和和脂肪醇的磷酸盐比酰胺的磷酸酯更为有效,后者依次又比饱和和脂肪醇的磷酸盐效率更高。值得注意,还没有发现一种这样的试剂能影响已然滤过而且干燥过的钙皂的分散作用或溶解作用。1939年, Holmes^[47] 在研究松油对煤油和苯的溶解度的影响时,得到令人惊异的发现,即在充分的油酸钠存在之下,一定量的水能够溶解两倍于自身重量的煤油和松油。同年, Tartar 和 Cadle^[48] 发表过十二基磷酸钙在十二基磷酸钠水溶液中溶解度的测定。

Wilenski 和 Pawlowa^[49] 研究过酪氨酸盐对酚和苯胺的增溶作用。Hadjioloff^[50] 研究过咖啡碱的盐、皂素、皂等等对染料、脂肪酸、胆甾醇和叶绿素在水中的增溶作用,观察到增溶能力随增溶剂浓度的增加而增大。

1937 年 Booth^[51] 观察到,皂-甲酚-水体系混溶相图的边界形状大大地为温度变化所影响。更早一些, Weichherz^[52,53] 曾发表过二甲苯-酚-油酸钠-水这种体系的相图,它显示,肥皂提高二甲苯和酚在水中的溶解度,而酚增高油酸钠在二甲苯中的溶解度。Angelescu, Popescu 及其共同工作者^[54] 发表过皂-甲酚-水体系的其他较全面的研究。

McBain 及其同工作者^[55] 在 1933 年应用了十二酸钾-十二酸-水和油酸钾-油酸-水的体系,作出有关相的进一步研究;其结果显示,在升高温度时脂肪酸能溶于皂溶液——一种早经 Bergell

和 Baskin^[56] 在与此不同的实验条件下作过的观察。

McBain 和 McBain^[57] 在 1936 年所得的重要结果和可能由之导出的结论, 标志了增溶作用研究中新阶段的开始。这些作者确证了肯定重要的事实, 即在所形成的体系中, 各个组分是处于真正的热力学稳定的平衡, 并且体系是可再现的, 而与其历史无关。McBain 和 Woo^[58] 指出: 增溶作用是一个不同于有关的过程——如胶溶作用、保护作用或水溶助长作用之类——的独特的过程。如是, 当不溶物被增溶时, 在固体的情况下, 它可以可逆地从固体的晶格中被提取出来; 或者从不饱和溶液中被提取出来, 而同稳定的胶体微粒中的胶体增溶剂相缔合。这些结论清楚证示, 能够收集可靠而又可再现的、有关增溶现象的数据, 从而鼓励了进一步的实验。如是, 单就 Stanford 大学的工作而言, 从 1935 年开始, 就已经使用数以百计的去垢剂, 处理大约五十种液体和几种染料的增溶作用。这些工作在本书稍后的章节中将得到充分的描述, 此处不妨提出其主要结论。

把增溶现象孤立起来加以研究, 以避免与之相关联的过程所导致的附加效应, 这种小心设计的实验^[59] 进一步证实了体系的热力学稳定性。已经证明能起增溶剂作用的化合物其品类是很广泛的, 它们包括这些很不相同的类型, 如皂、胆盐、蛋白质、以及甚至青霉素 G 之类^[60]。而且发现, 增溶作用并不局限于电解质的水溶液, 它还发生于非水溶剂的非离子型溶液^[61]。

出现过一个重要的事实, 即仅在胶体存在之下才发生增溶作用。当此现象的机理逐渐得到较好的了解时, 其原因也就日益清楚; 甚至有可能从增溶作用的程度测出存在的胶体量^[62]。

在增溶作用机理的理解中, X 射线的研究业经证明是能有丰富成果的资料源泉。如是, 皂液溶液的 X 射线研究已然确认有序胶束的存在^[63], 此点曾在若干年前为 McBain 所预言^[64]。Hess, Kiesig 和 Philippoff^[65] 作过油酸钠溶液 X 射线图样的测定; 其结果暗示, 水是以层片存在于分子的极性末端之间的, 并且更有意义的是: 当在油酸钠中增溶苯时, 证明胶束膨胀, 这就表明在胶束中