

136523

Aus Wissen und Wissenschaft

—24—

AUSZUG DER KOLLOIDCHEMIE

學藝彙刊 (24)

膠質化學概要

大幸勇吉著

高銛譯

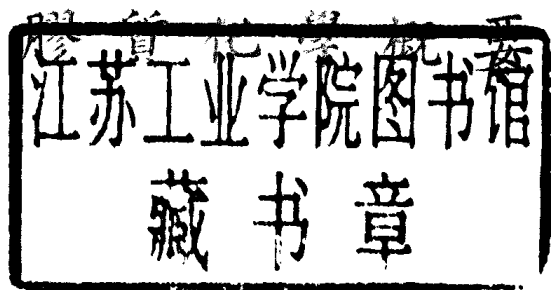


中華學藝社出版

商務印書館發行

30
7041

AUSZUG DER KOLLOIDCHEMIE



中華學藝社出版

1933

商務印書館發行

民國二十一年一月二十九日
 敝公司突遭國難總務印刷
 所編譯所書棧房均被燬附
 設之涵芬樓東方圖書館公
 小學亦遭殃及盡付焚如三十
 五載之經營墮於一旦迭蒙
 各界慰問督望速圖恢復詞意
 懇摯銜感何窮敝館雖處境艱
 困不敢不勉為其難因用
 較切各書先行覆印
 亦將次第出版惟是
 不能盡如原式事勢
 鑒原謹布下忱統祈垂鑒

上海商務印書館謹啓

版 權 所 有 翻 印 必 究

中華民國十九年十一月初版
 民國廿二年二月印行
 國難後第一版

(二六二)

學藝叢刊
 膠二化學精要
 冊

每冊定價

外埠函購費

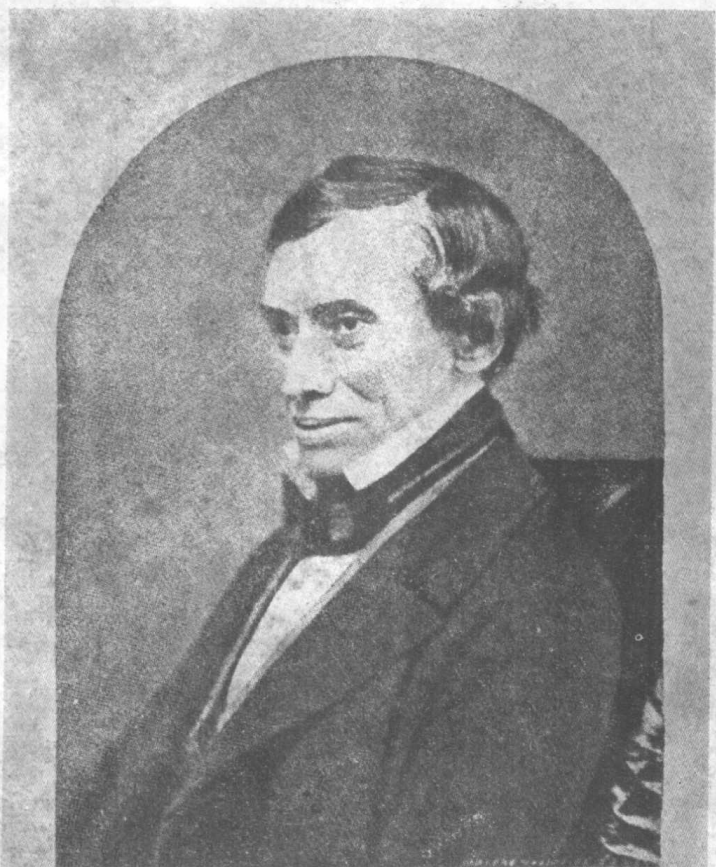


原著者 大幸勇吉

譯述者 社學高 銑

發行兼印刷者 商務印書館
 上海河南路

發行所 商務印書館
 上海及各埠



Tho. Graham

22. 22. 11. 7

目 次

緒言	1
第一章 彌散,結晶質,膠質,膠溶體之製造,透析.....	2
第二章 膠溶體之黏度.....	17
第三章 膠溶體之光學的性質——布朗運動	21
第四章 膠溶體之電化學的性質	30
第五章 膠溶體之沈澱——膠溶體之保護作用.....	37
第六章 吸着	53
第七章 膠凝體——利實甘現象.....	62

膠質化學概要

緒 言

膠質化學者，現今化學上之一重要分科也。溯其起源，蓋在數十年之前。自十九世紀中葉，英人格累安(Thomas Graham)氏對此行系統的研究以來，逐漸發達，今則蔚然大觀，內容充實，而成為一種新科學。其內容不僅限於理論，且已得應用於工業化學，而已往化學上所未能說明之一部分現象，亦且由此可得美滿之解釋矣。顧膠質化學之關係複雜。難於簡述。大幸氏此文，簡而不陋，賅而不繁，誠為善本。以吾國科學界上，尚少此種論文，爰譯以餉讀者。

第一章

瀰散,結晶質,膠質,膠溶體之製造,透析

傾水於糖水層上,注意不使混淆,靜置數時間,下層之糖即漸次上移,終乃得一全體同甘之糖水。若斯者,溶質自溶液中移向溶媒之現象,稱為瀰散(Diffusion)。格累安氏對此曾作系統的研究,發見瀰散之速度,各各不同,隨物質而異。且其相差範圍甚大。例如鹽酸為一時間,糖須七時間,蛋白須四十九時間。格累安氏更就溶質之性質與瀰散力大小之關係作一研究,而知得自溶液成結晶體而出者,其瀰散力大。不能結晶而為無定形者,其瀰散力小。格累安氏名前者為 Crystalloid, 後者為 Colloid。譯諸漢名即為結晶質,與膠質。結晶質之溶液即為普通溶液,而膠質之溶液,則大異其趣。與普通溶液之性質差異甚大。格累安氏特名之曰 Sol。以別於普通溶液。故 Sol 者即膠質之溶液也。今譯為膠溶體。膠溶體之溶媒不限於水,為類既多,故往往以溶媒之名冠諸其上,以反別之。例如溶媒為水時曰水膠溶體(Hydrosol)。為醇時曰醇膠溶體(Alcosol)。又普通溶液

對膠質溶液而言時,更名之爲真溶液。

由格累安氏之說,以爲結晶質與膠質,乃迥然不同之異類物質。然而由近年諸學者之細究,則格氏之說,實失其真。蓋白金,銀,水銀等單體金屬,及硫,硒,等非金屬皆可以製水膠溶體。鉀,鈉等金屬可製醚膠溶體 (Ethersol)。其他三硫化砷,氫氧化鐵,碘化銻等皆可以製成膠溶體。加以蛋白質 (Albumine),動物膠 (Gelatine),寒天等有名之膠質現今亦可得其結晶。故結晶質與膠質絕非異類之物質,而僅爲物質之異態明矣。同一物質可由處理方法而得結晶質,或膠質也。

然則膠質果爲何物乎?欲解答之,吾人必先說明分子爲何物。夫物質由極微小之粒子而成之分子說,實唱於前世紀之初,然此不過一假說,乃用以說明化學上之諸種事實者。洎至近年由研究膠質之結果,乃始得證明分子之實在。分子至微也,今試取一比喻以明其概念。設將一滴之水擴大之至如地球,則水分子之大乃如足球。蓋在標準狀態之下, 1cm^3 中氣體之分子數爲 $2.7 \times 10^{19} 10^{19}$, 蓋萬萬之千萬萬倍也。其數之巨可以想見。而此至小之分子,乃

具至大之速度。氫以一秒間約 1.22 哩之速度而運動。氧以一秒間以 $\frac{3}{10}$ 哩而運動。分子既稠密如上述。以極大速度而進行於極稠密之分子中，乃生極頻繁之衝突。蓋一秒間，一分子與他分子相衝突者，為六十萬萬回。以此衝突，乃不能前進。

分子之大，固非一律。而氫氧等之分子之直徑約為 2×10^{-7} mm。即等於千萬分之二耗。耗之單位在平常應用，似嫌太小。然以之表示分子之大，乃過大而不適宜。耗之千分之一為 μ ，百萬分之一為 $\mu\mu$ ，故分子之大，可用 $0.2 \mu\mu$ 表示之。在真溶液中，所謂溶質者，即以 $0.2 \mu\mu$ 之微粒子而存在。此種粒子即用倍力最大之顯微鏡，亦不足窺識之。然以濁液置諸顯微鏡下，雖肉眼不能察知之微粒子，常有能現出其粒子之存在者。此種粒子，其為固體者曰懸濁液 (Suspension)，其為液體者曰乳濁液 (Emulsion)。顯微鏡下所能見之粒子，其至小限為 0.1μ ，蓋即 1 耗之萬分之一。故濁液之粒子其直徑有在此限度以上者。

懸濁液或乳濁液及真正溶液，其中皆至少含有兩種物質。其一為全體均勻連續者，是曰分散媒 (Dispersion medium)，其一為個個獨立，而存在者，是

曰分散相 (Disperse phase)。總其全體,是曰分散系 (Disperse system)。

分散系之主要特性,起因於分散媒與分散相之接觸界面之大小。今以分散相之總面積為 S , 而其全容積為 V , 則 S/V 示其單位容積所有之表面積,是曰比面 (Specific surface)。今若取一定量之分散相,則 V 一定。將此分散相細分之,則愈分而表面積愈大,即 S 愈大。故此 S/V 之值,適以表分散度 (Dispensity)。今試取一方體,其各邊之長為一厘米。逐次分割使成各邊為原長十分之一之小立方體,則因立方體之數漸增,而表面積亦隨而增加。即分散度亦隨之增加。有如次表所列。

立方體漸次依十進法分割時所生之表面積增加

一邊之長	立方體之數	總面積	分散度
1cm	1	6cm ² .	6
1mm	1,000	60 ,,	6.10 ¹
0.1mm	1,000,000	600 ,,	6.10 ²
0.01mm	1,000,000,000	6000 ,,	6.10 ³
1μ=0.001mm	1,000,000,000,000	6 m ² .	6.10 ⁴
0.1μ	1,000,000,000,000,000	60 ,,	6.10 ⁵
0.01μ	1,000,000,000,000,000,000	600 ,,	6.10 ⁶
1μμ=0.001μ	1,000,000,000,000,000,000,000	6000 ,,	6.10 ⁷
0.1μμ	1,000,000,000,000,000,000,000,000	6(100m.) ²	6.10 ⁸
0.01μμ	1,000,000,000,000,000,000,000,000,000	60 ,,	6.10 ⁹
0.001μμ	1,000,000,000,000,000,000,000,000,000,000	6 km. ²	6.10 ¹⁰

顯微鏡所能窺得之最小粒子,其直徑約 0.1μ , 其分散度約 6×10^5 。懸濁液及乳濁液者,其分散度均小於是。而真溶液者其分散度皆大於 6×10^8 者也。自直徑 0.1μ 至 1μ 之粒子之分散系,即為膠溶體。故膠溶體者,分散度在 6×10^5 與 6×10^7 間之之分散系也。在此分散系中,分散相之為固體者曰懸濁質 (Suspensoid), 其為液體者曰乳濁質 (Emulsoid)。自懸濁液經懸濁質以至真溶液或自乳濁液經乳濁質以至真溶液,其分散度常連續的變化。當其近於真溶液時,分散相之為固,液,漸失其區別。由分散度而得之分散系之分類,有如下表。

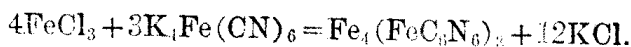
分散系		
懸濁液或乳濁液及有較此更大之粒子之分散系	膠質溶液 (懸濁質乳濁質)	真溶液
粒子大	粒子大	粒子大
$>0.1\mu$	$0.1\mu - 1\mu$	$<1\mu$
比面	比面	比面
$<6.10^5$	$6.10^5 - 6.10^7$	$>6.10^7$

溶質之分子量,可自測定滲透壓而知。以同法測定膠溶體,則膠溶體之滲透壓甚小,故所得與普

通溶液之分子量相當之數乃甚大。例如亞刺伯樹膠1%之膠溶體,測其數為2570,6%之膠溶體為4110,18%之膠溶體為2080。糊精1%之膠溶體為1080,動物膠6%之膠溶體為4900。卵白14.5—44.5克在100克水中之膠溶體,為14000。多數膠溶體中之分散相,由若干分子集合而成之大粒子而成可無疑也。然有種膠質之分子量本大,不可以分割。分割即為化學變化,分割後所成之粒子,即為別一物質。如蛋白之蛋白質似即其一例。蓋其分割後,即得アルブミン, Polypeptido amino 酸等。斐西耶 (E. Fischer) 曾合成多種之大分子量之有機化合物,其中有如 $C_{220}H_{144}O_{53}N_4S_2$ 者,其分子量為4021。此種物質不能製成真溶液,自不待言。

二種溶液相混時,隨其溶液之濃度不同,生成物之分散度因以不同,今以例示之。

將三氯化鐵與亞鐵氰化鉀即黃血鹽之溶液相合。則起下列之作用,而生亞鐵氰化鐵 (普魯士藍)。



當兩者之溶液甚稀薄時,即成深青色之膠溶體,能

通過濾紙。兩者之溶液如稍濃厚，即生濃青色之沉澱，而母液成無色。取其沉澱，加於水中，則沉澱僅在水中浮游，而不着色於水。如以兩者之飽和溶液相混，則生糊狀沉澱。取此沉澱，加於水中，則又生深青色之膠溶體。

今更詳示上列實驗法如次。先製成黃血鹽之飽和溶液，作為第一液。再製三氯化鐵之飽和溶液，作為第二液。

取第一液 1c.c. 稀釋為 200c.c.，更取 0.2c.c. 之第二液，稀薄為 20c.c.，而注加於第一液之稀釋液中，即生暗青色之膠溶體，而無沉澱，以濾紙濾過，不留紙上，一無可得。

取第一液 5c.c. 稀釋為 50c.c.，取第二液 1c.c. 稀釋為 10c.c.，注加於第一液之稀釋液，即生暗青色之沉澱。以濾紙濾過，即留紙上，濾液成無色。

以第一液之 5c.c. 加第二液之 1c.c.，即得糊狀物。取此糊狀物少許，加於大杯之水中，即更得膠溶體，如第一次試驗所得者。

以上關係，為一般的關係，即兩液相混而生沉澱時，其沉澱之溶解度小者，其溶液之濃度甚小時，

即生膠溶體。濃度漸增,則沉澱之粒子漸加大終達極大,又溶液之濃度較此更增時,則粒子又復變小而成膠質。

懸濁質爲真溶液與具粗粒子之懸濁液之中間物。故自粗粒子之懸濁液變成真溶液時,或自真溶液變成粗粒子之懸濁液時,懸膠質爲其中途必經之狀態自不待言。故自真溶液漸減其分散度可得膠溶體。而自粗粒子之懸濁液漸增其分散度,亦可得膠溶體。前者曰凝縮法(Condensation method),後者曰分散法(Dispersion method)。今更以實驗示自真液變爲膠溶體而至粗粒子之懸濁液之一例。取濃度 $n/100$ 之炭酸鉀,與濃度 $n/100$ 之二氯化鈣各 500c.c. 相混,當時不生何種變化。今另取其濃度爲 $n/50$ 者各 500c.c. 相混,即生炭酸鈣之膠溶體,試以光線通過而視之,則呈橙黃色之色彩。此色彩,即以證明膠溶體之生成也。暫時後,濁濁漸增,色彩即失。色彩消失者,即示膠溶體已消,而成粗粒子之懸濁液也。

膠溶體可以凝縮法或分散法製得。茲示其數種實例如次。

1. 金之水膠溶體 取金氯氫酸 $\text{HAuCl}_4\text{H}_2\text{O}$

之1%溶液,而以石蕊作指示藥,以稀薄碳酸鈉中和之。更取容量500c.c.之椎形燒瓶(Eleumeyer flask),盛水200c.c.而沸騰之。取上法製得之溶液1c.c.而加於熱水中。更加入0.1%之新製單甯溶液1c.c.,即得赤色之金膠溶體。如再加金氯氫酸溶液及單甯而沸騰之,可得更濃厚之膠溶體。

2. 硫黃之水膠溶體 以硫黃與葡萄糖相混,共研於瑪瑙乳钵中。研細後,取其一部分,更加葡萄糖而再研之。如是者三四次後,將最後所得之研細物,傾於水中,而加攪拌,即得硫黃之水膠溶體。銀亦可以此法得銀之水膠溶體。又將硫黃溶於醇中,取5-25c.c.而加入1呷之水中,振盪之,亦可得硫黃之水膠溶體。

3. 碘化銀之水膠溶體 溶碘化銀於碘化鉀之溶液中。取其少量而加入多量之水中。振盪後即可得碘化銀之水膠溶體。此法與上述製硫黃水膠溶體之第二法為最普通之方法。即以一物質之溶液,加於另一不能溶解溶液中之物質,而能與溶液中之溶媒相混合之溶媒中,則此物質即成膠溶體。

4. 三硫化二砷之水膠溶體 取白砷2克溶

於 200c.c. 之水中,沸煮數分間後,濾過而令其降冷。加入 200c.c. 之硫化氫飽和液,即得橙黃色之三硫化二砷水膠溶體。

5. 三氫氧化鐵之水膠溶體 取 33% 之三氯化鐵溶液 5c.c. 加於沸騰之水 500c.c. 中,則三氯化鐵起加水分解,而得赤褐色之三氫氧化鐵之水膠溶體。

6. 一硫化鎢之水膠溶體 取 0.5 克之二氯化鎢,溶於 20c.c. 之水中,加濃厚之硫化二銻,使生一硫化鎢沉澱。此沉澱為深黃色而必須速降。否則是硫化二銻之溶液過濃,必以水稀釋後用之。取此沉澱,洗以 50c.c. 之水,傾瀉後再洗,凡二三次後,加於 300—400c.c. 之水中。時時振盪,使懸浮水中。而徐徐通入硫化氫。初時,成為乳狀,漸次轉黃而液稍澄清。20—25 分間後,沉澱即溶去大半。即行濾過。去其不溶之沉澱,即得一硫化鎢之水膠溶體。

如上所述,不溶解之物質,由一種試藥之作用,而溶解成為膠溶體。此現象格累安氏稱之曰 Peptisation, 即解膠作用也。而芳威馬 (P. P. von Weimarn) 氏稱之曰 Dispergation, 即分散作用也。其名較前者

更適。

分解法可以電力爲之，茲舉不勒低 (G. Bredig) 之方法如次。貯蒸餾水於杯中，而以冰繞其外，使之降

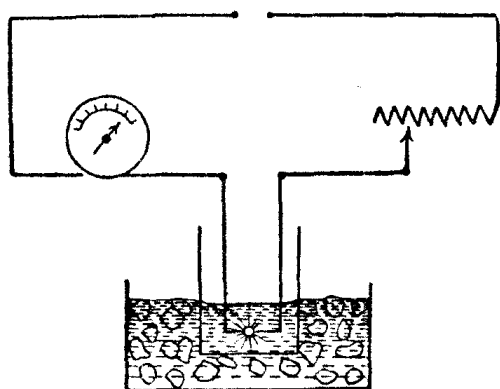


圖 1.

冷。浸入直徑約 1mm. 之銀線二，以爲電極，而通以 110 弗之直流電。電道中置一抵抗器，以校正電流之強弱。兩銀線之線端距離，使其在適當位置時，即可生綠色之電花於水中。同時現暗褐色之雲霧，而生銀之水膠溶體。電花往往消滅，故兩線端之距離，必須時加校正，使生新電花。由此方法可得金、鉑等之水膠溶體。

膠溶體受種種之影響，時常使分散相以無定形之狀態而析出。此析出者往往含少許之分散媒。此析出之物名曰膠凝體 (Gel)。例如於前法所得之三硫化二砷之水膠溶體 50c.c. 中加入 1% 二氯化鎂溶液 200c.c.，則三硫化二砷之分散度大減而析