

應用膠體化學

編者 余颯聲

中華書局印行

民國三十七年三月發行
民國三十七年三月初版



應用膠體化學（全一冊）

◎ 定價國幣三元

（郵運匯費另加）

編者 余 颯 聲

發行人 李 虞 杰
中華書局股份有限公司代表

印刷者 上海澳門路八九號
中華書局永寧印刷廠

發行處 各埠中華書局

序

膠體化學在十九世紀的中葉方始萌芽,最初關於膠質化學之著作僅述實驗之結果,近年來理論化學突飛猛進,膠體化學之理論亦因之而逐漸闡明,應用之廣幾無其匹,生物化學、生理學、植物學、地質學、礦物學以及染色、油脂化學、肥料等化學工業方面,莫不賴膠質化學之助而日益進步。

本書限於字數,對於膠體化學之理論僅述其大概,而側重於應用方面,惟以學識淺陋,錯誤難免,尚乞閱者加以指正,不勝幸甚!

民國二十五年三月 余颯聲於南京

應用膠體化學

目 錄

序

第一章 緒論	1
1. 膠體狀態	1
2. 疎媒膠液和親媒膠的比較	3
3. 各種膠體狀態	3
第二章 膠液的生成法	6
1. 生成法的種類	6
2. 凝結法	7
3. 分散法	10
第三章 疎水膠狀液	18
1. 一般性質	18
2. 電的性質	21
3. 膠狀液的安定度	24
4. 粒子的大小和形狀	25
5. 凝結及其速度	29
6. 膠化	38
7. 光的凝結作用	39
第四章 親水膠狀液	40
1. 一般性質	40
2. Donnan氏平衡	43

3. 電的性質	45
4. 鹽析	48
5. 保護作用	49
6. 增感作用	51
第五章 凝膠	53
1. 由膠狀液到凝膠	53
2. 凝膠的構造	54
3. 凝膠中的膨化和縮化	55
4. 凝膠的分散和化學變化	56
第六章 乳	59
1. 乳的一般膠體性	59
2. 乳汁的凝固保護	62
第七章 乳製品	64
1. 牛酪	64
2. 改製牛酪	66
3. 冰淇淋的膠體性	67
4. 泡沫	68
5. 均等乳的膠體性	69
6. 煉乳	70
7. 乳粉	71
第八章 肥皂	74
1. 肥皂的膠體性	74
2. 肥皂水溶液的膠體性	75
3. 肥皂的製法	82

4. 原料和肥皂的膠體性	84
5. 洗滌作用	85
第九章 染色	86
1. 染料	86
2. 染料溶液	86
3. 染色作用與膠體性	87
4. 塗料	89
第十章 醣類	91
1. 生物膠體	91
2. 澱粉	91
3. 澱粉膠狀液	91
4. 動物性澱粉	92
5. 糊精	92
6. 樹膠	92
7. 洋菜	92
8. 粘膠	92
9. 彈性橡皮	93
第十一章 蛋白質	95
1. 蛋白質溶液的膠體性	95
2. 蛋白素	96
3. 血球素	98
4. 核蛋白素	98
5. 麩筋質	99
6. 明膠	99

7. 蛋白質的膠體分解生成物	101
8. 鞣皮作用	101
第十二章 纖維	103
1. 纖維的微小構造	103
2. 纖維的膠體性	103
3. 纖維的透過性和吸着	104
4. 對纖維素的應用	105
5. 天然絲	109
6. 紙	110
第十三章 酵素	112
1. 酵素	112
2. 酵素的膠體性	112
3. 酵素作用的一般性質	113
4. 共動酵素和反酵素	117
第十四章 土壤	118
1. 土壤和膠體	118
2. 主要的土壤膠體	118
3. 土壤中的凝固和膠化	120
4. 土壤的吸着	121
5. 土壤的鹽基交換	122
6. 土壤分散度的變化	123
7. 土壤膠體的測定	124

應用膠體化學

第一章 緒論

1. 膠體狀態 把某一物體分成很細,設它的密度不變,則組成那物體的物質和質量成比例,因此將同一量的物體愈分細,那末對於同一容積的總表面積愈益增加,例如一立方體的一邊,其長為 1 厘米,則其體積為 1 立方厘米,總表面積為 6 平方厘米,若將每邊分作 10 分,每分長 1 毫米,則可得體積為 1 立方毫米的立方體計 1000 個,表面積也增為 60 平方厘米,這樣的再分下去,立方體的個數和總表面積亦愈增加,因此分散度 (dispersion) 也增加很多。

一邊的長度	立方體的個數	總表面積	分散度
1厘米	1	6平方厘米	6
1毫米	1×10^3	6×10 平方厘米	6×10
0.1毫米	1×10^6	6×10^2 平方厘米	6×10^2
0.01毫米	1×10^9	6×10^3 平方厘米	6×10^3
$1\mu = 0.001$ 毫米	1×10^{12}	6平方米	6×10^3
0.1μ	1×10^{15}	6×10 平方米	6×10^5
0.01μ	1×10^{18}	6×10^2 平方米	6×10^6
$1\mu\mu = 0.001\mu$	1×10^{21}	6×10^3 平方米	6×10^7
$0.1\mu\mu$	1×10^{24}	6×10^4 平方米	6×10^8
$0.01\mu\mu$	1×10^{27}	6×10^5 平方米	6×10^9
$0.001\mu\mu$	1×10^{30}	6平方仟米	6×10^{10}

如上表所示,粒子越分得細,表面積的特殊性也更加顯著,而給與全體性質以很大的影響。金、鉑等分成很細微的粒子,而分散浮游於水中時,其性質和原來的金、鉑大不相同,這種狀態稱為膠體狀態(colloidal state),它和均勻的真溶液(true solution)性質不同,稱為膠體溶液(colloidal solution)。通硫化氫於亞砷酸的水溶液,則液呈黃色,硫化砷並不沉澱,以膠體狀態分散於水中而成膠體溶液,這些粒子或不和水結合,即使結合,水分子亦甚少,這樣的溶液稱為疎水懸膠體(hydrophobic sol),作成疎水懸膠體時需要複雜的操作,反之,溶解於水中的膠,洋菜(agar agar)、澱粉等的稀薄液,在溫度不十分低時,成為粘液,這乃是微細粒子分散於水中且和許多的水分子結合。蛋白質、生物體的細胞液等都屬於這種膠體溶液,稱為親水懸膠體(hydrophilic sol),這種懸膠體的天然物很多,或由固體溶解於水中簡單的製得之。

除水外,還有其他分散媒(dispersion medium)可供微細粒子的分散,最普通的是酒精、醋酮和其他的溶劑,這樣所得的膠質溶液有疎媒膠液(lyophobic sol)和親媒膠液(lyophilic sol),這兩種膠液的區別:前者的分散相(disperse phase)由固體所成稱為懸膠(suspensoid or suspension colloid);後者的分散相和分散媒結合,全體成為類似濃厚的液體,亦有是液體分散於液體中所成的,稱為乳膠(emulsoid or emulsion colloid),分散媒是水的稱為水膠液(hydrosol),是醇的稱為醇膠液(alcosol),若

是有機溶劑則稱有機膠液(organosol)。

膠、洋菜等的親水膠液，溫度下降時，濃度增加，凝固而有一定的形狀，即成所謂明膠(gelatine)狀。這種狀態稱為凝膠(gel)，是膠體狀態的一種。這時的細粒子雖分散於水中，但水的分子殆和粒子結合，以減少自由的水分子。

2. 疎媒膠液和親媒膠液的比較 這二種膠液的性質，後當詳述，現先略述其大概，以便明瞭它們的區別。親媒膠液的表面張力(surface tension)小，故由振盪則生泡沫，濃度增加時，粘滯性(viscosity)顯著地增加，粘滯性的溫度係數(coefficient of temperature)大，隨溫度的下降，而增加粘滯性，常膠化(gelatinization)而成凝膠。由超顯微鏡不容易判別各個粒子，電的泳動不很顯著，所受電解質的影響少，即對於電解質頗為安定，對於溶媒有強吸引力，乃溶媒為水時，則起水合作用(hydration)。

疎媒膠液的表面張力和粘滯性同分散媒差不多，用超顯微鏡可以看到最微細的粒子，由粒子所有的電荷而顯示電的泳動，對於電解質銳敏，微細粒子凝集成大粒子而沉澱。總而言之，疎媒膠液的電的現象較顯，而親媒膠液則溶媒和作用(solvation)較著。

3. 各種膠體狀態 前面所述的是固體分散於液體中，關於這方面的研究特別多，尤其是水作溶媒的場合，以後當敘述其他各種膠體狀態，例如固體分散於氣體中，如金屬蒸汽在氣體中凝固所發生的，或過飽和的

蒸汽在氣體中凝結成液體粒子分散於氣體中,日常所見的霧即其一例,或兩種氣體化合復生成固體或液體分散於氣體中,如氨(NH_3)和氯化氫(HCl)化合生成白烟狀的氯化銨,煤或煤油的不完全燃燒所生的黑烟,也是固相在氣體中的分散系,液體由細口噴出而成霧或射在硬的表面上,如雨點落在岩石上;這些是氣相中的液相分散系,又用碎粉器把固體弄成細粉可得氣相中的固相分散系,如澱粉或岩石擊碎時的塵灰,還有從固體發生氣體時如草酸鹽、碳酸鹽等的加熱,除發生氣體外,並有固體的粉末同時放出;高錳酸鉀加熱時除生氧氣外,並發生二氧化錳;日常空氣中亦多少有塵埃浮揚着,這些都是氣相中的固相分散系,此外,氣相分散於液相中的稱為泡(foam),或為飽和(saturation)以上的氣體由液體中放出,或吹入氣體於液體中,而生成氣泡;至到達液體表面時,氣相和氣體間存有液體的薄膜,即所謂泡,肥皂泡是最普通的,若這層薄膜凝固,則生固體的泡,輕石(pumice stone)即其一種,加入鉛於熔融的二氯化鉛中,生成黑褐色的鉛霧,這是熔融的固體中固體的分散,稱為焦性膠液(pyrosol),陰極射線(cathode rays)或鐳(radium)的放射線投射於岩鹽時,得青色的岩鹽,於真空中岩鹽和鈉的蒸汽(vapour of sodium)加熱時也可得到,這是鈉分散於岩鹽中的固相和固相的分散系,加少量金的化合物如氯化金於赤熱的某種玻璃中,充分攪拌,徐徐冷卻後,得無色的玻璃,但再急激加熱至尚

未熔融的程度,即得紅寶石色的紅寶石玻璃(ruby glass),這是固體金的超顯微鏡的粒子分散於固相中的現象。以上所述的分散系,其粒子甚大,所以分散度(dispersity)很低,而沒有膠液和凝膠那樣的顯著表面現象。

問 題

1. 試區別膠體態溶液和真溶液。
2. 何謂疏媒膠液和親媒膠液?試比較其性質。
3. 膠質狀態有幾種?
4. 除本章所舉的例外,試於下列三種分散系各舉一例。
 - (a) 氣相中固體的分散系,
 - (b) 固相中固體的分散系,
 - (c) 液相中氣體的分散系。

第二章 膠液的生成法

1. 生成法的種類 在天然物中親水膠液頗多, 洋菜、明膠等溶解於水即可作成, 手續非常簡單, 其中較複雜的, 亦可由疎水膠液生成法作成, 故下面所述的生成法以疎水膠液的生成法為主, 這些可分為兩種: 即使各單分子凝結增大而成膠質粒子的凝結法 (condensation method); 使固體或液體分散而成小粒子的分散法 (dispersion method)。

一般膠液生成的必要條件為: (1) 分散媒中分散相 (dispersion phase) 的溶解度甚小, (2) 須具有不甚高的適當的游子濃度, (3) 分散相的濃度低, (4) 溫度低, (5) 有保護膠質 (protecting colloid) 的存在。

生成膠液時常用限外濾過 (ultrafiltration) 或透析 (dialysis), 茲將其大略述之如下: 膠質粒子不能通過普通的濾紙, 但濾紙或線網 (wire gauze) 上可用醋酸生成膠棉膜 (collodion film), 或用蟻醛 (formaldehyde) 硬化的明膠膜 (gelatine film), 孔的大小差不多可以隨心所欲, 用這樣得來的極細孔的濾器, 可濾出膠質溶液中的懸垂物質; 如用較粗的, 則極細粒子通過, 僅留着比較大的粒子於濾紙上, 下表乃係根據 Bechhold 氏所製各種溶液, 依粒子的由粗至細而排列的, 藍色石蕊膠體溶液的粒子比紅色溶液的細些。

粗的懸膠	血清蛋白質
普魯士藍	白喉毒素(Diphtheria toxin)
鉍的膠液	原蛋白胨(Protalbumoses)
氧化鐵	矽酸
酪素	Lysalbinic acid
硫化亞砷	第二蛋白胨(Deutero albumoses)
金(約 40 m μ)	石蕊
氧化鉍	糊精
Lysargin(銀)	晶質
Collargol(銀 20 m μ)	
1% 明膠	
1% 血色素(Haemoglobin)	

用別種方法作成溶液,其結果不同,例如金的膠體溶液能作成各種大小不同的粒子,用孔極細的濾器時尚須加以够大的壓力纔能濾過。

溶液中如膠體粒子和結晶質的分子或游子共存,則分離時須用膠棉膜、羊皮紙、牛的膀胱、魚鰾等作成的袋,裝盛溶液,浸於流水中,若僅透出品質,則袋中可得純粹的膠液,這方法稱為透析法。若要使透析迅速,則透析器中須裝置電極,稱為電透析法(electro-dialysis)。

2. 凝結法 凝結法又可分為析出法、還原法、氧化法、解離法和複分解法。

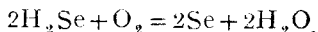
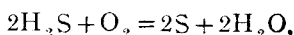
(a) 析出法 由冷却或加入其他物質使溶解度減少,因而析出為膠體狀態。(1) 冷却法:例如硫黃或磷的稀薄酒精溶液用液體空氣冷却時得透明的固體,這稱為

硫黃或磷的 cryosol, 加熱到室內溫度時則成為卵白色的液體, 這是硫或磷的酒精膠體液, 這溶液次第變化, 最後成為真溶液. Pentan 溶解於水後, 用同樣方法處理時, 得冰的 pentansol. (2) 溶液中加入難溶某溶質的溶媒, 且兩溶媒能自相混和, 則溶質成為過飽和狀態, 析出固體, 而成為膠體溶液; 至於析出粒子的大小, 隨過飽和的程度和速度而生差異. 例如硫黃的酒精膠體液滴入攪拌甚烈的水中, 則得呈藍乳光 (opalescent) 的硫黃膠體液.

(b) 還原法 種種化合物還原時, 可得膠體液, 金和銀的膠體液為最通常的一例. 氯化金的水溶液用磷的醚溶液或甲醛等還原時, 得紅色的膠體液. 所用的還原劑尚有一氧化碳、二氧化硫、硫代硫酸鈉、亞硫酸氫鈉、氯化錫、酒石酸、醛類等. 作成銀的膠體液時, 用檸檬酸亞鐵將硝酸銀還原, 溶解沉澱於水中, 再用硝酸銨沉澱, 所得膠體液用酒精沉澱而得含多量銀的物質, 用水處理則成銀的膠體液. 適當選擇還原劑可得其他金屬如鉑、鈹、銻、銅、銻、汞等的膠體液.

這些金屬都是不安定的, 通常遇少量的電解質即起凝結, 故須加入其他物質作安定劑 (stabilizer). 平常使用的安定劑為明膠或卵白的分解物 protalbic acid 或 lysalbic acid 的鈉鹽.

(c) 氧化法 由氧化法所得的膠體液甚少, 其主要的為將硫化氫氧化而得硫的膠體液, 和將硒化氫氧化而得硒的膠體液. 其反應如下:

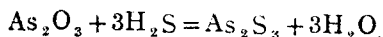


此外也可由硫代硫酸鈉和硫酸作用,作成硫的膠體液。

(d)解離法 用解離所得膠體液亦不多,由某種多硫化物 (polysulphide) 作成硫的膠體液,或由羰基鎳 (nickel carbonyl) 的石油精 (benzine) 溶液煮沸而得鎳的膠體液,有許多的有機化合物在高溫時用適宜的方法可得碳的分散系。

(e)複分解法 由複分解得到成膠體液的分散物質時,還有其他物質的生成,若這物質為電解質則有起凝結的危險,所以必須這物質為非電解質,即使是電解質濃度要非常小,或加入安定劑以防止電解質的影響。主要生成膠體液的複分解為水解作用,加入鹼以起沉澱,或加酸使鹽分解。氧化物、氫氧化物的膠體液,由硫化氫所成的硫化物膠體液,硫鹽 (sulpho salt) 的分解生成硫化物的膠體液,或由容易溶解的氯化物、硫化物、鉻酸鹽、磷酸鹽、亞鐵氰化物、鐵氰化物等起複分解,而生成鹽類的膠體液。

例如亞砷酸的水溶液中通入硫化氫時起如下的複分解。



而生成黃色的 As_2S_3 膠體液,這時所生的並非電解質,所以不致起凝結,濃度可達 37 %,用類似的方法可得硫化鋅、硫化汞等的膠體液。

生成電解質而濃度很稀薄時，例如矽酸鈉溶液中加入稀鹽酸，行透析後所得的矽酸膠體液，又如將稀薄氯化鐵加熱時得氫氧化鐵膠液，其他因水解作用，可得鉛、鈦、銻、銻、銅等的氧化物或氫氧化物的膠體液。

加安定劑的例有鉍、鈦、鎳等的 protalbic 或 lysalbic 酸鹽類加入鈉鹽起複分解時生成鉍、銻、鎳等的膠體液。

3. 分散法 分散法分為除去凝集劑、解膠法、機械的分散法和電的分散法等數種。

(a) 除去凝集劑 用凝集劑 (agglomerating agent) 一通常即沉澱的鹽類一加入太多，而致膠體溶液發生沉澱時，可把凝集劑洗去，以使沉澱溶解仍成溶液。若凝集劑不能洗去，或沉澱過度，則膠液不可復得。例如於濾紙上洗滌鹵素化銀 (silver halide) 的沉澱時，當除去過剩的可溶鹵素化物，銀鹽透過濾紙僅存微量，足令銀鹽成為懸濁液。又如稀土族的硝酸鹽經氨液沉澱而成的氧化物或氫氧化物，當硝酸銨除去後，可懸垂於液中，故於第一次傾瀉 (decantation) 後，將潤溼的沉澱煮沸，以促進沉澱，這樣可以節省時間。當銨鹽洗去後，硫化鋅可成為膠體溶液(註¹)，而硫酸銅洗去亞鐵氰化銅 (copper ferrocyanide)，也能成膠體溶液(註²)。六十年前 Chatard (註³) 即

註 1. Donnini: J. Chem. Soc., 6611, 318(1894).

註 2. Berkely: Phil. Trans., 206A, 486(1906).

註 3. Chatard: J. Chem. Soc., 26, 527(1873).