

高等學校教學用書

實驗化學 作業指南

И. Н. 普季洛娃著

高等教育出版社

高等學校教學用書



膠體化學實驗作業指南

И. Н. 普季洛娃著
南開大學物理化學教研組譯

高等教育出版社



本書係根據蘇聯國立化學科技書籍出版社(Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 1952 年出版的普季洛娃(И. Н. Путилова) 著“膠體化學實驗作業指南”(Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии) 第三版修訂本譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等學校化學系及化工系用教學參考書。

全書計十二章,敘述膠體化學中所有主要章節的最重要的實驗操作。此外,在每章中,實驗操作的敘述之前有簡短的理论引言,其中闡明有關的理论基礎。

參加本書翻譯和校訂工作的有南開大學化學系物理化學教研組姚允斌和梁正嘉兩同志。

全書譯稿均經南開大學化學系物理化學教研組主任朱劍寒教授詳細校閱,並經南開大學化學系主任邱宗岳教授審閱。

膠體化學實驗作業指南

И. Н. 普季洛娃 著

南開大學物理化學教研組譯

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)

光藝印刷廠印刷 新華書店總經售

書號 468(課 416) 開本 850×1168 1/32 印張 10 字數 235,000

一九五五年十一月上海第一版

一九五五年十一月上海第一次印刷

印數: 1—1,200

定價: (S) 洋 1.50

目 次

原序

第一章 膠體溶液的製備.....13

膠質體系.....13

膠體溶液的製備方法.....15

膠粒的結構.....17

實 驗

用溶劑更換法製備溶膠

實驗 1. 松香溶膠的製備.....20

實驗 2. 硫磺溶膠的製備.....20

實驗 3. 氯化鈉乙醚溶膠的製備.....21

在化學反應時製備溶膠

實驗 4. 金的水溶膠的製備(用甲醛還原金酸鉀法).....22

實驗 5. 單分散的金溶膠的製備.....23

(a) 金的核心溶膠的製備.....23

(b) 藉助於金的核心溶膠以製備單分散的金溶膠.....25

實驗 6. 用單寧還原法製備金的水溶膠.....25

實驗 7. 硫磺水溶膠的製備.....26

實驗 8. 銀的鹵化物溶膠的製備.....23

實驗 9. 硫化亞砷溶膠的製備.....29

實驗 10. 硫化亞砷的醇溶膠的製備.....30

實驗 11. 氯化鈉的苯溶膠的製備.....30

實驗 12. 氫氧化鐵溶膠的製備.....31

實驗 13. 氫氧化鐵溶膠的製備(用格萊姆法).....32

用電分散法製備溶膠

實驗 14. 在彼得羅夫電池中用分散法製備銀的水溶膠.....33

實驗 15. 用電分散法製備汞的水溶膠.....34

實驗 16. 用振盪放電的電分散法製備金屬的有機溶膠.....34

用膠溶法製備溶膠

實驗 17. 氫氧化鋁溶膠的製備.....35

實驗 18. 五氧化二鉬溶膠的製備.....35

實驗 19. 硫化錳溶膠的製備.....36

氣態及固態分散介質的溶膠的製備	
實驗 20. 磷酸酐氣溶膠的製備	36
實驗 21. 金在固態分散介質中的膠體溶液的製備	36
第二章 膠質體系及高分子化合物溶液的滲析, 超過濾, 提濃及分步提取	38
基本概念	38
隔膜的滲透性和電荷	40
隔膜平衡	41
隔膜的製備	44
滲析和電滲析用的儀器	48
超過濾用的儀器	52
隔膜孔的大小的測定	55
(a) 過濾分散度為已知的膠體溶液法	55
(b) 測定水的過濾速度法	56
(B) 壓濾氣體法	57
實 驗	
實驗 1. 動物膠溶液的滲析	58
實驗 2. 隔膜的滲透性與處於隔膜孔中的液體的關係	59
實驗 3. 測定動物膠的隔膜電位	59
實驗 4. 藉助於超過濾, 研究氫氧化鐵溶膠——鹽酸體系中的隔膜平衡	61
實驗 5. 用溶劑提取法, 提濃硫化亞砷水溶膠	62
實驗 6. 硝化纖維素的分步提取	62
第三章 膠質體系的分子動力性質	64
基本概念	64
布朗運動	64
布朗運動的實驗觀察	66
擴散	67
滲透壓	68
滲透壓的測定	72
(a) 簡單滲透計	72
(b) 維林斯基補償滲透計	73
實 驗	
實驗 1. 在不同的時間間隔內測定位移平方的平均值之比	75
實驗 2. 介質對布朗運動強度的影響	76
實驗 3. 有色物質的擴散係數的測定	76
實驗 4. 剛果紅溶液的滲透壓的測定	77

第四章 膠質體系的光學性質	79
膠粒的光散射	79
超顯微鏡法	80
縫縛超顯微鏡的裝置	81
濁度測定法	88
目視濁度計	89
光電濁度計	91
實 驗	
實驗 1. 乳光與螢光的區別	93
實驗 2. 用超顯微鏡測定膠粒的大小	94
實驗 3. 用目視濁度計測定松香溶膠的濃度	98
實驗 4. 用光電濁度計研究硫磺溶膠生成的動力學	99
第五章 吸附作用	101
一般概念	101
液體-氣體及液體-液體界面上的吸附作用	102
液面上的單分子膜	109
固體-溶液界面上的吸附作用	110
潤濕現象及吸附層對潤濕的影響	113
表面張力的測定方法	115
(a) 滴重法	115
(b) 氣泡或液滴的最大壓力法	117
水面上單分子膜的製備	120
吸附滴定	122
接觸角的測定方法	123
實 驗	
實驗 1. 表面張力的測定及丁醇在醇水溶液-空氣界面上的吸附作用的計算	126
實驗 2. 用測定表面活化物質的吸附等溫線法,以測定碳的比表面	127
實驗 3. 油酸在水面上的單分子膜的製備	128
實驗 4. 防水布的製備	129
實驗 5. 在表面活化物質的存在下,非極性液滴的散佈	129
實驗 6. 醋酸在碳上的吸附作用	129
實驗 7. 活性碳上的水解吸附作用	130
實驗 8. 用測量液體-液體界面上的表面張力法,測定滴定的終點	131
實驗 9. 用表面活化指示劑的滴定	131
實驗 10. 溴化鉀溶液的濃度的測定	131

實驗 11. 在碘離子和氯離子的共存下,測定它們的濃度	132
實驗 12. 吸附層對鋁表面的潤濕性的影響	132
實驗 13. “潤濕性的”石蠟的製備	133
實驗 14. 離子的色層分離	133

第六章 膠質體系的電性質135

膠粒的電荷及電位	135
電泳	139
電泳的宏觀研究	140
(a) 宏觀研究電泳的儀器	140
(b) “輔助”液體的選擇	143
(n) 實驗的進行和電位的計算	144
電泳的微觀研究	146
(a') 長方形小室的原理	147
(b) 圓筒形小室的原理	150
(n) 實驗條件的選擇及實驗的進行	151
電滲	153
毛細管分析	157

實 驗

實驗 1. 氫氧化鐵溶膠的電泳	159
實驗 2. 橡膠汁粒子的電荷及橡皮膜的製備	160
實驗 3. 石英懸浮液的微量電泳	160
實驗 4. 用毛細管分析法測定膠粒的電荷符號	161
實驗 5. 測定染料粒子的電荷符號	161
實驗 6. 染料混合液的分析	161
實驗 7. 用帶正電荷的濾紙進行毛細管分析	161

第七章 溶膠及高分子化合物溶液的穩定性及破壞163

分散體系的穩定性	163
膠體溶液的聚沉作用	166
高分子化合物溶液的穩定性	170
溶膠被高分子化合物的保護作用	171
膠溶作用	172
膠體溶液的穩定性及聚沉作用的測量方法	174

實 驗

實驗 1. 測定氫氧化鐵溶膠被中性鹽聚沉的值	176
實驗 2. 測定硫化亞砷溶膠被氯化鉀、氯化鉍及氯化鋁聚沉的值	178

實驗 3. NaCl 、 BaCl_2 及 AlCl_3 在高分散黏土懸浮體上的相對聚沉作用的測定	179
實驗 4. 松香溶膠被氯化鋁聚沉的測定(溶膠的再荷電及不規則次序)	180
實驗 5. 按照中性鹽的聚沉作用測定其離子的原子價	181
實驗 6. 兩種溶膠的混合液的聚沉區及穩定區的測定(相互聚沉)	181
實驗 7. 測定石英粒子的黏附數與電解質種類及濃度的依存關係	182
實驗 8. 測定電解質對石英黏附力的影響	185
實驗 9. 蛋白的鹽析與變性	186
實驗 10. 電解質在動物膠溶液上的鹽析作用的比較	187
實驗 11. 蛋白對 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶膠的保護作用及憎感作用	188
實驗 12. 動物膠的金數的測定	188
實驗 13. 酪蛋白的等電點的測定	189
實驗 14. 藉助於氯化鉍使氫氧化鐵聚沉物膠溶(II. C. 瓦西爾耶夫法)	190
實驗 15. 膠溶作用與沉澱量和膠溶劑量之比的依存關係的證明(沉澱規則)	191
實驗 16. 測定氫氧化鋁在水中及在甲苯中的懸浮液的沉澱的體積	191
實驗 17. 測定不靜止過濾的速度以鑑定黏土沉澱的結構	192

第八章 膠體溶液及高分子化合物溶液的黏度及可塑性195

關於分散體系的變形及流動性的一般概念	195
液體及溶液的黏度	199
反常黏度	202
測量膠體溶液及高分子化合物溶液的彈性、黏度及可塑性的方法	205

實 驗

實驗 1. 瓊膠溶液的黏度測定	207
實驗 2. 氫離子濃度對動物膠溶液的黏度的影響	210
實驗 3. 聚合異丁烯在礦油中的溶液的黏度與溫度關係的測定	210
實驗 4. 橡膠溶液的黏度的測量	211
實驗 5. 用黏度測定法測定聚合異丁烯的分子量	214
實驗 6. 加熱對澱粉懸浮液及甲基纖維溶液的黏度的影響	215
實驗 7. 動物膠溶液的反常黏度的測定	215
實驗 8. 電解質及加熱對氫氧化鐵溶膠的反常黏度的影響	217
實驗 9. 在伏拉洛維奇旋轉式黏度計中測定黏土糊漿的黏度及極限剪應力	217
實驗 10. 用毛細管儀器測定黏土糊漿的極限剪應力	220
實驗 11. 用凡依列爾-列賓捷爾儀器測定氧化鐵在甲苯內的懸浮物沉澱的極限剪應力	221

實驗 12. 用列賓捷爾-賓美南柯圓錐式塑性計測量氧化鋁在礦物油中的濃懸浮液的極限剪應力	222
--	-----

第九章 凝膠和凍膠的膠凝作用, 脫水收縮作用及機械性質 .. 225

溶膠和高分子化合物溶液的膠凝作用	225
凝膠的機械性質	229
凝膠轉變為溶膠, 觸變作用	230
脫水收縮作用	232
測量凝膠的膠凝作用、脫水收縮作用及機械性質的方法	233

實 驗

實驗 1. 在電解質的存在下、五氧化二矽膠體溶液的黏度增高、膠凝作用、脫水收縮作用及聚沉作用	235
實驗 2. 不同濃度動物膠溶液的溶化溫度及膠凝溫度的測定	236
實驗 3. 精製地蠟在礦物油或在煤油中的假凝膠的溶化溫度的測定	237
實驗 4. 石蠟在礦物油中的濃度對溶液流動性的影響的測定	238
實驗 5. 氫氧化鋁凝膠的極限剪應力及黏度的測量	239
實驗 6. 電解質對瓊膠凝膠的體積的影響	240
實驗 7. 氫氧化鐵凝膠的觸變膠凝時間的測定	240
實驗 8. 硬脂酸鈣在礦物油中的凝膠的變形動力學 (II. A. 列賓捷爾及 E. E. 謝格洛夫法)	241
實驗 9. 氫離子濃度對矽酸凝膠的脫水收縮作用的影響	241
實驗 10. 犏牛兒苗凝膠的脫水收縮作用的動力學的測量 (C. M. 李巴托夫法)	242
實驗 11. 壓力對礦物油從肥皂油凝膠中分離出的影響	243

第十章 凍膠中的腫脹及擴散 .. 244

腫脹及其原因	244
腫脹熱	246
腫脹速度	247
電解質對腫脹的影響	248
腫脹值的測量	251
腫脹熱的測定	254
擴散過程在凍膠中的特殊性	256
凍膠中的晶化作用	260
為腫脹及擴散實驗用的凍膠的製備	261

實 驗

實驗 1. 橡膠在各種不同溶劑中的腫脹	262
---------------------------	-----

實驗 2. 動物膠薄片在各種不同濃度的鹽酸溶液內的腫脹	262
實驗 3. 纖維素在酸中的腫脹	263
實驗 4. 非電解質雜質對動物膠在水中腫脹的影響	264
實驗 5. 動物膠在水中的腫脹熱的測定	264
實驗 6. 在 JIV 儀器內測定腫脹速度	265
實驗 7. 不同物質在凍膠中的擴散速度	266
實驗 8. 不同物質對擴散速度的影響	266
實驗 9. 化學反應在凍膠中的單向傳佈	266
實驗 10. 間歇晶化作用	267
實驗 11. 矽酸凍膠中碘化鉛晶體的形成	267
實驗 12. 週期環	267
實驗 13. 擴散時的水解作用	268
實驗 14. 膠體花園	269
第十一章 乳濁液和泡沫	270
乳濁液的分類	270
乳化作用	271
泡沫	273
固體乳化劑	274
親液乳化劑	276
乳濁液的相的轉換	279
乳濁液中相的測定法	279
(a) 混合法	279
(b) 導電度法	280
(b) 染色法	280
製備乳濁液的儀器	280
(a) 用粉碎液滴法的乳化作用	281
(b) 用薄膜破裂法的乳化作用	281
實 驗	282
實驗 1. 乳濁液的製備及轉換	282
實驗 2. 用溶劑更換法製備不同的油在水中的稀乳濁液	283
實驗 3. 甘油在乙酸戊酯中的透明乳濁液的製備	283
實驗 4. 甲苯在水中的乳濁液的製備(乳化劑是動物膠)	283
實驗 5. 水在甲苯中的乳濁液的製備(乳化劑是生橡膠)	284
實驗 6. 乳化劑吸附在乳化液滴表面上的證明	284
實驗 7. 水在石油醚中的乳濁液的製備	284
實驗 8. 液滴在油-水界面上的“生存時間”的測定(II. A. 列賓捷爾及 E. R. 文斯特爾法)	284

實驗 9. 生成乳濁液的相的密度對乳濁液穩定性的影響	285
實驗 10. 泡沫基本特徵的測定	286
實驗 11. 汞在氯化鐵溶液中的乳濁液的製備(用 Л. Я. 克連涅夫法)	287
第十二章 沉降分析	289
沉降分析理論	289
沉降分析法	291
沉降分析的儀器及操作	292
(a) 費古羅夫斯基沉降天平	292
(б) 沉降計	295
沉降曲線的計算及粒子分佈曲線的繪製	297
粒子數目的分佈函數和比面的計算	303
乳濁液粒子的大小的測定	304
實 驗	
實驗 1. 碳酸鈣在水中的懸浮液的分佈曲線繪製及其粒子大小的測定	306
實驗 2. 苯在水中的乳濁液的分佈曲線繪製及其粒子大小的測定	307
實驗 3. 碳酸鈣懸浮液的沉降作用及聚沉(絮凝)作用	307
附錄	308
參考文獻	211
人名對照表	314

原 序

近年來關於膠體的科學在我們蘇聯和國外已達到很大的成就，因此有必要將一系列重要的修改編入本書新的第三版內。

這些修改首先是關於研究高分子化合物溶液的幾章。在本版內，根據蘇維埃研究工作者所發展的新概念的觀點去論述這些溶液，猶如均態的真溶液。其餘幾章也作了相當大的修改。有些章節是重新編寫的。

Г. И. 傅克斯編寫了第七、八及九章。

國立“М. В. 羅蒙諾索夫”莫斯科大学(МГУ)及“Д. И. 門德里耶夫”莫斯科化工學院(МХТИ)膠體化學教研組新的學生實驗作業，幾乎全部已被編入本書內。

每章中在實驗操作的敘述之前，有簡短的理論引言，這些引言是學生爲了清楚瞭解所要進行的操作而必須知道的。

本書的目的是使學生通過具體材料，有可能來熟識膠體化學的基本原理與定律，以及獲得今後獨立實驗工作的技能。爲了這種獨立性的發展起見，對於在實際工作裏通常引起困難的實驗數據數量的處理，給予相當大的注意。因此，本書不僅對學生們—化學家們可說是有用的，而且對於愛好膠體化學實驗方法的更廣泛圈子中的人們也是有用的。

作者將感謝讀者們來提出一切批判的意見與願望。

作 者

第一章 膠體溶液的製備

膠質體系

膠體化學研究膠體溶液（即溶膠），由膠體溶液所形成的結構體系（структурированный систем）——凝膠或凍膠，以及懸浮液與乳濁液。所有已被列舉的膠質體系是微非均態的（микронеоднородный），並且至少是兩相的，因為它們是由分散（零碎的）相的顆粒及圍繞着顆粒的分散介質（通常是液體）所組成的。

膠體溶液中的顆粒是橫斷面大小從 1 到 $100\text{m}\mu$ 的分子聚集體。由於顆粒的大小很小，這些溶液是動力穩定的（кинетически устойчивы），即其中的顆粒在分散介質中可以無限制地長久處於懸浮狀態下。

懸浮液與乳濁液中的顆粒是比較大得多，且可達 10μ 以上的數值。因此這種體系是動力不穩定的，而分散相的顆粒遲早要降落到底上，或者向上浮起。

所有膠質體系與真溶液不同，它們是熱力學不穩定的及不均衡的，這表現在其顆粒的企圖增長，使相的分界面縮小。

除已被列舉的體系外，在膠體化學教程裏尚研究真溶液，即單相的、通常熱力學穩定的、高分子物質的均衡溶液。高分子物質的溶液與典型膠質體系一樣，具有分子—動力的共同性質，以及由於

其分子的延長形狀和其分子比溶劑分子較大而引起的某些其他性質。

近來這種高分子物質的溶液已稱為親液的（從希臘字 $\lambda\upsilon$ 而來，意即溶解的，及 $\phi\iota\lambda\omicron\xi$ 而來，意即互相）膠體溶液，以便着重指出顆粒對液體的親和性，此種溶膠有別於從不溶解於該介質中的物質所得的、稱為憎液溶膠的（從希臘字 $\phi\omicron\beta\upsilon\xi$ 而來，意即畏懼）、微非均態的溶膠。但是親液的和憎液的兩個名詞是不能令人滿意的，因為顆粒與分散介質分子間的相互作用——親液性的特徵標誌——也發生在微非均態的憎液體系中，由於物質已被吸附在顆粒的表面上，所以顆粒的表面是親液的，即溶劑化的。

因為除聚合體溶液外尚有均態溶液，近代所稱溶膠或膠體溶液僅指微非均態的膠體溶液，即以前所稱憎液溶膠。

膠質體系僅能由實際上不溶解的物質來製備，即在圍繞着顆粒的液體中不產生真溶液^①。溶膠可由任何不溶解於一定介質中的物質來製備，無論是有機物質，或是無機物質，也包括高分子物質在內。

如果水是圍繞着膠粒的液體，則這種溶膠稱為水溶膠。在醇或醚是分散介質的情形下，則稱為醇溶膠或醚溶膠。

金在水中的膠體溶液可作為典型溶膠的例子，其製備法敘述於下。在這些溶膠中，金已被分碎到由幾千個或者甚至幾百個金原子所組成的、並且有晶體結構的很小顆粒。

從很早時候起，研究工作者已將自己的注意力集中在膠體化學所研究的體系上。羅蒙諾索夫早已（在 1751 年）研究了凍膠的性質及金在玻璃中的膠體溶液的製備方法。格萊姆（在 1861 年）發現了能形成類似於膠質的溶液的物質，很慢地擴散但並不通過

① 在半膠質體系中（某些肥皂、顏料物質及其他的溶液）部份溶質可處於真溶液狀態，而其他的則處於膠粒狀態。

動物的薄膜。這就使他有理由將這一類的溶液命名為膠體（從希臘字 $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ 而來，意即膠質，及 $\epsilon\iota\theta\upsilon\zeta$ 而來，意即形態）溶液，以區別於迅速地擴散的及很好地結晶的晶體溶液。

幾乎與格萊姆同時，俄羅斯學者 И. Г. 鮑爾歇夫研究了膠體溶液，他（早在 1869 年）堅持了那種見解，即膠粒的小的擴散速度是由於膠粒的大小相當大，並且與當時一些佔優勢的觀點相對立，他認為膠粒可以有晶體的結構。

膠體溶液的製備方法

膠體溶液或溶膠可以用兩種主要不同的方法來製備：

- (1) 粗大的顆粒分碎（分散）成較微小的膠粒；
- (2) 分子（或離子）聚集成較粗大的膠粒。

基於分碎而製得膠體溶液的方法稱為分散法。由分子聚集成較粗大的膠粒的方法稱為凝結法，此法類似於空氣中水蒸汽冷卻時及霧滴形成時所發生的凝結過程。

多半應用凝結法來製備膠體溶液更為有利。問題是在於凝結過程中由於體系自由能的減少而發生比表面的縮小，可是在分散時比表面及體系的自由能却強烈地增長（靠體系外來的能）。

用凝結法製備溶膠，可用（A）本身凝結法，即使物質汽化，而後創造適當條件以便形成微小的顆粒；（B）改變介質（溶劑）的組成或實驗條件，這樣使物質從溶解的變成不溶解的；（C）化學反應在溶液中進行，同時生成難溶物質。

本身凝結法是由蘇維埃學者 С. З. 洛金斯基及 А. И. 查爾尼考夫所發展的。用這種方法製備溶膠是將形成為分散相及分散介質的物質在真空中汽化，並且將這些物質的蒸氣凝結在用液體空氣所冷卻的表面上。所得的混合“冰”熔化後即生成溶膠。用這

樣方法可以得到很純粹的膠體溶液。

用溶劑更換法來製備松香、樹脂、卵磷脂、火棉膠及其他物質的溶膠是很方便的。爲了製備溶膠，將物質溶解在適當的液體內，並將所得的真溶液注入體積比較大的另一液體內，此液體可與第一液體無限制地混合而不溶解該物質。

最普遍的製備方法是由化學反應的結果而生成難溶物質的方法，此化學反應發生在繼續作爲分散介質的同一液體中。

在凝結過程或結晶過程中，製備膠體大小（即直徑從 10^{-7} 到 10^{-5} 厘米）的顆粒，僅在一定條件下才有可能。爲了在體系中可以發生該物質的凝結作用，它應當爲這些物質所過飽和，並且在其中應當創造新相核心的發生及其成長的條件。形成爲分散相的物質在圍繞着它的液體內的極其微小的溶解度，是凝結作用的完全必要條件。如果這種條件不予維持，則顆粒的成長不逗留在膠體分散的程度上，而繼續進行至粗大顆粒的形成爲止。除此以外，必須使膠粒與介質間存在着阻止聚沉作用（即顆粒彼此聚集在一起且降落爲沉澱的現象）的關係。

因爲在早先產生的核心成長的同時，形成新的核心，所以凝結的結果得到多分散的溶膠，亦即含有不同大小的顆粒的溶膠。但是用某些人工方法幾乎可以製備含有近乎相同大小的顆粒的單分散溶膠。這種方法之一已敘述於下。

用分散法製備溶膠，可用（a）機械粉碎，將物質在研鉢內長時間地研碎或將它在膠體磨內粉碎；（b）粗大顆粒的不完全溶解；（B）物質在電弧中或在振盪放電中的電力分散；（r）在液體介質中藉助於超音振盪法使液體分散。

除了被粉碎的物質外，分散時在液體中尚要加入這樣的物質，此種物質吸附在顆粒的表面上，促進分裂且保障生成顆粒的必要穩定性。