

百科叢書

·膠質化學概論·

許炳熙著

王雲五主編

商務印書館發行

書叢小科百

論概學化質膠

著熙炳許

編主五雲王

行發館書印務商

# 序

近數十年內化學的發達，如風發雲湧，新發見的事物，屈指難數，而膠質化學的進步，對於吾人生活，尤佔極重要的地位。膠質物在昔並不惹人注意，直到英國格累安(Th. Graham) 氏，經多方的觀察，開研究的端緒，距今雖不過五六十年，然其成績，已是斐然可觀。

膠質的英文爲 *colloids*，是從拉丁文 *kolla* (膠) 和 *eidos* (形態) 二字合成。從前總以爲膠的造成，是物質本體上的關係。現在知道物質受相當的處理，無一不能成膠質。近時能製的膠質，已有千百種，由原質進而至化合物種種都有。譬如食鹽，平常決不能稱爲膠質，然在醚溶媒中，即可製成膠質氯化鈉。因此就可曉得膠質，並非一定是天然生成的。近來有許多的膠質，便出於人工製造，這是常人所不知的。

本書是用淺顯的語言，把這新科學介紹。但是這膠質化學，方興未艾，正多發展，所舉各項，本祇是大意；讀者如因此引起研究的興趣，這是編者所希望的！

十五年五月

許炳熙識於上海

# 目錄

第一章 緒論	一
第二章 膠質的分類	一〇
第三章 膠質的通性	一六
第四章 膠質的製法	三七
第五章 膠質化學的應用	四二
第六章 膠質與公衆衛生	四六

# 膠質化學概論

## 第一章 緒論

差不多距今五六十年前，英國人格累安 (Graham) 注意到溶液擴散大有不同；於是經過種種的觀察，纔知道自然界中有二種狀態不同的物質，就是晶質 (crystalloid) 和膠質 (colloid)。其後五十年，學者對於這種研究均不甚重視，所以沒有什麼進步。直到晚近物理化學勃興以來，方引起了研究膠質的興趣，因此增加發見的事實不少，這種研究遂在化學上占重要的位置。吾人的衣食住，沒有一件不能歸納到膠質化學上，就可知道他的重要。膠質發見的起原，既是從那物質的擴散各有不同的緣故，現在便可從擴散的現象說起。試取一瓶香料，拔去瓶塞，不閱多時，屋裏均能覺得香氣。又如清水中投入少許蔗糖，不久就可消溶。因為蔗糖這一類的可溶物質，亦能散布於清水中，的緣故。這類的現象，名為擴散 (diffusion)。擴散的現象，到處均能遇見，不過吾人常不注意罷了。那

知近世多種的工業，就賴這種現象而成功；譬如鋼鐵的鍛鍊，生熟銅的製造，都是因為碳質能在金屬中擴散的緣故。

擴散現象，分布既是廣闊，吾人所討論的，祇能提綱挈領，先就二三實驗解說。試取少量硫酸銅置於深底玻璃杯中，加注清水，觀察他的變化。但見硫酸銅的近旁發現藍色，而杯水的上半部，仍是無色。因為硫酸銅在水中擴散的能力，很是薄弱，全杯要隔好幾天，纔能勻布藍色。若將過錳酸鉀的結晶幾粒，依同樣方法做起來，那麼，紫色在水中的分布，比較已算迅速了，不過比較那香料的散布於空氣的速率，尙遠不及。可知物質擴散的速度，各有不同。譬如氣體的不容易凝聚而常擴散，因為氣體分子間運動很速，所以散布的能力亦很強。液體的分子間，雖然亦有運動能力，不過分子相聚，異常混密，因此運動不若氣體方便，所以他的擴散，比較氣體為遲緩。足見擴散的作用，和那分子運動，有密切關係。就是溶液內溶質 ( $\text{S}\text{O}_4^{2-}$ ) 的變更，他的結果，亦就不同了。

最初注意這種擴散現象的，就推格累安氏。他在一八六一年，研究所得的結果，都記載於化學雜誌上。對於各種酸類，鹼類，和多種有機物的擴散作用，均有相當的報告。發表文的全篇，記載很是

詳細，我這本小書裏，不能全載。下面列舉的數種物質在水中擴散的狀況，是從格氏記錄中摘取的。

物	質	等量的擴散時間的比率
鹽酸		一
氯化鈉(食鹽)		二·二
蔗糖		七
硫酸鎂		四九
蛋白		
焦糖		

這個表的意思，就是說，食鹽在水中擴散，較鹽酸快二·二倍；蔗糖較鹽酸快七倍等等。格氏更取食鹽在二十四小時內，當溫度為一〇度至一五度（攝氏溫度，以後均照此）時，能夠自由通透皮紙(parchment paper)(註)的數量為標準，將他物的相對速度測定，今擇錄其報告如下表：

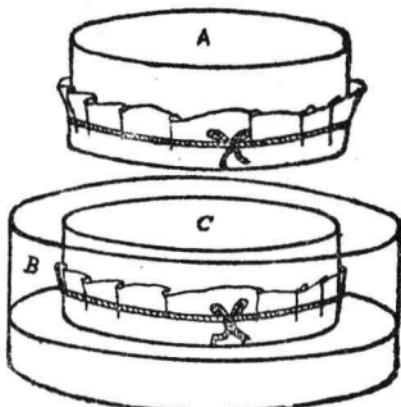
(註) 此處所說皮紙，為一種經過硫酸處理的紙。取未上漿粗鬆的紙（如吸墨水紙一類），冷浸於二分硫酸和一分清水的溶液中，再用水洗去酸質，即可應用。

物	質擴散的相對速度
食鹽	一·〇〇〇
酒醇 (alcohol)	〇·四七六
甘油 (glycerine)	〇·四四〇
甘露蜜醇 (mannite)	〇·三四九
蔗糖	〇·二一四
乳糖 (lactose)	〇·一八五
阿刺伯膠 (gum arabic)	〇·〇〇四

格累安氏就各種溶液試驗，發見物質有易擴散和難擴散的二種。如食鹽，蔗糖等，大都具有結晶的性質，故稱為晶質；反之，如焦糖，阿刺伯膠等，都不結晶，但黏稠而容易膠化，故稱為膠質。格氏的分別，就把各物質通過皮紙的速度作標準。如阿刺伯膠和食鹽的溶液，各盛於皮紙囊中，分置清水中，閱若干時間後，鹽便可全部通過皮紙，但阿刺伯膠，卻受皮紙的遮蔽，不能滲出。格氏更主張用此種皮紙，可作分離晶質和膠質的好方法，即所稱的『透析法』。所用之器，至今猶沿稱之為透析器 (dialyzer)。第一圖中B為玻璃製的圓缸，直徑約一呎，深約六吋；A是圓筒，直徑大約六吋至十吋，

深約二吋。用硬橡皮假象牙或玻璃製造。圓筒的一端，用皮紙張緊封住。取所欲透析的溶液，注入筒內，全部置入玻璃缸所盛的清水中，水的容量，約為溶液的五倍至十倍。無論那一種的溶液，祇要是含有膠質和晶質的，經過數小時後，那晶質就可滲過皮紙而到清水中。最後差不多晶質可以完全滲出，獨留膠質仍在圓筒內。近世醫藥學上，此法很是廣用的。

在當時格氏之意，以爲物質因分子的聚合狀態不同，本質上有這兩種的區別。但據最近研究的結果，很有許多不符的地方，纔知道晶質和膠質，並不是溶質固有的性質，卻隨溶液的變態和所用的方法，而大有關係。近世能製成的膠質，已有千百種之多，由原質而至各種化合物，如用適當方法去造，都能造成膠質。所以對於物質的本性，並沒有什麼關係。如肥皂在酒醇裏爲晶質，在水溶液中，即變爲膠質。食鹽在平常狀態是晶質，但亦可使成膠質。又如蛋白質顯爲膠質，然若將其溶媒更



第一圖 第一

換，卻亦可使變成晶質。格氏主張的晶質和膠質的區別，便覺根本動搖。與其稱某物為膠質，不如就所成溶液的全系而言，稱為膠液或為膠狀（colloidal state）。膠質名稱的更改，亦有許多研究。布勒狄喜（G. Bredig）稱為不勻的微點系（micro-heterogeneous system），阿斯特瓦德（W. Ostwald）稱為不勻的分散系（dispersed heterogeneous system），又威馬恩（von Weimarn）將阿氏的命名，縮短為 dispersoid，不過這一字的意義，和格氏所稱的 colloid，亦無大別。

學者所以主張把膠質舊名更換，亦自有其歷史。膠液的生存，學者大都主張是由微粒散布在別種媒質中的緣故，所以全體的物系，就可稱為分散系（disperse system），媒質就可稱為分散媒（dispersion medium），微粒就可稱為分散質（dispersed phase）。因分散媒和分散質有氣體，液體，固體的分別，所以造成的分散系，亦有種種的不同。下章論膠質的分類時，有詳細解說，現在暫且不提。但是其中通常所見的，大半是分散媒為液體。倘若分散媒為液體，分散質為固體，如水在黏土中即稱為懸濁液（suspension）；倘若分散質亦為液體，如脂肪在乳中，即稱為乳濁液（emulsion）。

分散系既由微粒和媒質而成，則分散的程度無從判別。學者所謂不勻的分散系，那是根據何種現象而言呢？如取氯化鋁膠液，盛於玻璃杯中，自表面看來，好似毫無不勻微粒，然置於暗處，一方將透鏡所收的日光射入（第二圖），則見液中有許多光輝的細粒，和光線射入暗室，照着塵埃，常見有飛舞的輝點，其理相同。這個現象，首先由丁鐸爾（Tyndall）所發見，故稱爲丁鐸爾現象，亦是膠質的一種重要性質。德人稷格夢狄（Zsigmondy）和息登托夫（Siedentopf）二氏，利用這現象，創製一種放大倍數甚高的顯微鏡，名爲限外顯微鏡（ultramicroscope），可以辨認種種的膠質。此鏡大體的構造，如第三圖，分爲發光部和普通顯微鏡部。雖亦可用日光作為光源，然欲得一定的光度，則以用弧光電燈爲宜。光先經第一透鏡 $F_1$ 而至第二透鏡 $F_2$ ，集於K，再放射於M。顯微鏡下的膠液上方用顯微鏡窺視，則可見微粒輝映，一似秋夜繁星，閃爍奪目。這種現象，是由於強光射在微粒，迴折所致。由這種裝置，可測知一定



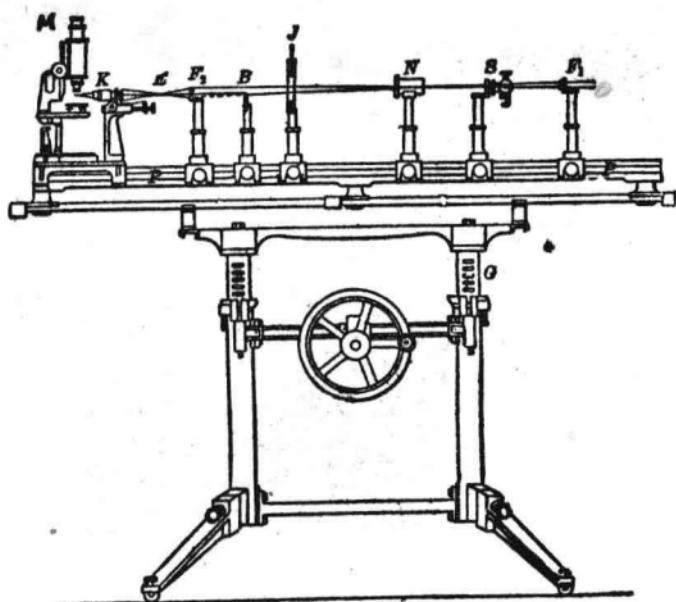
第二圖 第

容積中微粒的多少，和其平均距離，換句話說，便是膠液的分散度(dispersity)。更可用間接的方法，推算微粒的大小。所以自此鏡創製以來，膠質化學的研究，日益進展。

凡普通顯微鏡所不能窺見的，須用限外顯微鏡，纔能窺見。在這限外顯微鏡所能見的範圍內的微粒，即稱爲次微子(submicron)；較粗的稱爲微子(micron)，更細

的即稱爲超微子(amicron)。如果用直徑來表示，則有下列的各種關係：

名 微子	稱 直 徑	徑 辨 認 程 度
	$\frac{1}{4}$ 至 $\frac{1}{16}$ μ以上	普通顯微鏡可見



第一三圖

(註) “爲一耗的千分之一， $\mu\mu$ 爲一耗的百萬分之一。

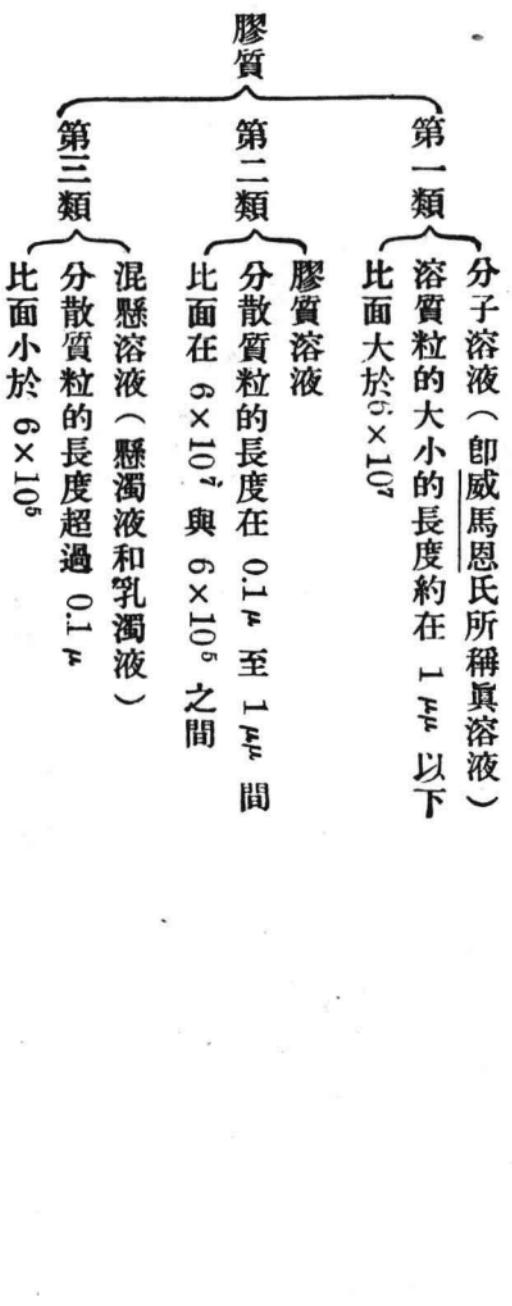
次微子	$\frac{1}{4}$ 至 $\frac{1}{6}\mu$ 以下	限外顯微鏡可見
超微子	5至6 $\mu\mu$ 以上 5至6 $\mu\mu$ 以下	不得直接辨認

## 第二章 膠質的分類

膠質種類甚繁，故其分類，難有一適當方法。現今最通用的，要推稷格夢狄氏所倡的方法。以膠

立方體一邊的長度 一 粮	立方體的數目 $(1 \times 10^{-1}$ 粮)	總面積 (糧) $6 \times 10^0$	總體積比面 1 粮 <sup>3</sup>	$6 \times 10^0$
○·一 粮 ( $1 \times 10^{-2}$ 粮)	$10^3$	$6 \times 10^1$	"	$6 \times 10^1$
○·一 粮 ( $1 \times 10^{-3}$ 粮)	$10^6$	$6 \times 10^2$	"	$6 \times 10^2$
○·○一 粮 ( $1 \times 10^{-3}$ 粮)	$10^9$	$6 \times 10^3$	"	$6 \times 10^3$
一·○ 粮 ( $1 \times 10^{-4}$ 粮)	$10^{12}$	$6 \times 10^4$	"	$6 \times 10^4$
○·一 μ ( $1 \times 10^{-5}$ 粮)	$10^{15}$	$6 \times 10^5$	"	$6 \times 10^5$
○·○一 μ ( $1 \times 10^{-6}$ 粮)	$10^{18}$	$6 \times 10^6$	"	$6 \times 10^6$
一·○ μ ( $1 \times 10^{-7}$ 粮)	$10^{21}$	$6 \times 10^7$	"	$6 \times 10^7$

質在溶媒內微粒的大小規定為各類假設將分散系中的分散質逐次分割則質點愈繁面積愈增如以阿斯特瓦德氏的十等分割法為例其立方體面積逐漸依一定的順序增加如上表所示。



度，變爲某一種性質的膠質雖沒有什麼劃清的界限，卻算膠質分類的一種好方法。阿氏又根據稷格夢狄氏的分類法，列成一表，今錄之以供參考。

分散質粒的直徑，大於  $0.1\text{ }\mu$  時，在普通顯微鏡下，亦能察見。此即前所述的微子，實爲膠質最低的分散限度；如平常的懸濁液和乳濁液，可歸入這類。膠質溶液的粒子，如在  $0.1\text{ }\mu$  至  $1\text{ }\mu\mu$  的中間，是謂次微子，在普通顯微鏡下，雖不能辨認，但在限外顯微鏡下，則不難見到；通常限外顯微鏡能辨認的限度，最小可至  $6\text{ }\mu\mu$  大小的粒子。分散度增進，粒子的大小達  $1\text{ }\mu\mu$  以下，或比面在  $6 \times 10^7$  以上的超微子，是不能直接辨認的，通稱爲分子溶液 (molecular dispersoid)，亦即格累安氏所稱的品質。分子的大小，據近來的研究，氫分子約在  $0.067$  至  $0.159\text{ }\mu\mu$  間；水蒸氣的分子，約爲  $0.113\text{ }\mu\mu$ ；二氯化碳的分子，約爲  $0.285\text{ }\mu\mu$ ；食鹽的分子，約爲  $0.26\mu\mu$ ；蔗糖的分子，約爲  $0.7\text{ }\mu\mu$ ，所以限外顯微鏡所能窺探的最小限度，不過分子數十倍大的粒子。換句話說，膠質的粒子，雖是微細，尙遠不及分子，比較還要大數十倍。

膠質的分類，除上述的方法外，尚有一種以分散質和分散媒的物理狀態的異點（如液體、固

體，氣體，）或不勻的分布系或分散系作標準，作一種擴大範圍的分類法，今列舉如下：

一 分散媒爲液體，而分散質爲：

(甲) 固體 則成懸濁液。

(乙) 液體 則成乳濁液。

(丙) 氣體 則生泡沫 (foams)。

二 分散媒爲氣體，而分散質爲：

(甲) 固體 如塵埃，煤煙，及全屬凝結的氣體等。

(乙) 液體 如雲，霧，凝聚的水蒸氣等。

(丙) 氣體 無實例。

三 分散媒爲固體，而分散質爲：

(甲) 固體 固體混和物，混合的結晶體，鐵內所含的碳質，紅寶石內的金質等。

(乙) 液體 物質裏含蓄的水，如凝膠等類。