

高等學校教學用書

膠體化學教程

上 冊

Н. П. ПЕСКОВ, Е. М. АЛЕКСАНДРОВА-ПРЕЙС 著

陳 惟 同 等 譯

高等教育出版社

高等学校教学用书



膠體化学教程

上册

H. II. 捷
E. M. 亞
陳



高等教育出版社

本書系根據蘇聯化學出版社(Государственное научнотехническое издательство химической литературы)出版的培斯可夫(Н. П. Песков)和亞歷山大羅娃—普列斯(Е. М. Александрова-Прейс)合著的“膠體化學教程”(Курс коллоидной химии) 1948年版譯出。原書經蘇聯高等教育部審定為高等化工學校教科書。

本書的翻譯是在天津大學化工系的領導下進行的。

參加翻譯和校訂工作的有天津大學化工系研究生宋嵩、李紹芬、徐匡時、郭崇濤、陳惟同、鄒行彥及研究員厲勇同志，全書最後校訂工作是由陳惟同同志擔任。

全書譯稿均經天津大學化工系張建侯教授詳細審閱，第五章并由南開大學化學系朱劍寒教授審閱。

再版的校訂工作是在張建侯、朱劍寒同志的幫助下由陳惟同同志擔任的。在校訂中，慎重考慮了西北農學院、北京大學及讀者們所提的寶貴意見，並作了必要的修改。

本書原由商務印書館出版，自1956年9月起改由我社出版。

膠 體 化 學 教 程

上 冊

Н. П. 培斯可夫, Е. М. 亞歷山大羅娃—普列斯著

陳惟同等譯

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証出字第〇五四號)

天津印刷一廠印 新華書店總經售

書號15010·249 開本850×1168¹/₃₂ 印張7¹/₁₆ 字數176,000

一九五三年八月商務初版(共印8,500)

一九五六年十月北京新一版

一九五七年八月北京第二次印刷

印數2661—2,500 定價(8) 0.80

第一版序

這本‘膠體化學教程’並不是作者筆下的第一本著作。第一本書是在‘基礎’出版社刊印的，命名為‘膠體’（1925）。很久以後又出版了一本‘膠體科學的物理化學基礎’ ОНТИ.（1932, 1934）的第一版與第二版。也許會發生這樣的問題：為什麼需要寫這本新的著作呢？修改‘物理化學基礎’而再版不是好些和簡單些嗎？這樣的看法是完全不正確的。膠體化學的教科書應該適合於教學大綱和分配給這門課程的時數。這個要求就要作者所寫的這本書有着完全新的姿態。首先作者力求材料的分佈、內容和範圍盡可能地接近於 1938 年高等教育部所批准的膠體化學教學大綱。其次，將近年來由於膠體科學的發展而發生的改變記入書中。連敘述的性質也改變了。作者以前的著作都是專門論文一類，其中堅持着自己的理論觀點，但是對於教科書來說，這樣的編寫方法是不可能的。所以作者在全書中力求採取客觀的態度，當然，絕不等於在做編纂的工作。但是，我們的膠體科學有一點是本質上和其他許多科學不同的，即在其中有許多尚未解決還在爭辯中的問題。這時作者就以自己的觀點敘述這些問題，不過，同時也列舉出別人的意見。

Н. И. 培斯可夫。

第二版序

H. II. 培斯可夫的著作——膠體化學教程——的最版是爲了給予我國高等學校和研究實驗室作爲膠體化學的入門著作。在現在這一版裏，我力圖儘可能地保持 H. II. 培斯可夫的觀點，他曾在膠體化學方面的文獻中有了寶貴的貢獻，在許多尚在爭辯中的問題的解釋上，敘述時也能夠採取很客觀的態度。我所加入的補充與修改應該是儘可能地反映出近年來膠體科學的成就。在經過擴充後的總篇中，所敘述的不僅是溶膠的基本性質，而且還有其他各種膠體體系的性質。這就使我們有可能以另一種稍爲不同的方式來安排材料，其中，我們把脆性凝膠的吸着性質以及乳濁液和泡沫的問題放在分散體系的表面性質一章中來討論；而在憎液溶膠一章中，考察聚沉現象的第一個例子時即討論到結構形成的過程。

第四、七、八、九、十、十一等章差不多完全是重新寫的。

在全書中着重指出全面研究膠體體系的必要性，不僅應該根據分散程度而且還要根據聚結不穩定性和不均勻態來表徵膠體體系。

我希望原封不動地保持 H. II. 培斯可夫的這個基本概念。

在材料的敘述中，對於俄羅斯學者的著作予以特別的重視。除此以外，我希望儘量完全地指出蘇聯膠體化學家在近代膠體化學的發展中底貢獻。

借此機會，對非常詳細地審查原稿並提供寶貴的指示的 II. A. 列賓傑院士和 J. K. 列聘教授一表示謝意。

E. M. 亞歷山大羅娃-普列斯

1947年2月27日於榮譽列寧勳章莫斯科 J. II. 門得雷樂夫化工學院膠體化學教研組

目 錄

第一版序

第二版序

緒言	1
第一章 膠體體系的一般性質	8
真溶液	9
膠體溶液	14
簡單歷史	14
滲析	16
擴散和滲透壓	18
光學的非單一態	19
電性質	20
膠體體系分散程度的不恆定	21
膠體的分類系統	24
膠體體系在分散體系中的地位	25
第二章 膠體體系的合成	33
分散法	33
凝聚法	35
電分散法	40
第三章 膠體溶液和其他高度分散體系共同的性質	43
分子動力性質	43
布朗運動	45
滲透壓	49
擴散	56
在膠體體系中的擴散	80
高度分佈定律及分散體系的動力穩定性	84
光學性質	71
在分散體系中的光散射現象	71
在純液體及氣體中的光散射	76

	超顯微鏡和膠體體系	83
	分散體系的光學性質和粒子形狀	85
	濁度測定法	92
	在分散體系中光的吸收	94
第四章	分散體系的表面性質	100
	表面能	100
	在溶液與氣體或液體界面上的表面現象	110
	吸着過程及其分類	114
	吸附及其準則	116
	吉布斯方程式	116
	吸附作用的實際測定	119
	吸附等溫線的經驗方程式	121
	吸附的理論	125
	單分子吸附層理論	126
	吸附勢的理論、波拉尼的研究	140
	吸附熱	145
	吸附力的本性	148
	電解質的吸附	149
	表面化合物	155
	毛細管凝結	157
	吸附的動力學	162
	在膠體體系中的表面現象	165
	乳濁液	167
	泡沫	175
	憎液溶膠的膠團	179
第五章	憎液膠體體系的電性質	184
	電泳和電滲	184
	雙電層	190
	根據電滲和電泳的速度測定電動電位值	198
	憎液溶膠聚結穩定的原因	205
	毛細管電現象	213
	憎液溶膠的導電性	218

緒 言

在開始研究膠體化學之前，首先要確定若干主要概念。這些概念不僅在這門科學中需要，而在許多其他科目中也是需要的。我們所指的概念是：均勻態、不均勻態和分散態。要這樣做是由於兩個理由：第一、我們在本教程中一直都遇到這些概念；第二、對每一個這些概念的解釋都是不同的。

均勻體系是由一相所組成的體系；而不均勻體系至少由兩相組成。因此，均勻態就和單相態的概念一樣；而不均勻態和多相態的意義相同。

非單一態的概念不很確定，而是比較廣泛的，因此不應把不均勻態和非單一態這兩個概念混為一談。不均勻體系必須具有以下兩個特徵：在該體系所佔有的空間中的各個部分要具有不同的性質，和在這些部分之間存在着分界的物理表面（統計表面）。某一體系的非單一態僅以上述第一點為其特徵，而不需要有分界面的存在。我們可以從各種不同的觀點來研究非單一態。

我們以冰、水和水蒸汽所組成的體系為例。這個體系在物理上是非單一的；但在化學上卻沒有任何根據說它是非單一的。

現在討論上述的末一個觀念，即分散態的概念。從意義上說來，這個概念相當於俄文的 ‘Раздробленность’^①。由此可見，任何 ‘Раздроб-

① ‘分散態’ 為俄文中的外來語，原字為 Дисперсность。

ленная' 體系就是分散體系。

分散體系可能是均勻的，也可能是不均勻的。分散體系的組元數目可以是很多的。目前我們只限於討論兩個組元的體系，一個是分散體，另一個是分散介質。含量較多的組元，往往、但遠非經常地起着分散介質的作用。

分散體系的多樣性是基於三種主要因素：兩個組元化學成分的不同、聚結態的不同和分散體在介質中分散程度的不同。

讓我們來舉幾個例子。

(1) 分散體和分散介質都是氣體：

分散介質	分散體
氫	氮
二氧化碳	溴
氫	氧

在所有這三種分散體系中，量多的組元就作為介質。改變組元之間的量的比例，我們可以得到以氮、溴和氧為分散介質，而以氫、二氧化碳、氫為分散體的分散體系。還須着重指出：氣態組元以任何比例組成的體系都是均勻的(單相的)。

(2) 分散介質和分散體都是液體：

分散介質	分散體
水	乙醇
乙醚	苯
水	苯胺

若兩種液體能完全溶混，則情況完全和上述的氣態體系相似。

實際上，我們研究由水和乙醇組成的體系時，我們可以認定水或乙醇中量較多的一種為分散介質。無論乙醇和水的比例如何，該分散體

系都是均勻的。

現在討論由兩種只能部分溶混的液體，如水和苯胺，所組成的體系。在一定的溫度和濃度下，它可以是均勻的分散體系，它的分散介質就是其中含量較多的組元（如水）。如增加分散組元（苯胺）的濃度，就容易得到兩相的體系，即不均勻體系。如在這體系中，除了兩個基本組元外，不含有任何其他物質，則達到平衡以後，應該形成兩相：其一是含水量較多的相（水相）；另一個是苯胺相，其中分散體（水）的濃度決定於實驗的溫度。

不能互相溶混的液體容易分散，而形成粗不均勻體系。在強烈的搖動下，兩種液體都分散成最小的珠滴，而形成不穩定的微不均勻體系，這時二相的分界面已不可能用肉眼觀察得到。這種微不均勻體系叫乳濁液，在後面將更詳細地討論這種體系（第五章）。上面所分析的一些例子說明了關於分散體系的學說的基本概念，即：均勻態、不均勻態、微不均勻態以及分散介質變成分散體或分散體變成分散介質的這種互相調換的可能性。在不均勻分散體系中，我們通常叫分散體為分散相。

(3) 分散介質是液體，分散體是固體：

分散介質	分散體
水	糖
乙醇	尿素
苯	萘

任取這三種液體之一，而以上列與其相對應的固體溶於其中，可以得到均勻的或不均勻的分散體系。所有不飽和溶液，因分散體在其中分離成分子，故應稱之為均勻的分散體系。說到飽和溶液時，通常就意味著在底部另有一個由個別晶體組成的固態相。攪拌時，這些晶體即

分佈於液相(飽和溶液)中,然後再以某種速度下沉,這種沉降速度決定於它們的線性大小。假如晶體小到我們肉眼不能分辨時,則下沉進行得非常慢,我們可以稱這整個分散體系為微不均勻體系。如分散相由那些甚至用顯微鏡也分辨不出的粒子所組成,則該體系便稱做超微不均勻體系。

上述這些分散體系都有一個共同的特性,即所有的分散固體在和它相對應的液體介質中,都有着很大的溶解度。因此,我們可以在一個相當大的濃度範圍內討論體系的均勻態。對於上面每種情況來說,這個範圍是一定的。

如取水與萘或糖與苯的組合,它們飽和溶液的濃度是極微小的。這些分散體可以用人工方法來維持其高度分散狀態,爲了這個目的,必須阻止極小的粒子結合成較大的聚結物。研究膠體化學,我們就可以認識那些阻礙分散相中粒子互相結合以及促使超微不均勻體系在時間上或多或少地長久存在的原因。

假如分散體系是由分散於某種介質中而具有一定大小的粒子所形成,那末就可以提出關於決定分散程度的問題。粒子的線性大小是分散程度的特徵,其數值可以在極廣泛的範圍內變化。許多體系中的粒子,如果可以用肉眼看得見,那就是粗分散體系。若分散程度較高,必需用普通的顯微鏡才可以看見它的粒子。分散程度再繼續地增加時,那些體系就必需要用專門的膠體化學方法來研究。它們粒子的大小,習慣上用毫微米($1m\mu = 10^{-7}cm$)來表示。

至於真溶液,它是均勻的分散體系且有着更高的分散程度,我們可以按分散體和分散介質的化學性質,管它們叫做分子的或離子的分散程度。

所有上面引用的例子,其目的在表明各種分散體系的多樣性。

以上我們對組元數目所加的限制，只是爲了解釋的簡單起見。在極大多數典型的膠體體系中，組元的數目不是兩個，而是更多。這樣就大大地增加了各種變動的可能性。若就二元體系而論，則其中之一是分散介質；另一個是分散體。

我們採用下列分散體系的符號：

- | | | |
|--------|--------|--------|
| 1. 氣—氣 | 4. 液—氣 | 7. 固—氣 |
| 2. 氣—液 | 5. 液—液 | 8. 固—液 |
| 3. 氣—固 | 6. 液—固 | 9. 固—固 |

‘氣’、‘液’、‘固’三字表示主要組元的聚結態，把分散介質的符號放在前面，分散體放在後面。由三個可能的聚結態和兩個組元，就可得到九種分散體系。前三種體系的分散介質是氣態，其次三種是液態，最後三種是固態。

在進一步的敘述中，我們將首先研究不均勻的分散體系。上列九種體系中，除了第一種以外，都可當作不均勻的體系。

在 2 和 3 兩體系中，分散介質是任何一種純氣體，或任何氣體的混合物。後者破壞了分散介質的一組元性，但無疑地卻保留了均勻的性質。在化學成分上，空氣就是具有這種複雜性的分散介質。在‘氣—液’體系中，分散相是分散成最小珠滴的液體。這些分散體系叫做霧。

如分散相是固體，這體系就稱爲煙或塵。煙的分散程度較塵爲高。任何的煙都可稱爲超微不均勻的分散體系。

在 2 和 3 的體系中，常以空氣爲分散介質，因此就稱所有這些體系爲空氣溶膠。

空氣溶膠的性質將在第十章裏討論。

4, 5 和 6 的體系是以液體爲分散介質。液體介質也和氣態分散

介質相似，必需是均勻的，但不一定要具有一組元性。只要分散介質本身是單相的，純液體、液體混合物或含任何數目組元的真溶液都可作為介質。

分散相可以是氣體、液體或固體。

‘液—氣’體系叫泡沫。其分散程度可在極廣泛的範圍內變化。

‘液—液’體系稱為乳濁液。這些體系在膠體學說出現以前，即已為人們所熟知，並從不同的觀點來研究它們，所以它們曾是許多方法研究的對象。這些方法在膠體化學中也可用得到。我們將在第四章裏討論泡沫和乳濁液的性質。

‘液—固’體系是我們研究的主要對象，因為在這些體系中可以最完全地表現出膠體分散體系的一切特徵的性質，如固體分散成利用普通顯微鏡能看到的粒子，則‘液—固’體系就叫懸浮體。懸浮體個別粒子的大小的量次是微米($1\mu = 10^{-4}cm$)。

固體更高度分散時，這體系就叫溶膠。溶膠粒子的線性大小平均在 10 到 100 毫微米之間。

所有以液體為分散介質的溶膠，不管其介質的化學成份如何，習慣上都稱為液溶膠。液溶膠的進一步分類，是同時按照液體和固體兩相的性質來分的。依照液相（介質）的成份，液溶膠可分為水溶膠和有機溶膠。第一類以水為介質；第二類的介質是任何的有機液體。有機溶膠的例子是苯溶膠、醚溶膠、醇溶膠等。

溶膠的命名同樣也根據分散體的化學成份，因此，我們可以得到金的水溶膠，硫化砷的醇溶膠和鈉的苯溶膠等等。

體系 7, 8, 9 主要為礦物學家所注意，也可以用人工製備以固體為分散介質的分散體系。各種合金、有色玻璃，如貴重的紅玉玻璃，就是屬於這一類。紅玉玻璃是高度分散的金粒子分佈於玻璃內。在第十章

中將討論以固體為分散介質的溶膠。

當討論膠體體系的性質時，必須着重注意各種分散體系所共有的一般特性：如均勻態、不均勻態和分散程度等。

祇根據一種單獨的特性，例如一定的分散程度，是不可能認識某種膠體體系的。以後將要說到：溶膠粒子以在 10^{-7} 與 10^{-5} 厘米間的大小作為其特徵；而懸浮體這乳濁液是由 10^{-5} 到 10^{-3} 厘米之間。自然，我們知道分散程度會影響任何分散體系的許多性質，當然也會影響膠體體系。但我們不能因此就下結論說：膠體體系所有的特性都只決定於其分散程度。

給膠體體系的微不均勻態所起的作用以正確的估價也是很重要的。一些新的性質會隨着兩相間分界面的存在而發生。我們必須更詳細地討論這些表面性質（見第四章）。沒有分界物理表面的存在，只使分散體系失去典型膠體體系所特有的某些一定的性質，但並不失去很多其他重要且有趣的性質。在許多情況下，我們必須放棄關於溶膠微不均勻態的說法，從這裏我們可以知道處理分類問題時必須特別小心，而把膠體體系從許多各種不同的分散體系中區分出來。

除了分散態和不均勻態以外，還應該詳細地研究各種體系中主要組元間的相互關係。

在膠體化學教程中，就應該是有關這些問題的討論。

第一章 膠體體系的一般性質

當固體在液態分散介質中分散時，便形成了真溶液或溶膠。這兩種情形都可用‘液—固’符號來表示。嚴格地說，這個符號的正確應用只限於分散體是單獨相，且保持着固體的聚結態的分散體系。上面已經說過的金水溶膠，就是一個例子。這種溶膠是典型微不均勻分散體系的代表。

通常把真溶液併到‘液—固’體系一類，主要是根據分散體在溶解於液體之前是固體，而當溶液過飽和時，析出的也是固體。真溶液在未飽和前是均勻的，應當把它歸到分子分散或離子分散體系中去。

在物理化學課程中，我們研究真溶液。

可以把溶液當作現成的體系來研究，而不追究它是怎樣製備的。即對溶解過程本身的機構不作探討。外國物理化學的古典學者便是走這樣的一條道路。他們用比較法研究現成的溶液的物理化學性質，把溶液的物理化學性質和純溶劑的同種性質相比較，並不涉及溶解過程的本質。後一問題門得雷耶夫曾加以研究過，並留下很多非常有價值的關於溶解理論的研究成果。近代物理化學在溶解機構和溶質與溶劑間的相互作用方面，也十分重視並進行着不少細緻的研究。

除了真溶液外，還有膠體溶液，現在這門課程就是從事於這種溶液的討論。

因為膠體在工業上和科學上起了重大的作用，所以膠體化學便形成了一個獨立的科目。除此以外，就是在自然界中，真溶液的出現也遠遠顯得較膠體溶液少得多。當研究動植物的生命現象時，我們處處都

遇到膠體體系。極細微的生物細胞的原形質是最複雜的膠體。就是在非生物界中，膠體也是有着十分重要的意義；地質學上的岩層在大多數的情況下是由膠體形成的。土壤和在土壤中發生的各種過程也只有從膠體化學的觀點才可以得到解釋。現代化的工業幾乎完全是利用膠體、如皮革、織物、染料、黏土、橡膠、塑料等，所有這些體系都帶有明顯的膠體性質。因此我們必須承認：在實驗室科學中，真溶液比起膠體來說是更加人為的。

我們現在研究膠體體系，是從比較真溶液和膠體溶液的性質開始。因此，我們就必需，雖然是簡略地，來複習一下真溶液的基本特性。

真 溶 液

我們不是依照歷史的順序來敘述，而是從溶解和溶解度的問題開始。首先應該注意到溶解度是一種極端個別的性質：糖溶於水而不溶於醚、苯和其他有機物質中。對於萘，這個關係恰好相反，它不溶於水而溶於苯和一些其他的有機物中。通常，溶解度不僅要從質的方面來說明，即溶質溶解的能力如何，並且還有量的含義；為此，我們就用飽和溶液的濃度來表示溶解度。在量的方面，它們之間的區別也是極端個別的。

在表 1 中，列舉出各種物質在水中的溶解度。

表 1

在 15° 時各種物質在水中的溶解度

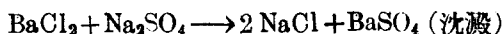
物 質	溶 解 度 克/100克溶劑	物 質	溶 解 度 克/100克溶劑
NaNO ₃	80	Na ₂ SiF ₆	0.60
NaOH	69	As ₂ S ₃	5.15×10 ⁻⁵
NaCl	35	AgBr	0.84×10 ⁻⁵
NaF	4.78	Fe(OH) ₃	0.45×10 ⁻⁵

某些物質，如硫化砷 As_2S_3 、溴化銀 $AgBr$ 、氫氧化鐵 $Fe(OH)_3$ 等可視爲是不溶於水的。因此在分析化學中，利用它們的形成，而把相當的離子由溶液中定量地析出。可是由更精密的測量知道，這些物質在溶液中還有着極小的溶解度，如表 1 所示。由於 As_2S_3 、 $Fe(OH)_3$ 、 $AgBr$ 的飽和溶液的濃度極小，使我們有理由認爲這些物質是實際上不溶解的物質。

飽和的真溶液是一種平衡的體系；在這種體系中，已溶解的物質和沈澱在底部的過剩溶質成平衡。

可用兩種主要不同的方法，把真正溶解的物質從溶液中析出：

1. 把適當的試劑加入溶液中，它和已溶解的物質起作用，便生成新的不溶性產物，而呈沈澱析出（分析化學的常用方法）。例如：



顯然，這個方法在本質上並不是析出真正溶解物質的方法。

2. 用適當的方法改變溶劑的溶解能力，以降低物質的溶解度。我們可以改變溫度，或者加入一種能和溶劑溶混而不能溶解溶質的液體於溶劑中。例如，我們把酒精加到 Na_2SO_4 的飽和水溶液中去，可以使一部份硫酸鈉沈澱出來。

應強調指出：無論用什麼方法來減低溶劑的溶解能力，在這體系中，該物質的溶解部份和它沈澱出來的過量部份經常達到了新的平衡。

現在引用一例題。 $NaCl$ 在 15° 的純水中的溶解度，根據表 1，是每 100 克溶劑中可溶 35 克。如用水 50% 和酒精 50% 的混合液，則 $NaCl$ 在這種液體中的溶解度就降至每 100 克溶劑溶解 5 克。我們做這樣的實驗：取一系列的純水溶液，其中分別含下列數量的 $NaCl$ （依 100 克溶劑計算）35、30、20、15、12 克；現在加入等容積的純酒精使成爲 50% 的酒精液，所有這些溶液中的溶解度就降到接近同一程度，其中