

膠 體 化 學

徐子威編

中 華 書 局 印 行

54.27.1

一九五〇年四月再版

膠體化學 (全一冊)

◎基價四元一角

(郵運匯費另加)

編者 徐子威

發行者 上海河南中路二二一號
中華書局股份有限公司

印刷者 上海澳門路四七七號
中華書局永寧印刷廠

發行處 各埠中華書局

印翻得不・權作著有

・總目編號・(一四〇〇一)

印數1-2000

自序

膠體化學，本屬理論化學中之一部門，稽其歷史，尙未滿百年，但在歐西，研究之盛，進展之速，與夫運用之廣，在科學中幾罕與倫比。返顧吾國，研習者既鮮，即印行之專書亦不多觀。夫自然界中之一切現象，皆由種種固體液體氣體之物質，互相分散所造成者，分散之情況不同，則所發生之現象，亦隨之而異；苟能明瞭自然物中分散之原理，並求得控制分散之方法，即可改進自然之環境矣。膠體化學，即以物質之膠態分散爲研究之對象者，其於吾人生活之重要，可想而知也。本書就中等化學程度之範圍，擷取基本學理，而不尚高深；參以生活應用而不涉專門，雖未能鑒讀者求知之望，其或由此獲得基本之認識乎。

膠體化學目錄

第一章 緒論 膠體化學之起源 膠體化學之意義、 膠體化學之重要.....	1
第二章 分散系.....	3
第一節 分散質與分散媒.....	3
第二節 分散度之表示法.....	3
第三節 分散系之種類.....	4
第四節 自然界中之分散現象.....	6
第五節 膠體之意義.....	7
第六節 膠體之名稱.....	8
第七節 膠體溶液之造成.....	10
第八節 懸膠體與乳膠體之比較.....	11
第三章 膠溶體之性質.....	13
第一節 丁鐸爾現象.....	13
第二節 超顯微鏡.....	14
第三節 布朗運動.....	16
第四節 膠體分散粒之大小.....	18

第五節 膠溶體中分散質之沉降	19
第六節 擴散與滲透	20
第七節 膠溶體中分散質之分子量	21
第八節 膠體粒子之組織與形狀	23
第九節 膠體微粒之表面積	23
第十節 膠體之顏色	24
第十一節 表面張力	28
第十二節 黏滯性	28
第十三節 膠體之電現象	30
第十四節 膠體之吸附	34
 第四章 膠體之分離	 43
第一節 透析	43
第二節 電化透析	45
第三節 超過濾	45
第四節 凝聚或叢集	47
第五節 保護膠體	51
 第五章 膠體之製法	 54
第一節 膠體製法概論	54
第二節 凝聚法	54

第三節 分散法	57
第六章 膠凝體	62
第一節 膠凝體之種類	62
第二節 膠凝體之生成與製法	62
第三節 膠凝體之構造	64
第四節 膠凝體之膨潤	64
第五節 膠凝體之離漿	66
第六節 膠凝體之可塑性與彈性	67
第七節 膠凝體內之化學反應	68
第八節 蛋白質	69
第七章 泡膜	72
第一節 泡膜之造成	72
第二節 單分子泡膜	73
第三節 潤溼	74
第八章 乳濁液	76
第一節 乳濁液概論	76
第二節 乳化劑之作用	78
第三節 乳濁液之製法	78
第四節 乳濁液中分散點滴之情況	79

第五節	肥皂之乳化作用	79
第六節	乳化膜之安定度	80
第七節	透明乳濁液	81
第八節	乳濁液之破壞法	81
第九章	膠體化學之應用	83
第一節	天文氣象與膠體化學	83
第二節	地質礦物與膠體化學	85
第三節	生理醫藥與膠體化學	86
第四節	農業與膠體化學	90
第五節	工業與膠體化學	91
第六節	冶金與膠體化學	94
第七節	衣與膠體化學	95
第八節	食與膠體化學	97
第九節	住與膠體化學	100
第十節	行與膠體化學	102
第十一節	日用品與膠體化學	104
第十二節	細菌衛生與膠體化學	107

膠體化學

第一章 緒論

膠體化學之起源 十九世紀中葉以前，對於膠狀物質，雖不乏研究之人，然未嘗創立若何新穎之理論，引起化學上之重視。1861年英人葛雷謨(Thomes Graham)研究各種物質在溶液中的擴散作用，首先發現蔗糖、食鹽等結晶性物質，能透過羊皮紙隔膜而擴散，但純膠、蛋白質、澱粉等膠狀物質，則不可能，於是乃將物質分為兩類，屬於前者稱為晶質(Crystalloid)，屬於後者為膠體(Colloid)。按膠體一語，係從希臘文 $\text{Ko}\lambda\lambda\alpha$ (Colla)一字而來，意即“膠物”(glue)之謂，故膠體化學，當以此為發端，論其歷史，迄今尚祇有八十餘年耳。

膠體化學之意義 昔時確認膠體係在化學上分子組織甚為複雜之一類特殊物質。但現時用 X 射線的分析，探究物質之構造，乃知頗多認為無定形之物質，實亦屬結晶性，而晶質與膠體，並無顯明之界限可為區劃。蓋各種物質，幾盡能用適宜之方法，使之成膠態，或使之成晶形。現時既可將晶質的食鹽製成膠態，亦得將膠質的蛋白質變成晶狀。故所謂膠體云者，

乃物質在特殊情況下，能經一再分裂而形成一種非常渺小的微粒後，所得之特殊物理狀態的物體耳。據彭克羅夫 (Bancroft) 之意見，膠體化學是研究“微粒”(Grains 固體的)、點滴(Drops 液體的)、“氣泡”(Bubbles 氣體的)、纖維(Filaments)與“薄膜”(films)的化學。此種膠質化學觀念應首先予以認清者也。

膠質化學之重要 膠質化學，在理論化學中，是新興而崛起之一分系，雖僅有八十餘年的歷史，但因對於吾人的生活環境，有非常密切之關係，化學學者蜂起研究，遂得造成今日之驚異發展。地球為一固態之膠體，大氣為一氣態之膠體，吾人之身體，以及動物、植物，皆為含水膠體。至於吾人在衣食住行種種生活上所仰賴之物質，又無一非為膠態物體。皮、革、絲、毛、棉、麻及人造絲等之製衣原料，一切動物性、植物性之食物，木材、磚石、水泥等建築材料，以及鋼鐵、合金、橡皮等製造交通工具之物料，既盡為膠體；而此等物質於應用上，又多須經過一番膠體化學作用之處理，始克完成其為用之任務。如衣的漂洗與染色，食物的烹製與消化，水泥的硬化，汽油的提煉，尤為顯著之例。日常用品如紙、墨、陶瓷、玻璃、賽璐珞、種種化妝品，甚至軍用之炸藥、毒氣，其皆為膠體，固無待言。即病理、醫藥，亦多關膠體化學之理論，而賴膠體化學之研究，為之推進焉。

第二章 分散系

第一節 分散質與分散媒

兩物質互相混和而成一混合物，其中一物質若繼續分割至極微小之顆粒狀態，而散佈於他一物質中時，此種現象，稱為分散作用（或譯散佈）(Dispersion)。分散結果所得之物體，稱為分散系(Dispersed system)。例如，黑墨水為碳粒在水中之分散系，牛乳為酪素與乳脂在乳糖水中之分散系。在分散系中，一物質有凸出之界面，而周圍受包裹限隔成個個獨立之微粒者，稱為內相(Inner phase)，或稱分散質(Disperse phase)。另一物質，則區劃分散質使成微粒，而具凹入之界面成連續形態，以包圍分散微粒外層者，稱為外相(Outer phase)，或稱分散媒(Dispersing medium)。例如，將油數滴加入水中搖動後，即成如圖 1 所示的分散系，油點為分散質，水為分散媒。

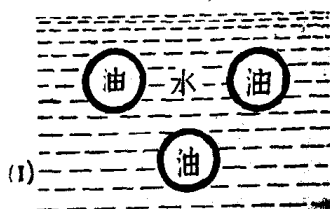


圖 1. 分散質與分散媒

第二節 分散度之表示法

分散系中分散質之分散程度，可就微粒之表面積而計量

之，蓋因微粒之表面愈大，則分散愈細小，即分散度愈大。表示分散度之法有二：（一）以微粒之單位容積所有之表面積表示分散度之量，設微粒之容積為 A ，其表面積為 S ，則分散度為 $\frac{S}{A}$ 。（二）以微粒之單位質量所有之表面積，表示分散度之量；設微粒的質量為 m ，其表面積為 A ，則分散度為 $\frac{A}{m}$ 。

但實際欲測定一微粒之表面積、體積及質量，甚為困難，故用此類方法表示分散度之量，殊非適當。現今化學上所採用者，乃用超顯微鏡觀察所得微粒之直徑，作為分散度之比較標準。而以 μ ， $m\mu$ ， $\mu\mu$ 為計量的單位。（註）

第三節 分散系之種類

分散系因分散質與分散媒兩者，有氣體、液體、固體之不同，可構成種種不同之種類。且因分散質之分散微粒，有大小之區別，所構成之分散系，遂有均態與不均態，及安定與不安定之差異。真正溶液 (True solution)，是溶質以分子狀態而分散於溶劑中之分散系，故為均態而且安定，如糖或鹽之水溶液是。懸濁液 (Suspension) 與乳濁液 (Emulsion)，是固體或液體之分散質或顯微鏡下可以窺見之粗大微粒而分散於分散媒中之分散系，故為不均態，且不安定，分散質易於沉澱而與分散媒分離。如含泥沙之濁水，分散質為固體，即懸濁液之例。含煤油之肥皂

（註： μ =micron (微) $=10^{-6}$ meter (米) $=10^{-4}$ cm. $m\mu$ =millimicron (次微) $=10^{-5}$ meter $=10^{-3}$ cm)

水，分散質為液體，即乳濁液之例。若分散質之分散微粒，其大小介於真正溶液中之溶解分子，與懸濁液中之分散粗粒之間，雖不能藉顯微鏡窺見，但較電解質氣體，及多種有機化合物之分子為大遠甚，分散在如此程度之分散系，稱為膠態分散 (Colloidal dispersion)，或膠體溶液 (Colloidal solution)。然則膠體分散系中之微粒，依分散度之量，究為若何大小，說者不一。據奧斯華 (W. Ostwald) 與齊克蒙 (Zsigmondy) 之意見，分散質之分散微粒，其直徑在 $1\text{m}\mu - 100\text{m}\mu$ 範圍以內之分散系，謂之膠體分散。

分散系依分散微粒之大小，若假定其為球形，測定其直徑而計量，則可分為粗粒分散，微粒分散，膠體分散及分子分散四種 茲作表比較於下：

粗粒分散	微粒分散	膠體分散	分子分散
直徑 大於 $50,000\text{m}\mu$ 分散微粒，目力 可察見，不能通 過濾紙。	直徑 $100\text{m}\mu - 50,000$ $\text{m}\mu$ 分散微粒，可 藉顯微鏡窺見， 不通過濾紙，不 透析。	直徑 $1\text{m}\mu - 100\text{m}\mu$ 分散微粒，須藉 超顯微鏡觀察， 不通過超濾紙， 不能擴散，不能 透析。	直徑 $0.2\text{m}\mu - 1\text{m}\mu$ 分散微粒為分子 狀態，超顯微鏡 不能窺見，可通 過超濾紙。
分散 → 凝聚 ← ← 凝聚 膠體成立 溶解 → ← 凝聚 膠體消滅 溶解 →			

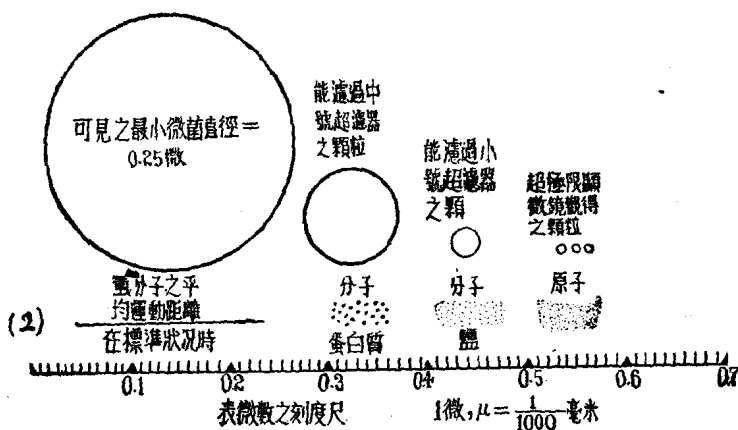


圖 2. 分散粒子之比較

第四節 自然界中之分散現象

膠體之分散系，因分散質與分散媒為固體、液體、氣體之不同，在自然界中所造成之分散現象，遂有種種不同之分類：

(一) 固體分散於固體中。

(1) 顏色玻璃，是金屬或其氧化物分散於內之玻璃；(2) 瓷器，是不透明的黏土分散於內之矽酸鹽；(3) 碳化鋼是碳質分散於內之鐵。

(二) 液體分散於固體中。

(1) 珍珠，是有水分分散於內之碳酸鈣；乾酪，是液態乳脂分散於內之乾酪素。

(三) 氣體分散於固體中。

(1)白髮,是有氣體分散於髮內所致;(2)餅乾,是氣體成微細氣泡分散於內之糕餅。

(四)固體分散於液體中:

(1)茶與咖啡,是茶與咖啡中之植物鹼類分散於水中之溶液;(2)油漆塗料,是顏料分散於內之油漆。

(五)液體分散於液體中。

乳白魚肝油,是魚肝油分散於內之水溶液;牛乳,是液態乳脂與固態乾酪素分散於內之乳糖水溶液。

(六)氣體分散於液體中。

攪成泡沫狀之乳酪。

(七)固體分散於氣體中。

(1)含有煤烟與微塵之空氣;(2)吸紙烟時之烟。

(八)液體分散於氣體中。

微細水點分散於空氣之雲霧;從噴霧器中噴射而出之香水。

(九)氣體分散於氣體中。

造成真正溶液。

上列各例中分散質之微粒,雖間有非目力所及,但可得藉顯微鏡窺見者,固並非盡屬膠體分散系,惟其分散程度,苟繼續進行而達膠體之分散度,當即成膠體分散系矣。

第五節 膠體之意義

葛雷謨 (Graham) 首先用羊皮紙為隔膜,對於種種分散系。

作透析 (Dialysis) 之實驗，發現各種物質之擴散速度，大有差異。蔗糖、食鹽等結晶體溶於水中，皆能滲過隔膜，而純膠、蛋白質、澱粉等非結晶物質，則不能滲過。因此將物質分為晶質與膠體兩類。昔時嘗確認晶質與膠體，在分子結構上，有顯明之差異。晶質，是化學組成較簡單，分子量較低小，而多呈結晶形之物質；膠體，則是化學組成較複雜，分子量較高大，而多為無定形之物質。但現時認為此種區別，並不適當；而兩者實無明晰之界限，可為區劃。例如，肥皂、羧酸在水中皆各成膠體分散，但在酒精中，則成分子狀態而溶解。又如有機結晶體之碘化四戊銨 (Tetra-amyl-ammonium iodide) 在丙酮中為溶解性之分子狀態，但在苯中則呈膠體分散。蓋膠體並非屬於化學上有特殊組成之一類物質，乃具有可形成一種特殊微小之粒子狀態而分散於另一物質中之物質而已。任何物質，皆可用適當方法，使之成膠體分散，例如：食鹽是一種晶質，但用水楊酸鈉加於一種氯化亞硫酰 (Thionyl chloride SOCl_2) 液體中，經複分解後所成之食鹽，溶於苯中，即成膠體分散。故膠體的眞義，據彭克羅夫 (Bancroft) 之說，乃一種物質，以“粒子”、“點滴”、“氣泡”、“纖維”、“薄膜”等狀態，被界面所包被而分散於另一物質中之分散系。

第六節 膠體之名稱

葛雷謨 (Graham) 嘗分別膠體為兩類：其分散系之類似於

液體者，稱為膠溶體 (Sol)；其分散系之類似固體者，稱為膠凝體 (Gel)。在膠溶體中，其分散質為固體之微粒時，是為懸膠體 (Suspensoid)，如金微粒分散於水所成之膠體金 (Colloid gold)；其分散質為液體之點滴時，是為乳膠體 (Emulsoid)，如純膠溶於水中所成之膠水。昔時嘗確認懸膠體中之分散質為固體，乳膠體中之分散質為液體，但兩者真正之差別，頗多因乳膠體中之分散質微粒，稍吸收其四週之分散媒，而脹大成為半流狀態，至懸膠體則不然。因此稱能吸收分散媒而脹大之膠體為親媒膠體 (Lyophile)；稱不能吸收分散媒之膠體，為忌媒膠體 (Lyophobe)。若分散媒為水之膠溶體，稱為水懸膠體 (Hydro-sol)，其吸收水而脹大者，稱為親水膠體 (Hydrophile)，如純膠、澱粉、石花菜等；其不吸收水分而脹大者，稱為忌水膠體 (Hydrophobe)，如硫、金屬、茶等。又若分散媒為有機溶劑時，則稱為有機懸膠體 (Organol)，如分散媒為有機物之醇類，是為醇懸膠體 (Alcohol sol)，如橡皮能溶於苯中，硝化纖維能溶於丙酮中成乳膠體，皆為親有機溶劑膠體。

在膠體分散系中，常因溫度、濃度或他種情形之變化，每起狀態上之改變；其由膠溶體 (Sol) 變為膠凝體 (Gel) 之作用，稱為膠凝 (Gelation)，反之，其由膠凝體變為膠溶體之作用，稱為膠溶 (Solation)，如以純膠溶解於熱水中，冷卻後即膠凝而成半固體狀態之膠凝體，熱之又膠溶而成膠溶體矣。

第七節 膠體溶液之造成

據韋瑪恩 (P. P. von Weimarn)之說,任何物質,皆可用適宜方法,造成膠體分散。即使物質為結晶體,苟在適當條件下,自過飽和溶液中析出時,亦有形成膠體分散之可能。蓋溶液中結晶之析出,乃由於結晶之分子吸引溶解之分子;而結晶之溶解,則由於溶劑之分子吸引結晶之分子。故若在此兩相反作用進行時,加以控制,即得造成膠體溶液。

當結晶生成時,溶液內必先有數個分子集合而生成之結晶核,次則在周圍漸次增長結晶面,若溶液之飽和度愈大,則促成結晶核生成之力亦愈大。但若結晶之愈易溶解者,其阻礙結晶核的生成之力亦愈大,即生成核之速度與過飽和度成正比,而與結晶之溶解度成反比,應有下式之關係:

$$W = K \frac{C - S}{S} \dots \dots \dots (1)$$

上式中 W 為反應速度; K 為比例常數; C 為溶液濃度; S 為物質之溶解度,即在一定溫度時可存留於安定溶液中之物質最少量; $C - S$ 當為必須沉澱之物質的過剩量,即由溶液內析出而成膠體分散或沉澱之物質的量。

結晶核既生成以後,結晶成長之速度,全視溶質在結晶面之擴散。據劉恩斯 (Nernst)之說,應為下式之關係:

$$V = K' \frac{K}{d} A (C - S) \dots \dots \dots (2)$$