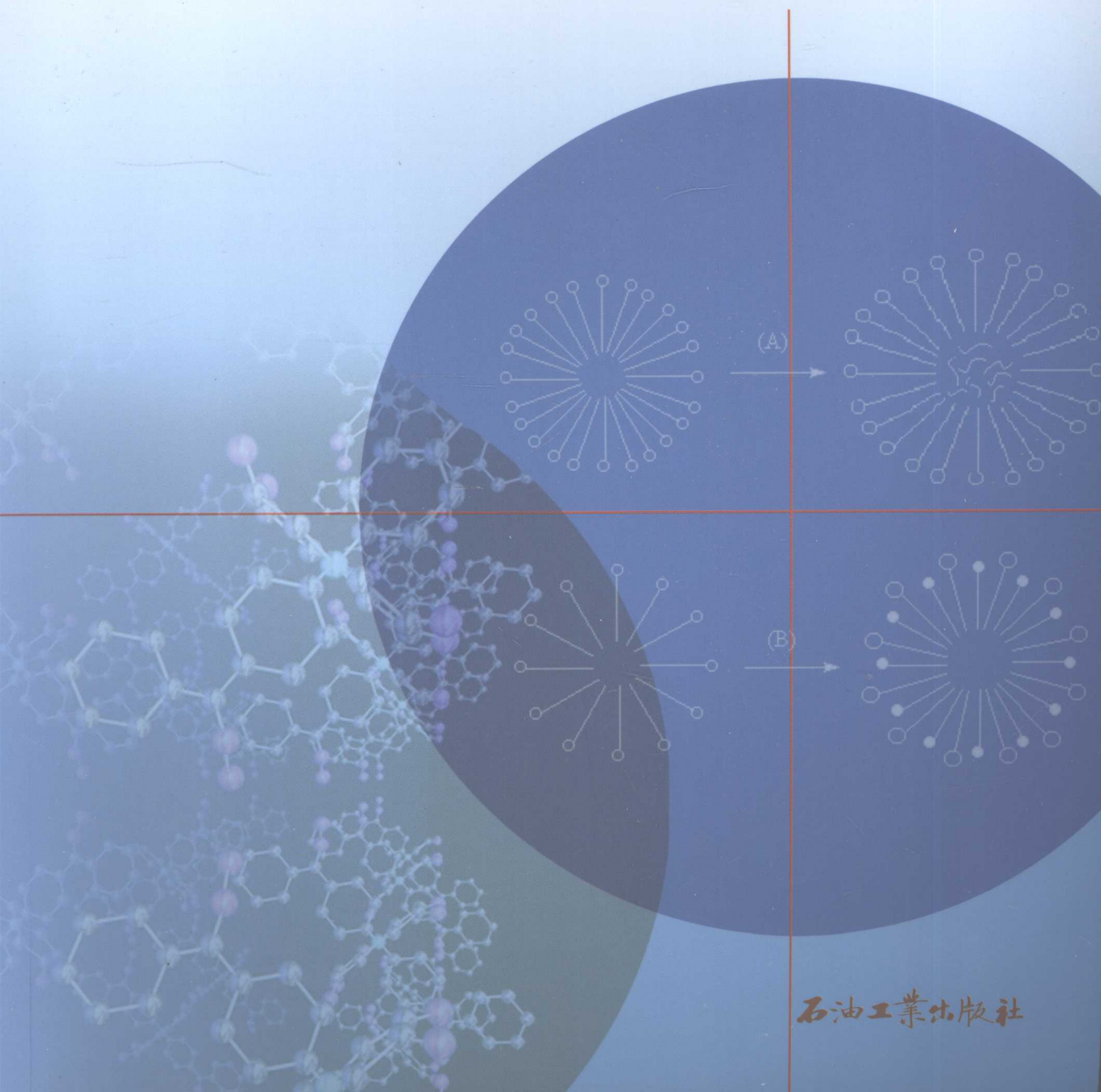


憎液胶体的稳定性理论

ZENGYE JIAOTI DE WENDINGXING LILUN

王好平 苏树林 牛嘉玉 侯创业 杨元一 金 军 编



石油工业出版社

憎液胶体的稳定性理论

王好平 苏树林 牛嘉玉 侯创业 杨元一 金 军 编

石油工业出版社

内容提要

本书简单介绍了胶体化学的基本知识,主要论述了有关憎液胶体的稳定性理论,内容包括胶体颗粒双电层的知识和相关的理论计算;胶体颗粒双电层重叠时的相互作用能的理论和计算。重点介绍了平行平板型颗粒和球型胶粒所代表的憎液胶体的相互作用,以及稳定性的热力学、动力学计算。书中既介绍了胶体科学中的 DLVO 理论,也对其最近的进展给以简单回顾。

本书可供从事胶体化学、物理化学的科研人员与高等院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

憎液胶体的稳定性理论/王好平等编.

北京:石油工业出版社,2009.8

ISBN 978-7-5021-7145-2

I. 憎...

II. 王...

III. 胶体化学-运动稳定性理论

IV. 0648

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 074175 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址: www.petropub.com.cn

编辑部:(010) 64523594

发行部:(010) 64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2009 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:11

字数:260 千字 印数:1—1000 册

定价:50.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

前 言

胶体科学主要是一门实验科学，近年来有了很大的发展，它渗透于多学科，和许多产业密切相关。这些年来关于胶体化学方面已经出版了许多教科书和专著，但是涉及胶体化学稳定性理论的专著却很少见到。本书内容就是讲憎液胶体的稳定性理论，也就是“DLVO”理论。

其实讲到“DLVO”理论，是有专著的，它就是 Verwey 和 Overbeek 写的《Theory of The Stability of Lyophobic Colloids》。这本书出版于第二次世界大战之后的 1948 年，内容实际上包括了 20 世纪 30 年代以来的研究成果，由于第二次世界大战的影响中断了一段时间，大约成型于 1940—1944 年。可以说胶体科学中的“DLVO”理论的精髓尽在其中。该书出版以来，在胶体科学中被引用的次数恐怕是最多的。书中的中心思想也已经成为教科书中的必备内容。可能由于胶体科学主要是一门实验科学的原故吧，这本经典著作在我国很少见到，国家图书馆也没有收藏，更不要说中译本了。

20 世纪 60 年代以后，再来看“DLVO”理论，并不是一个完善的理论，但是它对胶体科学的发展具有极大的意义。迄今，我们翻阅胶体化学的文献，这本书依然被广泛地引用。我们从事这项研究也有近 20 多年了，基本知识也是从这本书中得来的。这些年来感到有必要将这本书介绍给需要这方面知识的人。这是因为教科书中的内容实在是太少了，在一些中文的专著里，其内容也不比教科书多多少。但是，Verwey 和 Overbeek 的专著出版已经 60 多年了，有些内容已经不适合当今的科学发展了，所以我们结合了这些年的发展，特别是计算机技术飞速进展以来的情况，编写了这本《憎液胶体的稳定性理论》。当然，由于我们水平的限制，编写这样一本重要的专著很难不出差错，希望读者批评指正。

目 录

第一部分 单个双电层理论

第一章 导论

第一节 憎液胶体和亲液胶体.....	3
第二节 颗粒周围的双电层	4
第三节 憎液胶体的稳定性	5
第四节 凝胶和触变性	7
第五节 悬浮液	9
第六节 乳状液	10
第七节 van der Waals-London 吸引力	10
第八节 胶体颗粒之间的相互作用.....	11

第二章 电化学双电层的电荷与电位分布

第一节 基本原理	12
第二节 平板型双电层理论	14
第三节 两个液相界面的双电层.....	18
第四节 球颗粒的双电层	20
第五节 Stern 理论	22
第六节 表面电位的值和定势离子的意义及 ξ 电位.....	25

第三章 双电层体系的自由能

第一节 第一种方法	28
第二节 第二种方法	30
第三节 双电层的相互作用	33

第二部分 两个平行平板颗粒的相互作用

第四章 两个平板双电层相互作用时的电荷与电位

第一节 两个简单双电层的相互作用.....	37
第二节 两个双扩散电层的相互作用.....	43

第五章 两个平板双电层相互作用的电位

第一节 由自由能导出相互作用位能.....	44
第二节 由力导出相互作用能.....	53

第六章 van der Waals-London 吸引力

第一节 二原子之间的吸引	57
第二节 二平板之间的吸引	58

第三节	对 van der Waals-London 力的相对论修正	60
第七章	二平板型颗粒相互作用总能量(排斥+吸引)及在胶体稳定性方面的应用	
第一节	位能曲线的实例	62
第二节	稳定性条件的综述	68
第三节	颗粒热运动对稳定性理论的影响	72
第四节	平行平板颗粒在大距离时的位能极小	72
第五节	Stern 双电层模式的平行平板双电层理论	73
第六节	乳液的稳定性	76

第三部分 球形胶体颗粒之间的相互作用

第八章	大颗粒薄双电层时的相互作用能	
第一节	大颗粒时的排斥	81
第二节	Derjaguin 法对于完整的 Gouy-Chapman 方程的应用	83
第九章	小 κa 时的相互作用能 (线性近似)	
第一节	方法的基本原则	86
第二节	两个相互作用的球颗粒之间的电位分布和电荷、电位之间的关系	87
第三节	两个球颗粒之间的相互作用能	90
第四节	该方法的收敛与精确度	95
第五节	大小 τ 值时方程的比较和中等 τ 值时的计算方法	95
第十章	吸引力和总相互作用能	
第十一章	胶体的稳定性	
第一节	絮凝的动力学	99
第二节	胶体稳定性的应用及相关问题	101
第三节	Stern 修正	108
第四节	胶溶现象	108
第五节	第二极小	109

第四部分 双电层相互作用的最新进展

第十二章	平板型胶体颗粒	
第一节	线性近似——低表面电位平行平板颗粒	115
第二节	中等电位的平行平板颗粒	119
第三节	高表面电位的平板颗粒	122
第十三章	球型胶体颗粒	
第一节	低电位的球颗粒	135
第二节	中等电位的球颗粒	145
第三节	高电位球颗粒	147

第十四章 圆柱体颗粒

第一节 两个平行圆柱体颗粒之间的电位分布.....	152
第二节 James 和 Williams 的工作	156
参考文献	161
附录 I Honig 和 Mul 给出的两个平行平板颗粒和两个等同球颗粒之间的 相互作用能的数值解	164
附录 II 球颗粒相互作用的数值解.....	168
附录 III SI 单位及其与 CGS 单位或其他常用单位的关系	169

第一部分

单个双电层理论

第一章 导 论

第一节 憎液胶体和亲液胶体

胶体科学在一般意义上的理解是研究包含有比原子尺寸大的运动单元的体系。在这样的体系中，颗粒可以在各个方向自由运动；或者说颗粒能够从体系中分离（由于聚结或絮凝），颗粒部分或全部丧失了运动能力，但是颗粒依然保持了它们各自的独立性。

根据性质的不同，习惯上把胶体分为两类：憎液胶体和亲液胶体。亲液胶体的颗粒和分散介质分子之间有强的亲和力，而憎液胶体的这种亲和力是弱的或者不存在这种亲和力。这个定义是 Krulyt 根据实验结果提出的。憎液胶体的稳定性仅由一个因素所决定（颗粒电荷），而亲液胶体的稳定性却由两个条件所决定（电荷和溶剂）。金溶胶、碘化银溶胶、石英在水或有机溶剂中的悬浮液等都是憎液胶体的实例，甚至乳状液也属于憎液胶体（虽然它的稳定条件有所不同）。凝胶是典型的亲液胶体，凝胶的膨胀现象说明了凝胶和水分子之间的水化现象，也说明了凝胶和水分子之间强的亲和力。

憎液胶体中的运动单元是硬颗粒（无定型或晶态）或小液滴。当用 X 射线研究金溶胶的絮凝现象时，我们很容易证实它具有晶态特征，具有和金属颗粒完全相同的晶体结构。亲液晶体的运动单元在很长一段时间里一直没有搞清，随着纤维素、蛋白质化学领域的现代研究，表明亲液胶体中的“颗粒”是单一的大分子或大分子的聚集体溶解于分散介质。大分子或是很长的线型分子，或是具有长链的更复杂的形式，它们在溶液中伸展、翻滚、缠绕。这个颗粒（大分子）的每个链节都和分散介质相接触。分子的伸展受热运动的影响，因此，分子或聚集体的空间构型是随时都在变化的。由于大分子的热膨胀，亲水胶体分子上的极性基团可以直接吸附水分子（伴随能量的增加），或吸收包封水分子（伴随熵增加）。

这两类胶体的特殊差异，也使它们之间有了另一个分类的标准，即分为不可逆和可逆胶体。蛋白质“晶体”或凝胶与水相接触时，自发形成均相凝胶，如果水量足够，温度不太低，它就是热力学稳定的凝胶。晶态金和水相接触其自由能比金溶胶更低，它不可能自发形成金溶胶，所以，从热力学角度来讲，憎液胶体是不稳定体系。将金晶体分成小的颗粒也可以，但是必须做一定量的功才行。金—水界面的总的自由能是正的。虽然细分金晶体能够使熵增加，但是其值却可以忽略（胶体颗粒依然包含大量的金原子）。

两类胶体还有第三个区别。少量电解质加入体系能够引起憎液胶体的絮凝（flocculation）或聚结（coagulation），加入量取决于电解质的本性和价数。我们观察一个聚结的憎液胶体时，发现它从均相变混浊至非均相。用超显微镜考察这个过程会发现，颗粒絮凝之前都是彼此分开，做热运动（Brownian 运动），聚结时颗粒聚集成大聚集块。在大聚集块中颗粒保持互相接触的也是几个点，其亲和力是弱的（在以任何速率立刻聚结之后）。有时候将电解质从体系中移走，聚结也很容易再次胶溶，就是说，颗粒在分散介质重新分布，原先的稳定

溶胶再次确立。

考虑到憎液胶体稳定性对电解质非常敏感，Freundlich 称这类胶体为电稳胶体。

亲液胶体和憎液胶体不同，在少量电解质的作用下它不会发生与憎液胶体相似的聚结。当然，在特殊的情况下也可能观察到类似的现象。例如，在明胶水溶液里加入足够量的乙醇，发生类似于憎液胶体的絮凝现象。最老的例子是许多亲液胶体所表现出的电黏作用。这说明大量电解质影响了溶解大分子的空间构型。也可以说电解质对亲液胶体的影响多少类似于憎液胶体。下面将说明在憎液胶体里加入电解质破坏了颗粒之间的能垒，使得它们相互接近而最终聚结。亲液胶体里，电解质对大分子或它的聚集体的不同部分也有类似的作用，使它们相互接近缠绕收缩。

本书只考虑憎液胶体的稳定性及与这类胶体相关的一些问题，偶尔也会提及亲液胶体的相关点。处理憎液胶体稳定性的基本问题，对更好地理解亲液胶体、生物胶体的一些复杂现象，上述的限定就已经足够了。

第二节 颗粒周围的双电层

胶体体系中所观察到的一些现象表明分散颗粒带有电荷，因为体系是电中性的，所以分散介质中必定带有同量的相反符号电荷。离子带有电荷，过量的那个符号的离子在颗粒表面，相反符号的离子在溶液里。一个简单的例子是 AgI 溶胶，它的电荷大小和数量已经被广泛研究。透析过的 AgI 溶胶带有负电荷，这可以通过试验测定。小的 AgI 晶体颗粒半径大约是 $5 \times 10^{-6} \text{cm}$ ，包含约 10^6 个 AgI 分子，每个颗粒带有电荷的数量级是 10^3 个基本电荷（电子的基本电荷是 $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$ ），这些电荷是过量的 I^- 处于晶面上，每个颗粒在 1000 个 AgI 分子时大约多出一个 I^- 。很好透析过的 AgI 溶胶，特别是不太稀的溶胶，其胶束间的负离子已经被除去，水溶液中除了 H^+ 没有其他离子了，这些过量的 H^+ 中和了颗粒的负电荷。

透析过的 AgI 溶胶中，氢离子带有的正电荷并非均匀分布于溶液，这是因为 H^+ 被颗粒的负电荷强烈吸引，但是， H^+ 并不是都被吸附于颗粒表面，这是因为电吸引力受到离子热运动的反作用力。所以这些离子，至少部分离子依然是“自由”地在溶液中，经受热运动。另一方面，它们受到电吸引力的作用，所以保持在颗粒附近，结果每个颗粒都被等价的一群 H^+ 所包围。

我们仅考虑一个颗粒，它浸没于溶液，被双电层所环绕。这个双电层中的一个层是由颗粒表面所带的电荷所组成（严格地说，这个假定对晶体或非定型物体是正确的，对液滴则可能就不同了）。电荷是点电荷，通常近似认为电荷在颗粒表面是均匀分布的。这样的近似是很粗糙的，因为就 AgI 颗粒而言，过量的 I^- 可能集中于一些活性点，如晶面的边和角等。然而，在我们所研究的许多问题中，感兴趣的仅仅是颗粒表面电荷对颗粒外某个距离的作用，而表面电荷详细结构的影响则不是太重要，关心的是它的时间平均值。过量的电荷是由过量离子所携带，我们不可能指出哪一个离子是过量的（ I^- 吸附于完整的晶面是一个特例）。由于这样一些原因，在缺乏准确数据的情况下，我们以为颗粒表面的电荷是均匀分布的。

双电层的第二层（外层）是由过量的相反电荷的离子在溶液中形成的。对 AgI 溶胶就是 H^+ （一般称做胶体的反离子）。由于热运动的作用，这一层的电荷（至少部分电荷）扩展到

离颗粒表面一定距离，随距离的增加呈逐步衰减（称为扩散层）。这些离子电荷也近似地认为在空间连续分布，在研究问题时我们依然关心的是它的时间平均值。双电层的扩散层“厚度”，往往是胶体科学中的一个量度尺寸；在很稀的电解质溶液时，其数量级约 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{cm}$ ；在较浓的电解质溶液时（特别是反离子是高价）双电层是被压缩的。透析过的 AgI 溶胶颗粒小于双电层的厚度，对悬浮液，当电解质存在时与颗粒尺寸相比，双电层也是压缩的。

第三节 憎液胶体的稳定性

在介绍了胶体颗粒外的双电层的性质之后，我们来探讨关于憎液胶体稳定性的问题。

在本章第一节中，我们强调憎液胶体的稳定性对电解质非常敏感。事实上，在憎液胶体化学发展史上，憎液胶体的稳定性也是憎液胶体化学研究的一个重要问题。在第一节中，我们知道，稳定的憎液胶体体系包含大量的颗粒，每个颗粒都具有双电层我们仅考虑了一个孤立颗粒的双电层。然而，在实际的溶胶和悬浮液里，我们面对的是两个或多个双电层之间的相互作用。这个问题在浓体系中更重要，因为这时颗粒之间的距离和双电层的厚度有大致相同的数量级或更小，在稀一些的溶胶或悬浮体中，颗粒也是连连相遇，因此，胶体的稳定性取决于这个相遇的结果。这个相互作用的问题是胶体稳定性的基本问题。憎液胶体稳定性的一些主要实验也证实了这一点，本节也说明这个观点和胶体化学实验是吻合的。

在讨论胶体稳定性时，必须要区分影响稳定性的两个不同的因素。

溶胶或悬浮体需要稳定，首先要形成足够强的双电层，以防止聚结。这个过程叫做胶溶，取决于体系中存在少量特殊离子。

一个稳定的溶胶或悬浮体，在加入任意电解质时，它的稳定性都要受到影响或完全被破坏。

有些物质的胶体颗粒和液体混合于一起，在适当的条件下，可能自发的胶溶。例如，石英粉末在水、乙醇、丙酮中，只需简单的摇动就可以制备稳定的悬浮体。像 V_2O_5 或有些难溶性的金属硫化物的胶溶，需要用纯水仔细地洗涤。在其他情况下，对于胶溶，少量的特定电解质也是需要的。 AgI 溶胶要成为稳定的溶胶，需要稍微过量的 Ag^+ 或 I^- ；稳定的硫化物溶胶需要形成双电层的 S^{2-} 或 SH^- 离子，有时将其小心地加入体系使其胶溶；氧化物和金属常常需要 H^+ 或 OH^- 离子来胶溶。这个稳定原则限定于很特殊的离子。假如这些离子不是被颗粒材料本身所形成（在自发胶溶的情况下，这些离子形成的双电层足以稳定溶胶了），那么至少也是接近于颗粒材料的。

反过程也可能产生，即反胶溶有时也能够使溶胶聚结。负电 AgI 和正电 AgI 溶胶都很容易由透析而絮凝，其他的溶胶有的也具有这一现象。当 AgNO_3 的稀溶液加到带负电的 AgI 溶胶中会引起絮凝，这是因为过量的 I^- 所形成的双电层被所加的溶胶中的 Ag^+ 中和与沉淀（过量的 AgNO_3 如果和溶胶快速混合也能将带负电的 AgI 溶胶转化成稳定的带正电的 AgI 溶胶，而不引起絮凝）。以上所说的絮凝都是由颗粒电荷的减少所引起。

溶胶聚结的方法是不同的，胶溶或稳定的离子可能并没有变化。憎液胶体的聚结的确受到所加电解质的影响，在特殊条件下，引起溶胶完全聚结的电解质的量和所研究的溶胶的类型有关。下面列出了一些引起溶胶聚结的电解质的值，这些电解质的浓度称为絮凝值。表

1-1 和表 1-2 列出的这些絮凝值，清楚地说明了 Schulze-Hardy 规则。引起表中的溶胶聚结的离子价数与溶胶颗粒的电荷相反，离子的本性并不重要，与颗粒所带电荷相同的电解质价数和离子本性对絮凝的影响则也是不重要的。

例如，AgI 溶胶，引起絮凝的一价阳离子的浓度约为 140mmol/L，二价阳离子的浓度约 2.3mmol/L，三价阳离子的浓度约为 0.07mmol/L。

相同价数的不同电解质对絮凝的影响差别较小。一般说来，对负电溶胶，相同价数的大阳离子比小阳离子电解质所需的絮凝浓度要低一些。

表 1-1 使负电溶胶絮凝的电解质浓度

mmol/L

电解质	As ₂ S ₃ 溶胶	Au 溶胶	AgI 溶胶
LiCl	58		
LiNO ₃			165
NaCl	51	24	
NaNO ₃			140
KCl	49.5		
KNO ₃		25	136
1/2K ₂ SO ₄	65.5	23	
RbNO ₃			126
MgCl ₂	0.72		
Mg(NO ₃) ₂			2.53
MgSO ₄	0.81		
CaCl ₂	0.65	0.41	
Ca(NO ₃) ₂			2.38
SrCl ₂	0.635		
Sr(NO ₃) ₂			2.33
BaCl ₂	0.69	0.35	
Ba(NO ₃) ₂			2.20
ZnCl ₂	0.685		
Zn(NO ₃) ₂			2.50
UO ₂ (NO ₃) ₂	0.64	2.8	3.15
AlCl ₃	0.093		
Al(NO ₃) ₃	0.095		0.067
1/2Al ₂ (SO ₄) ₃	0.096	0.009	
La(NO ₃) ₃			0.069
Ce(NO ₃) ₃	0.080	0.003	0.069
Th(NO ₃) ₄			0.013

表 1-2 使正电溶胶絮凝的电解质浓度

mmol/L

电解质	Fe ₂ O ₃ 溶胶	Al ₂ O ₃ 溶胶
NaCl	9.25	43.5
KCl	9.0	46
1/2BaCl ₂	9.65	
KNO ₃	12	60
1/2Ba(NO ₃) ₂	14	
K ₂ SO ₄	0.205	0.30
MgSO ₄	0.22	
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.195	0.63
K ₃ Fe(CN) ₆		0.080
K ₄ Fe(CN) ₆		0.053

有机物离子比较例外，它引起絮凝的浓度更低，这是因为这些离子的反常吸附性所造成的。但是下面我们主要考虑无机离子。

过去通常假定电解质离子的絮凝作用是由于相反电荷的吸附所引起的（Freundlich 吸附理论）。这个理论实际上是出现于胶体化学发展的初级阶段，认为溶胶或悬浮体的颗粒之间的静电排斥作用使颗粒不会聚结，得以稳定。后来才知道，我们所涉及的并不是纯的 Coulomb 排斥，而是颇不同的更复杂的双电层之间的相互作用。因此，Freundlich 吸附理论，必然是电解质引起的聚结使颗粒电荷减少，但是精确的实验却不能证明这一点。不少的实验证明，随电解质浓度的增加，双电层的电荷不是减少而是增加了。因此大约在 20 世纪的 30 年代，上述幼稚的胶体稳定性图示已被许多胶体化学家所抛弃。吸附理论仅仅在一些例外情况下有一定的价值（例如，有机离子的强吸附作用）。

总的来看，我们可以说少量特定电解质（可以胶溶的）建立了双电层是稳定的必要条件。任何电解质都能够使溶胶絮凝；其絮凝浓度可以粗略地由离子价数来确定。防止颗粒聚结的能垒和颗粒周围的双电层有直接的关系。当带有双电层的颗粒相互渗透时，详细研究双电层的变化才能确定溶胶的稳定与絮凝。

第四节 凝胶和触变性

为什么一定强度的双电层能够预防憎液溶胶颗粒的聚结，为什么电解质的浓度对此有影响，也就是说，涉及两个双电层相互作用的问题对憎液胶体的稳定性起主导作用，这个问题不仅是胶体化学的一个方面，稳定性也是我们研究的主要问题，努力使其定量处理。我们也要表明双电层的相互作用对理解其他一些胶体化学问题具有同样的重要性，如憎液胶体的凝胶化和触变现象；悬浮体的力学和流变现象等。涉及这些现象的一些实验，在本节和下节将给出简要说明。

一些胶体具有凝胶化的流变特性。凝胶化是指整个胶体体系转化为均相胶质的一种固化

作用，它不同于絮凝。絮凝是体系在宏观上分离为两个相，凝胶却是体系保持为均相，一个最明显的例子就是明胶的溶胶在冷却时的固化。亲液体系的凝胶现象很常见，但是也有一些憎液体系的溶胶有凝胶现象，这时要加入电解质，电解质的浓度也是遵循 Schulze-Hardy 规则，我们可以把凝胶化看做是絮凝的一种特殊形式，或者更正确地说，是聚结的一个中间阶段（见表 1-3）。

表 1-3 使溶胶凝胶化的电解质浓度

mmol/L

电解质	CeO ₂ 正电溶胶	电解质	SiO ₂ 负电溶胶
NaBr	5	NaCl	100
NaClO ₃	5	1/2Na ₂ SO ₄	100
NaCl	3.5	BaCl	15
Na ₂ SO ₄	0.15		
Na ₂ HPO ₄	0.16		

这些亲水的凝胶常常表现出触变性，体系具有弱剪切应力的固体；在快速搅拌时成为低黏度的液体，一旦搅拌停止，黏度迅速增加，静止一段时间后再次转化为刚性的糊状物或冻胶。由表 1-4 可以清楚看出，触变凝胶是稳定和絮凝的中间阶段，表 1-4 表明了 Al₂O₃ 溶胶絮凝和形成触变凝胶所需的电解质浓度。

表 1-4 使 Al₂O₃ 溶胶成为触变凝胶和絮凝的电解质浓度

mmol/L

电解质	最佳触变凝胶	絮凝
KCl	330	400
Na ₂ SO ₄	3.5	5
K ₃ Fe(CN) ₆	1.5	2.5
K ₄ Fe(CN) ₆	1.0	2.5

圆盘型、棒型颗粒的溶胶最容易获得触变性，如黏土胶体、氧化铁、五氧化二钒胶体等。

由此我们可以认为，凝胶中的胶体颗粒相互之间有数点相连，具有松散的网络结构，其中分散介质被封闭于网络之中而不能移动。事实上，这个松散的结构所以没有坍塌必定是由于颗粒的其他部分具有排斥力，这个排斥力显然与防止稳定的溶胶絮结的排斥力是相同的。

凝胶的结构图示是认为颗粒之间由长程力固定成较为正规的结构，颗粒之间没有完全接触，大量的分散介质饱含于其中，这是长程力作用的结果。这个图示可以很好地说明细长颗粒构成的浓分散体系所形成的凝胶，如浓蒙脱土悬浮液、烟草的花叶病毒等。但是对稀的体系，颗粒相互作用的距离很远时，却不太理想。稀的体系可能是颗粒局部取向，长程力固定形成结果，以这种方式形成的结构不能扩展到整个体系，大部分分散介质包含在结构中，这可能更合理地说明相对较弱的触变凝胶。

在一些实例中观察到一些类似于絮凝的现象，颗粒的 Brownian 运动还是保持了运动中一定的自由度，从外表看来体系完全是均相的，但是在显微镜或超显微镜下发现存在着高浓度的区，颗粒是小圆盘型或细长的棒型，彼此呈平行取向。这个细长棒型的高浓度区叫做平行取向胶体。平行取向胶体可能结合形成分离的非均质的高浓度的相区。

具有这个特征的最明显的例子是烟草的花叶病毒溶胶，经沉降这个溶胶能分离为两层，上层稀溶胶具有双折射特征，下层经 X 射线研究表明是线型蛋白质分子（直径约为 15nm，长度约 150nm）排列成的二维密排六方的平行的棒型。颗粒之间的距离为 0~30nm，这取决于蛋白质分子在下层的浓度。这个距离也与体系中的电解质浓度有关，增加电解质的浓度，距离则减小。

类脂体体系和烟草的花叶病毒溶胶类似，其颗粒大小、电解质的影响都相似，它在肥皂溶液中形成层状胶束。氧化铁溶胶或钨酸溶胶（其颗粒是盘型的）也有类似的现象，圆盘平行取向，层间距为 800nm。

显然，在所有这些实例中，颗粒或蛋白质分子周围双电层的相互作用都起着重要作用，颗粒的平行取向是由排斥力所致。

第五节 悬 浮 液

在许多胶体化学教科书中，对悬浮体的性质不太重视，但是悬浮体的颗粒之间双电层的相互作用，对悬浮体的影响及性质却起着重要的作用。从本质上说，溶胶和悬浮体没有什么差别，主要的区别在于分散相颗粒的大小。悬浮液的颗粒在几小时内沉降；而胶态溶液中的颗粒却可以悬浮数天。简单地说，悬浮液和溶胶颗粒大小的分界线大约在 1μ ，由于区别仅仅在于颗粒的尺度而不是性质，可以预计悬浮液和溶胶有许多类同的现象。

就稳定性而言，悬浮液和溶胶的稳定和絮凝没有很显著的差别，只是稳定的悬浮颗粒其沉降时间也是短的，然而进一步的考察却发现稳定的悬浮体与絮凝的体系是有区别的，浓悬浮液与它所形成的沉积体在力学性质上是不同的。

高浓度的稳定悬浮液，如细石英粉末悬浮于水，表现出胀流性质。在弱剪切应力时，像流体容易流动；在剪切应力增加时，体系变硬难以变形。一旦解除应力体系能迅速恢复它的流体性质。其他一些稳定的高浓度的悬浮液，如淀粉水溶液、氧化铝的甲醇溶液等也有同样的性质。

另一方面，絮凝体系（可能是由于加入了电解质，或者是不适当的加入了分散介质，像用苯分散石英）表现出显著的塑性流体。对弱应力有相对较强的阻力，而在较大的应力下又可以流动。显然，这种在压力下悬浮液所表现出的凝固—松散现象，是由于双电层之间的强排斥作用，防止了颗粒之间的被压缩，使它们之间又容易滑动。系统容易流动是由于应力较弱，液体容易通过颗粒之间的毛细通道，而当体系变形速度太快，毛细通道变窄，液体的流动受阻，使其变形也受阻，因此体系多多少少有点像固体。

事实上，双电层像是一个薄的润滑膜，例如，铁粉和一个非极性的液体混合形成一个干的、硬的、塑性软膏，痕量的油酸就能使其形成强膨胀液体。

悬浮液的膨胀性和塑性有相关性，沉降体的密度就与这两个性质有关。体系越稳定，颗

粒沉降体的体积就越少。不稳定的悬浮液颗粒形成不规则、松散的结构，防止了颗粒的进一步黏附。稳定的悬浮液，颗粒是单一沉降形成密实的沉降体，由于短距离的排斥作用，它们很容易滑动。铁粉形成的塑性软膏被油酸转化为强膨胀流体就是一个双电层形成润滑膜的例证。我们发现，来自于稳定悬浮液的沉降体沉积在容器的底部，而不稳定的悬浮液的絮凝体却很容易被摇动容器而再分散。

这些性质在胶体工业应用中起着重要作用，特别是对黏土悬浮液。陶瓷工业焙干各种器皿就是一个实例。典型的方法是黏土材料和适量的液体混合形成塑性的、具有一定机械强度又容易变形的软膏状，通过压模给出一定的形状。常用的陶瓷材料包括相当量的黏土，假如还需要其他材料，也要有黏土作为黏合剂，高塑性的黏土是极其细小的片状颗粒。在适当的条件下，这些颗粒形成刚性网状结构，类似与上节所讨论的凝胶结构。它们的塑性随着加入的 OH^- 而减小；带负电荷的黏土颗粒其稳定性的增加，表明颗粒之间有一定程度的絮凝和聚结，导致了它的变形性和连接特性。

悬浮液的另一个应用是通过电泳在基片上沉积导电层，形成一个薄辐射层或者形成薄的陶瓷绝缘层，用于电子管的制造。还有在橡胶或树脂上的电沉积层。

农业中，植物的生长需要土壤具有开放的结构，以保证水和空气的流通，如果土壤胶体保持絮凝态，将具有松散结构，一定量的盐，特别是二价 Ca^{2+} 离子具有这样的作用。

第六节 乳状液

在前面的讨论中，分散的颗粒是晶态或无定形的。分散相如果是液体，就是乳状液。乳状液和悬浮液的稳定机理是有所不同的。我们已经看到，不溶或微溶的物质，在适当的液体中，能够形成溶胶，可能是自发的或者加入一点特殊的电解质。在这样的条件下，不可能得到稳定的乳状液（除汞溶胶之外，这涉及特殊的一种金属的性质）。制备乳状液需要加入乳化剂。许多有机电解质，其性质我们称为表面活性剂的一类物质，如脂肪酸的盐类等就是乳化剂。一些固体粉末也有类似的作用。

乳状液的这些特性和乳化剂的影响，已经根据双电层在两个液相界面的特殊性质进行了研究，后面我们将在讨论双电层理论时，再加以论述。

乳状液在加入电解质后的稳定性，与固体颗粒形成的溶胶或悬浮液类似。因此乳状液的稳定性可以与通常的憎液胶体比较。在大多数情况下，本书后面所给出的结果都可以应用于乳状液。

第七节 van der Waals-London 吸引力

由前面几节所讨论的各种现象，我们可以看出，双电层之间的相互作用并不是颗粒之间唯一的作用力。许多现象表明，颗粒之间存在长程吸引力。溶胶颗粒在迅速聚结的过程中，吸引力在任何距离时都是存在的。

London (1932) 对非极性的 van der Waals 力，在量子力学平台上给出解释。作用于分子之间的弱吸引力是气体偏离理想气体的原因。London 是在理论的一级近似水平基础上考