

#13
264321

膠 態 化 學

H. R. K r u y t 原著
H. S. van Klooster 英譯
吳 魯 強 重 譯

商 務 印 書 館 發 行

074067

膠 態 化 學

H. R. K r u y t 原著

H. S. van Klooster 英譯

吳 魯 強 重 譯

商 務 印 書 館 發 行

序

吾國工藝發明最早，獨惜數千年來缺乏專精之研究與高深之著述，故步自封；又以士大夫高談闊論，鄙視工藝，學而優則仕，習俗趨之，遂致吾國科學日益落伍。自海禁洞開，頗崇西學，但負笈海外者，仍多偏於文法等科。邇年以來，風氣一變，乃有致力於自然科學之研究，且頗負國際盛譽，國內學子亦多志於科學。惟專門譯述甚少，吳魯強博士，有鑑於斯，特於教學之餘，精譯 H. R. Kruyt 著之膠態化學一書。查 Kruyt 氏乃近代膠態化學界之權威，是書爲其精心傑構，內容廣徵博引，演釋詳晰，學者手此一冊，即可盡窺膠態化學之全豹。且吳君譯筆暢達，行文雅緻，尤使本書倍覺精采。惜書成而吳君病逝，同學伍君仲達，特爲繕校，辱承博士封翁在民世丈雅命，徵序於予，予於觸媒化學，雖略窺門徑，然於膠態化學則甚少研究。但吳君與予原屬世好，民三共硯於廣州高師附中，嗣予負笈德國研究化學，吳君則由清華資送赴美入麻省理工大學，亦研化學，歸國後復共事於國立中山大學理工學院。吳君天資聰穎，富改革性，在中大時，對於理工學院教材與學制等，應與應革，莫不悉力以赴，頗同志向，又擅辭令，致知格物，同事同學，靡不翕服。竟以積勞不起，天喪斯人，實爲吾國化學界之巨大損失。其遺著除本書外，尙有中英文著述甚多，散見於中外著名雜誌，其以英文發表者十篇，俱爲化學界罕有之傑作，尤以關於我國古代鍊丹術之研究，最得歐美學者推崇，此等著作，概由美國麻省理工大學教授 T. Z. Davis 博士負責彙集出版。至中文著述：無機化學、香品化學、味物化學、有機藥物化學、有機染料化學、工業上燃燒之計算及化學簡史等書，現正整理中，不日即可付梓。以科學落後之我國，得此專門著述，其加惠士林，良非淺鮮，有補於我國科學之復興，可斷言也。不揣謏陋，謹抒數語，聊表誌念耳。

姚萬年謹誌 二十八年十月十日

凡 例

1. 本書係依 Rensselaer Polytechnic Institute (Troy, N. Y.) 物理化學教授 H. S. van Klooster 氏之英譯本第二次修正版重譯的。

2. 本書內所有化學名詞，俱依教育部公佈之『化學命名原則』翻譯。其中三數通俗譯名，經已慣用者，亦有採用，salicylic acid 譯為水楊酸，其一例也。

3. 物理學方面之名詞，多依教育部公布之『物理學名詞』逐譯。

4. 未經教育部公布之名詞，概自行釐定之。如：

sol 譯『涑』，讀如『東』，(諧聲)從水(會意)。

suspension 譯『杪』，讀如『抄』，(諧聲)。

suspensoids 譯『杪涑』。

emulsion 譯『模』，讀如『莫』，(諧聲)。

gel 譯『涑』，讀如『東』，(會意)。

5. 本書所有名詞，俱於初見時，附註英名，以供參考。

6. 本書為易於閱讀起見，句讀間或與原文稍有出入，惟力求不失原意為旨。

目 錄

第一編 概 論

第一章 膠態系緒論	1
§ 1.01 膠態系——散佈	1
§ 1.02 電性質	5
§ 1.03 膠體之兩型	6
§ 1.04 膠態化學之一般問題	7
第二章 邊界現象	9
§ 2.01 液~氣邊界	9
表面張力測定法	
§ 2.02 混合物、邊層之理論的探討、邊層之實際研究	12
Gibbs 氏理論的探討 Froundlich 氏表面張力溫度關係公式	
§ 2.03 液~液邊界	18
§ 2.04 固~氣邊界	20
§ 2.05 液~固邊界	23
§ 2.06 電解質之吸撮	29
§ 2.07 Langmiur-Harkins 兩氏學說	31
第三章 毛管電現象	39
§ 3.01 毛管電極	39
§ 3.02 毛管電現象	40
§ 3.03 電內滲作用	41
§ 3.04 流動電位	43
§ 3.05 電透作用	45
§ 3.06 移動電位(Dorn 氏效應)	47
§ 3.07 電荷與電位	48

第二編 粉 凍

第四章 粉凍之穩度	51
-----------------	----

§ 4.01	電荷與穩度	51
§ 4.02	被俘落凍所牽降之電解質	57
§ 4.03	俘落值與凍之濃度	59
§ 4.04	俘落之熱效應及體積變	60
§ 4.05	總括	61
第五章	電荷與穩度	63
§ 5.01	電內滲與電荷	63
§ 5.02	電透與電荷	64
§ 5.03	流動電位與電荷	65
§ 5.04	邊界電位之測定	65
§ 5.05	前數節內容在膠態化學上之意義	66
§ 5.06	總結	68
§ 5.07	不規則之秒類	69
§ 5.08	凍與凍間之相互影響	70
	(a) 相互俘落 (b) 雜擾作用 (c) U-值 (d) 敏化作用 (e) 關於不規則系之符號念	
第六章	雙層之體構	75
§ 6.01	雙層	75
§ 6.02	雙層之構成物	80
§ 6.03	氧化錫凍	81
§ 6.04	與氧化錫凍同類事件舉例	83
§ 6.05	前項思想之擴展施用	85
§ 6.06	劈推作用	86
§ 6.07	雙層之電價	87
第七章	俘落作用之動程	91
§ 7.01	von Smoluchowski 氏俘落說	91
§ 7.02	急性凝結之試驗	94
§ 7.03	Müller 氏俘落說	95
§ 7.04	緩性凝結之試驗	96
§ 7.05	前項意義之數種應用	97
第八章	秒凍之光學性質	101

§ 8.01	丁鐸爾現象	101
§ 8.02	秒凍之顏色	102
§ 8.03	對於 X-射線之行爲	104
§ 8.04	超度顯微鏡研究	105
§ 8.05	粒子體量之測定	109
§ 8.06	雙折射性凍	111
第九章	運動說觀點中之秒凍性質	115
§ 9.01	布郎氏活動	115
§ 9.02	擴散	117
§ 9.03	滲透	120
§ 9.04	滲透分析	121
§ 9.05	極度過滲	123
第十章	秒凍之形成	127
§ 10.01	普通分類	127
§ 10.02	凝結法	127
	(a) 還原法 (b) 氧化法 (c) 水解法 (d) 其他分解法 (e) 可溶度之低減法	
§ 10.03	散佈法	131
	(a) 機械的細分法 (b) 洗除法 (c) 劈推法 (d) 電細分法	
第十一章	秒凍理論演進之史略	133
§ 11.01	導言	133
§ 11.02	十九世紀期	133
§ 11.03	二十世紀初之十年	135
§ 11.04	最近之演進	136

第三編 糝 凍

第十二章	糝凍之通性	139
§ 12.01	導言	139
§ 12.02	黏滯性	141
§ 12.03	電滯效應	142
§ 12.04	電透現象	144
§ 12.05	糝粒之體量	145

第十三章 棋凍之穩度	148
§ 13.01 通性	148
§ 13.02 穩定之兩因素	149
§ 13.03 鹽析作用	151
§ 13.04 以單寧酸去水之作用	153
§ 13.05 總結	156
§ 13.06 稍併	156
第十四章 蛋白凍類	159
§ 14.01 真溶液中之氨基酸類	159
§ 14.02 蛋白凍之膠性	161
§ 14.03 酪質型之凍類	166
§ 14.04 結論	167
§ 14.05 動物膠凍之特性	168
第十五章 滲透現象	170
§ 15.01 膠體滲透現象	170
§ 15.02 Donnan 氏學說	170
§ 15.03 Donnan 氏學說應用於膠體	173
§ 15.04 滲透壓之測定	174
§ 15.05 膜片電位	175
§ 15.06 非正常滲透	175
第十六章 凍類	178
§ 16.01 凍化	178
§ 16.02 觸變作用	183
§ 16.03 凍之分類	184
§ 16.04 石英凍	184
§ 16.05 動物膠凍	189
§ 16.06 澎漲	189
§ 16.07 枯萎	193
§ 16.08 凍類之光學性質	194

第四編 特種問題

目 錄

第十七章 特種凍類	197
§ 17.01 介乎杪組與棋組之間者	197
§ 17.02 肥皂類	201
§ 17.03 模液類	203
§ 17.04 以數種電解質完成俘落	207
§ 17.05 光學膠態化學	209

第一編

概論

第一章 膠態系緒論

(Preliminary Consideration of Colloidal Systems)

§ 1.01 膠態系——散佈 (dispersion)

自 1880—1890 年以還，經諸學者努力於研究溶液理論之結果，使吾人現在對於葡萄糖及氯化鉍等稀溶液，能有清晰的認識。一方面 van't Hoff, Raoult 等諸人致力於研究滲透現象，即滲透壓，凝固點降低，沸點提高等。使吾人可以求得溶物之分子量。而在另一方面，Hittorf, Kohlrausch, Arrhenius 及 Wi Ostwald 等氏之研究，與晚近 Debye, Hückel 兩氏所倡之學說，闡發溶液中游子之形成。若非假設溶物解裂以成分子或游子，則不能領會上述諸家所演成關於溶液之觀念。測定前述諸數量，即可計得化學分子量，足供辨別任何溶物在任一溶媒中聚合 (association) 或解裂 (dissociation) 等情狀。

吾人可以說葡萄糖『分子地散佈』(molecularly dispersed) 於溶媒中，至若氯化鉍，則局部『游子地散佈』(ionically dispersed)，其未解裂之分子，仍分子地散佈於溶媒。

溶物之分子或游子，究以單純分子或游子而存於溶液中，抑與某數溶媒分子結合〔水化 (hydration) 或溶媒化 (solvation)〕，議論紛紜，莫衷一是。有溶媒化可能之象徵，雖甚衆多，然迄今尙無定論。

當葡萄糖或氯化鉍置水中，搗攪俄頃，其溶液立即形成，乃一顯著事實。分子散佈狀態，自動產生；故「水+乾物」系 (system) 所含之自由能 (free energy)，大於其生成之分子散佈系所含者。

如將所謂膠溶液 (colloidal solutions) 與上述兩溶液比較，可作觀察



將三硫化砷置於三硫化砷溶液中，即見溶液呈黃色，且含類似割一均 (homogeneous) 之三硫化砷粒子 (詳見下文)。但若置固體三硫化砷於水中，能散小時，亦絕不溶解。是即顯示「固體三硫化砷+水」系所含自由能，大於割一均系所含者。

前文之敘述，亦可應用於如石花粉 (agar-agar) 等物體。石花粉雖溫至 50° ，亦不自動溶解於水。但若熱至 90° 時，即成類似割一組織，雖再冷至 40° ，其穩度 (stability) 亦無大變動。〔溫度再低，則成凍 (gel)，此種作用，詳見下文，此處暫不論及。〕

上列兩系，皆不能直接形成而須繞道獲得。有足異者，膠態系無滲透現象表現。即使有滲透壓，凝固點降低，及沸點提高等，亦幾等於零；是以不能斷定此等數量，果有意義否。

如將三硫化砷及石花粉等膠溶液，與葡萄糖及氯化鎂等真溶液 (true solution) 相比較，即須假設前項膠溶液所溶之粒子，較粗於後項所含者甚多，而後項所含有如前所述，乃單分子散佈，已認為必然之事實。為斷定此種假設能否證實起見，以下數段，將繼續比較討論之。

溶物於真溶液中，必能與適當試藥起複分解反應，而全部或局部沉澱。例如，置苯肼 (phenylhydrazine) 於葡萄糖溶液，則該溶物成葡萄糖苯腙 (glucose phenylhydrazone) 而沉澱。加硫酸鎂溶液於氯化鎂溶液時，硫酸鎂沉澱以出。由準量學 (stoichiometry) 之啓示，此等反應中，反應物之量數，互成單前之比。

加硫酸鎂於三硫化砷膠溶液中，僅需微量——約每升一毫模 (millimole)——即足將該硫化砷沉澱。至於含極微量石花粉之膠溶液，則每升約需一模 (mole) 硫酸鎂然後可。在此二例中，反應物數量，絕無何等準量學關係 (stoichiometrical relation)。故此種現象，殊異於前段論及之溶液，其分子散佈的溶物，可因置換作用 (metathesis)，而從溶液中析出。

故若假設膠溶液所含溶物，非分子散佈的，而為較粗的集團，即所加硫酸鎂，僅能與膠粒 (colloidal particles) 外邊分子起反應，自屬意中事。所加硫酸鎂既係分子散佈 (或游子散佈)，其各個分子 (或游子)，皆能反應，而膠粒乃分子集團，僅有一部分能起反應，故兩者間，無簡單之準量學關係存在也。

據前文數種情況，即膠溶液 (1) 不能簡單地由溶物及溶媒參雜而成，(2) 無滲透現象，即無滲透壓，無凝固點降低，及無沸點提高等，(3) 形成沉澱時，溶物與沉澱劑間，無簡單之準量學關係；茲三者，已足以佐證上述假設，以為膠溶液之異於真溶液者，乃因其溶物分裂程度較粗之故。然在化學史上，確認此事，乃受多年延擱，良以通常顯微鏡不能窺見膠溶液中之

「不割一性」(heterogeneity), 及以最細緻濾紙, 亦不能截留渣滓的痕跡故也。

於顯微鏡下觀察膠溶液, 狀似割一; 但若以肉眼與光線成直角方向觀之, 則呈混濁狀。此等溶液被觀察方向, 若與光線方向相同, 則完全清澈; 窺視顯微鏡時, 視線趨向光線來源, 故浮懸膠體呈透明狀。是以膠體能將光線向旁散射, 而真溶液, 則類多不能。光線注射於膠溶液時, 一部被反射, 一部透過, 遂呈混濁。

膠溶液及星霧所成的散射光線現象, 謂之「丁鐸爾效應」(Tyndall-effect)。詳見 § 8.1。超度顯微鏡(ultramicroscope)之運用, 即基於此種現象。係利用顯微鏡以觀察「丁鐸爾效應」之光學儀器也。經驗指出「丁鐸爾光」(Tyndall light) 之成因, 為光線在散佈於液體粒子表面上的散射。在超度顯微鏡下, 每一粒子所散射之光線, 可以個別觀察, 故能鑑定個別粒子之存在。超度顯微鏡證實上文演論所得關於真溶液與膠溶液的區別。超度顯微鏡及此等光學現象, 留待第八章討論。

關於上文曾提及膠體透過濾紙一事, 可作如下之觀察。是即真溶液與膠溶液之區分, 有一特徵: 真溶液中溶物, 類多能透過皮紙, 膠粒則不能。

此現象乃 Graham 氏早已於 1861 年察覺。氏並謂溶物於真溶液中, 易於擴散, 而於膠溶液, 幾完全缺乏此種性質。將於下文 (§ 9.02) 見及溶物於膠溶液中, 其擴散率極小, 密切關係於其在溶媒中之散佈度, 遠不及於真溶液時散佈之細緻。

利用超度顯微鏡之研究, 吾人可因溶物解裂情狀而將溶物分為三組:

- (1) 粒子能以顯微鏡窺見者, 謂之「微子」(microns);
- (2) 惟用超度顯微鏡方能窺見者, 謂之「極微子」(ultramicros or submicros); 及
- (3) 雖超度顯微鏡亦不能窺見者, 謂之「過微子」(amicrons)。

三組間無截然的界限, 蓋一粒子能否被窺見, 非盡決於其大小。概言之, 顯微鏡所能窺見之最小粒子的直徑, 約為 0.2μ 。* 在超度顯微鏡所能窺見者, 則為 $10m\mu$ 。

所有此種粒子, 皆顯劇烈的活動狀態, 此等活動, 謂之「布郎氏活動」

*註: $1mm = 1000\mu$ (讀作 *mow*);

$1\mu = 1000m\mu$ (讀作 *ni-ti-mow*), $1m\mu = 10\text{ÅU}$ (Ångström 單位)

(Brownian movement), 參閱 § 9.01, 與分子動能有密切關係。

總上以觀, 謂溶物於真溶液中, 解裂而成各個分子; 膠溶液中, 則以較大的粒子, 即聚合的分子, 而存在。

膠溶液通常名爲「凍」(sol)。「凍」(gel) 之名稱, 則專用於凍糕似的塊固, 例如動物膠 (gelatin) 溶液, 完全凝固而并不見溶物析出時所形成者。此作用謂之「凝凍」(gelatinization)。凡「散佈物」(dispersed substance) 經沉澱手續, 以致「散佈相」(dispersed phase), 由「散佈媒」(dispersed medium or dispersing phase) 分離以出之作用, 謂之「浮落」(flocculation)。有等著作, 以「凍」名膠溶液所生之沉澱, 吾人未敢苟同。

在形態結構上, 真溶液與膠溶液之差異, 在其散佈度 (degree of dispersion)。設將乳香 (mastic) 溶於酒精, 得真溶液。如以此液少許, 注之於水, 乃得膠態乳香水溶液, 蓋丁鐸爾效應立即顯現也。此例中, 水爲「散佈媒」而乳香乃「散佈物」。是爲美國習用術語。茲將中、美、英、法四國之名詞對照表列下:

中	散佈物	散佈媒
美	dispersed phase	dispersion medium (或 dispersing phase)
英	internal phase	external phase
法	micelles 或 granules*	milieu exterieur (Liquid intermicellaire)

上文吾人默認散佈媒爲液體。實則仍可由別法構成散佈。Wo Ostwald 氏曾依物質三種體態相互作用而推演得下列九系:

- | | | |
|--------|--------|--------|
| 1. G+G | 4. L+G | 7. S+G |
| 2. G+L | 5. L+L | 8. S+L |
| 3. G+S | 6. L+S | 9. S+S |

S 代表固態 (solidus), L, 液態 (liquidus), 而 G 則代表氣態 (gaseous state)。每系首字表「散佈媒」, 次者爲「散佈物」。

系 1 爲兩種氣體之混和。惟氣體混合乃自由的分子之散佈, 故 G+G 在膠態化學範圍以外。

系 2 之代表如已知之霧: 液體滴散於一氣體, 如空氣者是。

*註: 法文 micelles 及 granules 二字之差義, 詳見後文 (§6.4 末段)。又 micell(e) 一字亦常見用於英文。

系 3 爲煙：固體粒子散佈於空氣以成。

系 4 爲泡：個別的氣泡包於連貫之液體薄膜成之。

系 5 爲模：乃一液體散佈於他液體的。

系 6 爲紗：三硫化砷在水中散佈以成之紗，其一例也。

系 7 比較罕見，某類礦物中含細級氣圍者是。

系 8 爲凍：液體包於固體壁上者。

系 9 之例，如『金玻璃』(gold glass 或 ruby glass)是；乃形成於細微金粒散佈於固塊玻璃中者也。

若認所有前列各種散佈系，具有多少連帶關係，在形式上，雖爲適當，然據膠態化學演進之啓示，知此九系中，除數系互有密切關係外，其餘僅具遼遠之聯繫耳。膠態化學演進之主要方向，在代表「膠態凍」(colloidal sols)之系 5 與 6 至系 8，常係由 5 及 6 所形成。但如謂能將關於此三者之知識，完全不易的施應於系 2 及 3，即霧及煙，而適用，則屬謬誤。故本書此後所討論者，範圍較爲窄狹。撰述「散佈凍化學」(dispersoid chemistry)者，若致力於一切散佈系普遍性質之討論，將必流於腐淺，因各系之特性，有深切差異也。

雖然，吾人可作一普遍敘語曰：各散佈系之性質，各不相同，乃屬可能，且一系之特性，非關連於任何特種性質。泛言之，任何物質皆可使成膠態，故 Gallam 氏將物質別爲「膠態的」(colloidal)及「非膠態的」(non-colloidal)乃屬錯誤。〔按氏本人稱後者爲「結晶的」(crystalloidal)。〕膠態體(colloidal)非某類物質之特性，而係一種可能之體態，可與固、液、氣等三體態并論。

且也，「結晶體」(crystallinity)與「膠態體」，並無顯著之對峙關係。由 Debye 與 Scherrer 兩氏 X-射線之研究(參看 § 8.3)，知大多數膠態系中之散佈粒，乃微小之晶體(crystals)。

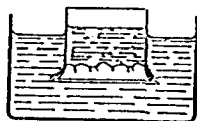
§ 1.02 電性質 (electrical properties)

膠粒對於其環境而言，常是荷電的，是爲其最重要性質之一。通電流於三硫化砷膠溶液中，少頃而散佈物已積聚於陽極。設認該液中並無他種變易，僅三硫化砷移置而已，則得謂該硫化物乃整個的遷徙；至若該液如係氯化銅溶液時，則其氫游子移趨陽極，而銅游子則趨陰極。(參考 §6.7)。

再者，膠粒移動方向與電流之關係，乃該粒子特有性質。 As_2S_3 粒趨陽極，故似荷陰電； Fe_2O_3 粒趨陰極，故必荷陽電。

三氧化鐵凍，可由三氧化鐵溶液受高溫使其水解而得。法傾數滴三氧化鐵於沸水，水解作用發生，紅色三氧化鐵凍遂以形成。設置此溶液於滲析器(dialyzer, 以皮紙為底之儀器，如圖 101)，所生之鹽酸，透過皮紙以入於外界之水（此處之水，可以陸續取去，易以清水），而三氧化鐵之純膠溶液留存皿中。

凍之電性(electrical properties)與所參加之電解質(electrolytes)，有密切關係。將於下文數章見之。許多膠溶液，對於參以微量電解質，即生極靈之敏感(extremely sensitive)，此乃稔悉之事實也。Linder 與 Picton 兩氏對於此種關係，有詳盡之研究。其詳細討論，將見於第四、五兩章。今且將兩氏成績，總括言之，曰：凡荷陰電之膠體，其所需以沉澱電解質之數量，大抵取決於該電解質陰向游子之化合價(valence)，而其陽向游子化合價，則屬次要耳。對於荷陽電之凍，則電解質之沉澱力(precipitate power)，將取決於其陽向游子。



第 101 圖

要言之，單價游子具微薄的「浮落力」(flocculating power)，雙價者較強甚多，三價的更大，餘類推焉。在該指定 As_2S_3 凍實驗上，其凝聚點(coagulating point)或限度值(limiting value)，即在兩小時內，將該凍完全沉澱時，所需電解質濃度。在 KCl 為每升含 56 毫模，在 $BaCl_2$ 為每升 0.68 毫模，而在 $AlCl_3$ 則每升僅 0.091 毫模耳。故此數種電解質浮落力之比為 1:82:616。其互相倒置的關係，前於述及荷陽電之 Fe_2O_3 凍時經已表出。沉澱所需 KCl （單價陽向游子）為 60 毫模，而所需之 K_2SO_4 （雙價陽向游子）則僅 0.6 毫模而已。

§ 1.03 膠體之兩型(two types of colloids)

前文顯示膠態系具三種普通特徵：

(1) 通常非光學空徹(optically void)的，惟顯丁鐸爾效應耳；

(2) 施以滲析，則似含不能透過皮紙之粒子；及

(3) 受不同之電位(difference in electric potential)影響而遷徙。

所有膠體，雖皆備具此種共同性質，然仍可大別分為兩類：(a) 秒凍

(suspensoids) 及 (b) 模凍 (emulsoids)。或名惡液膠體 (lyophobic colloids) 及愛液膠體 (lyophilic colloids)。關於此兩種命名法適宜性之意見，詳 § 12.1。

兩類膠體之差異如次：

(a) 秒凍或惡液膠體 金屬凍、烱類凍、及無機鹽凍屬之，其物理性質，大都僅微些差異於其散佈媒者。例如金凍及三硫化砷凍，其黏滯性與水無甚差異。

在模凍或愛液膠體，蛋白凍及高級醣凍屬之，其所形成之散佈系中，散佈媒性質，因受散佈膠粒影響而起巨大之變更。高黏滯性之牛膠溶液 (glue solution)，即其一近似之例。

(b) 兩者對於電解質之作用，有重要區別。秒凍受甚稀薄之電解質作用，即生浮落。而模凍之洗滌，則必需巨量電解質；所謂蛋白液(模)之「鹽析」(salting out)，必需較濃的電解質，其例也（重金屬鹽除外）。於洗滌方面言之，兩者更有重要之劃分。加水於已浮落之模凍，能使其回復膠態散佈，秒凍則不然。秒凍之浮落，乃不可逆的 (irreversible)，而模凍之浮落，則為可逆的 (reversible)，已視為必然之事。

(c) 兩類在超度顯微鏡下之影像，常有不同。秒凍大都能生易於辨認之超度顯微鏡影像，此乃活潑布郎氏活動中輝耀粒子所組成。但模凍則往往僅顯現漫射光錐 (diffuse light cone)。

(d) 兩者之電性，亦頗有差別。通常秒凍電荷之為陰性抑陽性，乃為固定的，惟經十分特殊措施（以後詳論）後，方能改換。至若模凍猶以蛋白凍為然，則大都能隨時變其電荷，在酸性介質 (acid medium) 中為荷陽電，在鹼性介質 (alkaline medium) 中，則荷陰電。

依 (d) 項，則秒凍與其散佈媒，似無相互關係，故後者原有性質，幾無改變。至於模凍（名之為愛液，誠宜。）中，散佈物與散佈媒間，交互作用。此足以解釋兩類凍的性狀之顯然相反。此等相反之特徵，非絕對的（實相對的，蓋此類物質，從無絕對者！），但為方便起見，前述之系統的區別可用也。

§ 1.04 膠態化學之一般問題

上文數節啓示，膠態系中之溶物，雖非正常的溶解，然亦以細緻分裂

的情況存在。惟如是之組織果何以能維持其原狀？吾人所知者，每粒子與散佈媒之交界，具「交界能」(interfacial energy)，而此交界能往往使粒子趨向互相結合之途，以減少「交界面積」(interfacial area)。粒子此種互相聯合以成較大集團之趨勢，乃普遍之事實；小點滴趨於聯合，以成大點滴，小晶體趨於聯合而成較大者；其例也。

膠溶液內粒子既在布郎氏活動中，常常處於互相抨擊狀態之下。遽思之，誠不解為何前述之「邊界張力」(boundary tension)，不使粒子於每次抨撞時，即互相黏着，而將膠態組織毀除。同為可驚異者，此種希冀，至少在秒凍方面，因參以少量電解質而達到；即當電解質參加時，散佈粒子聯合，俘落作用顯現，而該散佈系當即毀除。

故現在之討論目標為：

- (1) 解釋膠溶液之比較大的穩度，及
- (2) 指出電解質之為何及如何能毀除此種穩度。

茲首將邊界之實況，於第二章敘述之。

其次，由於電解質作用之重要，及大多數凍類為荷電之之事實，遂得假設電之特殊的影響，對於此處所論諸現象，必有重要關係。故必須將膠粒與散佈媒交界處之電的情況，細加檢討，以圖上述兩問題之解決。此交界電性(interfacial electricity)將於第三章處理之。

第四章乃根據前兩章所建立之事實，演述以釋解穩定說(a theory of stability)。此學說現僅適用於秒凍。

第二章 邊界現象

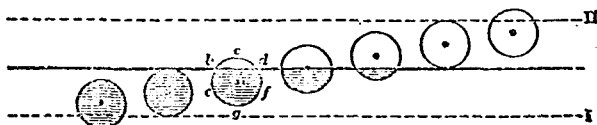
(Boundary Phenomena)

§ 2.01 液~氣邊界 (the liquid-vapor boundary)

最稔識之邊界現象，為存在於與其飽和蒸氣或空氣接觸之液體表面者。吾人皆熟悉盛於毛管 (capillary tubes) 內之液體之凹凸彎月面 (meniscus) 及其升降。

遠在 1806 年時，Laphace 氏依據液體與氣體截然分界於一平面之觀點，衍成解釋此現象之學說。其後 van der Waals 氏將 Laphace 氏學說修改，其所依據者，乃以液體至氣體之過渡，為繼續 (逐漸) 的，而非不繼續的。

在邊界一帶的分子，其情形有如圖 201 所示。其基本觀念，為分子間



第 201 圖

互相吸引，但在某種距離以外，其吸引遂可忽略；故得假設每分子為一吸引範圍所包。設一分子在他分子之吸引範圍內，則該分子間發生顯著之相互吸引。第 201 圖繪有數個分子及其四周之吸引範圍。設圖下半為液體，而上半為氣體，則液中分子往往處於一種平衡情況，在其吸引範圍內，上半分子數與其下半者相等。如是之分子，其所受各方之吸引力，可謂相等。漸近邊界處，即遇如 a 之粒子，其吸引範圍下半為液分子所充滿，而上半則僅局部的充填。蒸氣密度 (density) 既小於液體的，則圓分 bed 所含分子，少於同大小之圓分 efg 所含。故將 a 向上吸取之力，小於向下的。如是分子，受制於趨向液體之單方吸引。凡分子 (及其吸引範圍) 完全在線 I 及 II 之間者，皆屬如是。依照此種理論，則凡液體皆在所謂「內壓」 (internal pressure) 之下，有如 Laphace 氏學說所示。

顯然，實際上各種關係，非若圖中所示之假設，有一截然的界面（圖中實線）存在。線 I 及 II 間之分子，其距邊界愈近者，則其被吸向液體之力亦愈強，故必有平衡狀態成立，致使線 I 及 II 間有密度梯度（density gradient）之存在。所有俱非界面（boundary surface）而係界層（boundary layer）——非數學的面，而是具某量厚度之層，故以後吾人會「邊界面」一詞，而用「邊界層」矣。

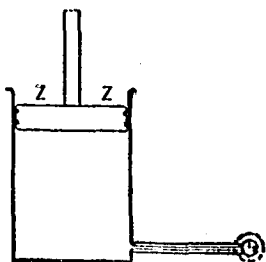
van der Waals 氏⁽¹⁾及其門徒之宏博研究，顯示此種連續的密度梯度（continuous density gradient），足以解釋所謂「表面張力」（surface tension）。據上文以知，內壓為垂直施於邊界面之力；至於表面張力，則為平行施於界面，而趨向將表面減至最低限度者。故欲增大表面時，必需消耗能量（energy），因其為背反表面張力方面之動作也。是以表面具有「表面能」（surface energy）；設表面張力之定義，為每平方厘米（square centimeter）表面面積所需以將其牢結之力；則表面能必為將該表面面積增加一平方厘米時，所需之工（在恆溫下）。

上文理論，雖僅應用於液～氣邊界之例，惟在過程中，并未介入何等特適於該種邊界之事項。設第 201 圖下半為酚液（liquid phenol），上半為水，（較正確之說法，應作：設圖表水～酚系中兩液之平衡）。完全相同之原理可以適用。故同現象存在兩液之邊界，有如 § 2.3 所討論者。

關於表面張力效應之例，吾人可言及小點滴趨於蒸凝而成較大者。置數點滴於顯微鏡之底玻片（microculture slide）小穴中，而以顯微鏡窺之，此現象立可察見。小點滴之蒸氣壓，顯較巨於大者，蓋一克（gram）小點滴之位能（potential energy）較巨於一克較大之點滴者也。如將二者蒸發，其所需能量不同；故此二種點滴不能與同一蒸氣作平衡（詳見 § 16.4）。

同理，小晶體能昇華（sublime）以成較大者，依此，則固體與其蒸氣接觸之邊界面，亦有表面張力存在。

表面張力作用，宛若施壓縮力於一滴子。此壓力之大小，易於計得。設有半徑為 r （第 202 圖）之滴點，位於毛管一端，管之他端與多量液體相連貫。液體體積，可因活塞 σ 之作用而改變。當管末滴子與該大量液體平衡時，將活塞位



第 202 圖

置更改，其所需之工，必等於該滴子表面作相當增大時，所需之工。換言之：

$$Pdv = \sigma dw \dots \dots \dots (2.01)$$

式中 P 爲所施之壓力， dv 爲體積之變量， σ 爲表面張力，而 dw 爲表面面積之變量。

設半徑由 r 變作 $r + dr$ ，則體積之變量爲 $4\pi r^2 \times dr$ ，而面積之變量遂爲：

$$4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2$$

即 $4\pi r^2 + 8\pi r dr + 4\pi dr^2 - 4\pi r^2$

如將 dr^2 項忽略（因係二次的），則上式成爲 $8\pi r dr$ 。

故方程(2.01)遂變爲：

$$P \times 4\pi r^2 dr = \sigma \times 8\pi r dr$$

$$P = \frac{2\sigma}{r}$$

是以因表面張力而生之壓縮，隨粒子半徑之減小而反增大。故小粒子之密度，可較巨於同物之較大者。

表面張力測定法

表面張力(σ)之測定法，約有下述四種：

(1)液體在毛管內之升高（或降低）法 設以 h 代升高（或降低）度，則 h 與 σ 之關係，可以下式表出之：

$$h = \frac{2\sigma}{d_1 R g}$$

式中 d_1 爲該液密度， R 爲毛管半徑，而 g 則爲因重力所生之加速度 (the acceleration due to gravity)。該液(面)與毛管壁所成之角度，假設爲零。(2)(12)

表面張力非永常以絕對單位 (absolute unit) 表之；另可以爲標準而作比較的。此法當然亦可用於毛管升高度之量度 (measurement)。用同一毛管，先觀察炭水在其中之升高度，然後觀測該液之升高度。如是，祇須計算比較表面張力而無須乎測度毛管之直徑也。

(2)滴量法 滴量器 (statagmeter, (3) 第 203 圖) 爲一滴管，其末磨平（所以增大滴離面積）。且研光。管之下端縮窄，以阻滯液體之流動。滴子成於平頭處，俟重力略超於表面張力時，即下墜。表面張力愈大，則所成

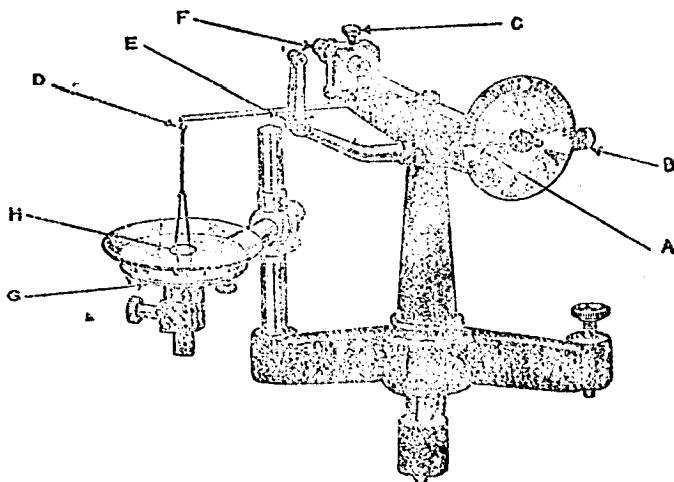
之點滴亦愈大。同一體積之各種液體，所形成滴數反比於其表面張力。先測定體積水之「滴數」(drop-number)，(4)次測同量被試液之滴數。此實驗亦可以別種手續舉行之。例如先將滴管滿盛以水，得其滴數而秤定其重量，復次如法施於被試液。依該液比重，可將其轉算而得等體積本位之結果。

(3)所謂最高泡壓法(5) 着水於管尖，吹以空氣（或他種氣體），使先成泡，繼而裂。次用原管如法施於被試液。氣泡爆裂時所需之壓力，即其表面張力之比率。

(4)由液面提除物體時，所需力之測定法 此力可以秤量之。該物體可為小片，小環(6) 或桿狀。(7) 此法特宜於比較的度量，然亦可用作絕對度量也。(7)



第 203



第 204 圖

§ 2.02 混合物、邊層之理論的探討、邊層之實際研究

茲討論物體參入液體（例如水）時，對該液表面張力之影響。暫將電解質除外，因其產生較複雜之「毛管電現象」(capillary electrical phenomena)故也（參看 § 2.6）。

吾人研究參雜物體，對於液體表面張力之影響，藉知此種影響，隨物體不同而有巨大的變易。有等物體，將表面張力降低，有等對其不生影響，有等則能將其升高。但如有影響時，則此影響必隨參雜物體在該液中之濃度俱進。

復有一種重要性質，為含多於一種成分者所共有，且久已為吾人所知；即液體內濃度與其邊界層濃度，非必相等。在邊界層中，其一成分之濃度，常高於液內的甚多，然有時則較低。

此種現象，可用人工法，將一液體表面增大（例如，使之生劇烈起泡作用）。以表明之，蓋薄層之泡，乃液體，對其體積，具較大之表面者也。Benson 女士⁽⁸⁾曾比較戊醇 (amyl alcohol) 溶液之濃度，及其生成泡之濃度，已將此事證實。

Willard Gibbs 氏⁽⁹⁾曾用熱力學原理，演出「邊界層濃度之變遷」與「溶物對於溶媒(液)表面張力之效應」之關係。其結論為：設一溶物將溶媒之表面張力降低，則邊界層中所含此物之濃度，必高於液之主部所含者。反之，設該物將張力升高，則邊界層之濃度減低。是為 Gibbs 氏律 (rule of Gibbs)。

邊界層濃度之改變，謂之「吸撮」(adsorption)。使其濃度增加者謂之「正吸撮」(positive adsorption)；使其減少者，謂之「負吸撮」(negative adsorption)。

Gibbs 氏理論的探討

Gibbs 氏律，可以下述「等溫循環過程」(isothermal cyclic process)演得之。

設一液體混合物，其表面張力為 σ ，表面面積為 ω ，而其每體積 v 之「滲透壓」(osmotic pressure)為 π 。

(1)在恆體積之下，增大其表面。所需之工為 $\sigma d\omega$ ，而其滲透壓則由

$$\pi \text{ 增至 } \pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega} \right) d\omega.$$

(2)次使表面不變而增大其體積。換言之，以溶媒將溶液稀釋，而同時將容皿之形狀改變，使溶液表面之總面積仍屬不變。所作之工，為滲透壓與體積變量之乘積：

$$-\left\{\pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_v dv\right\}d\omega$$

因稀釋之故，濃度改變，以致表面張力隨之而變，成爲：

$$\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v}\right)_\omega dv$$

(3) 復次，恢復該系原有表面，而其所作之工，即等於其表面張力與其表面變量之乘積：

$$-\left\{\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v}\right)_\omega dv\right\}d\omega$$

同時，滲透壓回復其原值 π 。

(4) 最後，恢復原有體積，所需之工爲 πdv ，而該系遂返回其原始狀態。故以上四步手續所生之能的變量，應等於零：

$$\sigma d\omega - \left\{\pi + \left(\frac{\partial \pi}{\partial \omega}\right)_v d\omega\right\}dv - \left\{\sigma + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v}\right)_\omega dv\right\}d\omega + \pi dv = 0$$

故下述之關係成立：

$$-\left(\frac{d\sigma}{dv}\right) = \left(\frac{d\pi}{d\omega}\right) \dots\dots\dots [2.02]$$

依 Gibbs 氏此方程(equation)，可衍出邊界內之過剩(正的或負的)濃度的方式。

設 n 分子溶於 v 升溶媒中。若該物體均勻分佈於全部溶液，則其在該液之濃度爲：

$$c = \frac{n}{v}$$

若 u 爲邊界層每平方厘米所含之過剩濃度，即得：

$$c = \frac{n - uw}{v} \dots\dots\dots [2.03]$$

方程[2.02]可書爲：

$$-\frac{d\sigma}{dc} \cdot \frac{dc}{dv} = \frac{d\pi}{dc} \cdot \frac{dc}{d\omega} \dots\dots\dots [2.04]$$

方程(2.03)可演成:

$$\frac{dc}{dv} = -\frac{n-uw}{v^2} = -\frac{c}{v},$$

及
$$\frac{dc}{d\omega} = -\frac{u}{v}.$$

將上述兩函代入方程(2.04), 遂得:

$$-c \frac{d\sigma}{dc} = u \frac{d\pi}{dc};$$

惟 $\pi = RTc$, 而 $\frac{d\pi}{dc} = RT$, 故最後結果為:

$$u = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}. \dots\dots\dots(2.05)$$

依此方程, 可知 u 為正數乃於 $\frac{d\sigma}{dc}$ 為負數之時。換言之, 邊界層濃度較高, 乃當溶物之參雜致使表面張力減低之時。是則與 Gibbs 氏律相符合者也。反之, 當 $\frac{d\sigma}{dc}$ 為正數 (即表面張力隨濃度而增加。) 時, 邊界層濃度較低。

在液~氣邊界層上, 欲以實驗試證此種關係, 極屬困難。為測定 μ 之值起見, 必須知邊界層每平方厘米之濃度。顯然, 欲獲得一種情況, 使邊界層之表面總量為已知, 而同時使邊界層濃度與該液其他部分別, 而後測定之, 乃極為困難。惟前文討論中, 仍未介入特適於液相或氣相之任何事件, 故方程(2.05)得同樣適用於他相的邊界現象。將於下文得知, 有時方程(2.05)之證實為可能的。(參看 § 2.3)

正吸撮現象較負吸撮為重要, 其理由如下: 因第二物體之參雜, 而 μ 值可以大增, 而不能大減。

今可由兩項極端事件之探討, 而見及之。設其某濃度之液於此, 其邊界層濃度之增高, 似可謂為無限的; 因此, 一甚稀溶液之邊界層, 可以極濃。但若有負吸撮發生, 則極端時, 其邊界層濃度可等於零; 而其邊界層所含之溶物, 永不能小於純水所含者。在正吸撮時, 邊界層濃度可作無限增

高；惟在負吸撮時，則其濃度僅能到達某種限量。是故於下文將察覺正吸撮之位置，較重要於負吸撮。

以吾人最常討論之水溶液為事實的依據，則正吸撮現象之重要，更加昭彰。第 201 表為數種物質於 20° 時之表面張力。

第 201 表 每平方厘米表面張力的達因(dyne)數(20°C)

物 質	σ	物 質	
乙醚(ethyl ether)	16	四氯化碳(carbon tetrachloride)	26
乙醇(ethyl alcohol)	22	吡啶(pyridine)	38
甲醇(methyl alcohol)	23	苯(benzene)	29
乙二醇(glycol)	46	水	73
乙酸(acetic acid)	23	溴(bromine)	38
三氯甲烷(chloroform)	26	三氧化硫(sulphur trioxide)	30
二硫化碳(carbon bisulphide)	33	汞(mercury)	400

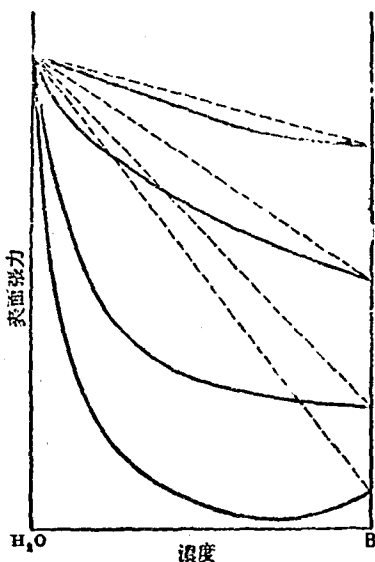
由表以知水具特大之表面張力。惟汞，熔金屬，及融鹽類等之表面張力能超越之。所參雜之物體，大都將水之表面張力降低，故產生正吸撮。

一物體對於他物體表面張力之影響，其主要成因在其自身之表面張力。當混合物兩成分之表面張力趨於相等時，則以表面張力及濃度為坐標而成之曲線，趨於一直線。

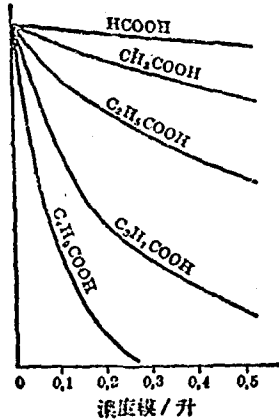
曲線之稜加的及直線的性質，隨兩物體純粹時，表面張力互相差異量之增大而漸減。或竟成一最低點(看第 205 圖)。觀第 205 圖 III IV 兩曲線所表示者，遂見表面張力隨濃度而生之變易，以近圖之左方時為最大。故吸撮現象以在低濃度時為最顯著。

有機化合物，尤其是具長炭鏈或一個或多個環者，發生最大「表面活力」(surface activity)。換言之，可使水表面張力發生最大變遷。通常，同系物(homologues series)之表面活力，隨其分子內原子數而增進。第 206 圖所示，由甲酸(formic acid)至戊酸(valeric acid)等脂肪族酸類水溶液之表面張力，即其例矣。

由理論物理學者之觀點，以觀察此等現象，迄今尚未具有一種分子的學說，能以預測表面張力及濃度之量的關係，僅能議及此等數量的實驗關



第 205 圖



第 206 圖

係而已。

Freundlich 氏表面張力及濃度關係公式

Freundlich 氏⁽¹⁰⁾曾指出在中量濃度時，表面張力因溶物而生之降低，可以下式表出之：

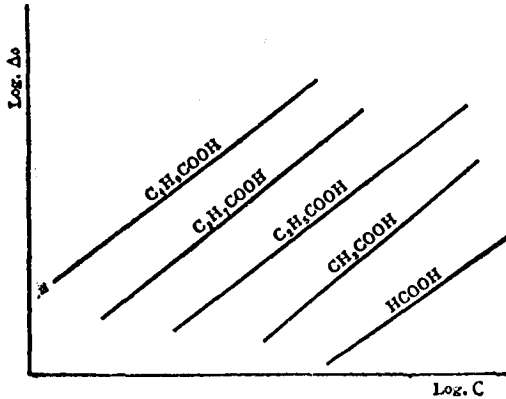
$$\Delta\sigma = ksc^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (2.06)$$

式中 s 及 n 為一指定溶物之常數(constant)。依第 205 及 206 圖各曲線初段形狀，可見表面張力之降低，正比於濃度之分指數 (fractional power)。如用對數，則上式可書為：

$$\log \Delta\sigma = \log s + \frac{1}{n} \log c \dots\dots\dots (2.07)$$

式中 $\Delta\sigma$ 之對數及 c 之對數成直線的關係，與觀察所得，殊相符合。此可將第 206 圖之資料，改用對數法繪成第 207 圖而知。因第 208 圖中各線之相互平行，可知各該 $\frac{1}{n}$ 值幾近一常數。

由方程(2.05)得知被吸攝物體之數量，與表面張力之變異，有密切關



第 207 圖

係。如表面張力正比於 $c^{\frac{1}{n}}$ ，則被吸撮量數與其濃度亦具同一關係。

故 Freundlich 氏⁽¹¹⁾主張，設 x 為等溫時所吸撮之量數，則有下述關係存在：

$$\frac{x}{\Sigma\omega} = k c^{\frac{1}{n}}$$

式中 $\Sigma\omega$ 為邊界表面之總量。故 $\frac{x}{\Sigma\omega}$ 表每平方厘米所吸撮之數量。此方式通稱曰「等溫吸撮式」(adsorption isotherm)，其在氣～液的平衡上，不宜於實驗的確證，理由與前文提及關於方程(2.05)者相同。

溶物改變水表面張力之速率，常屬巨大。在數秒鐘內，表面張力即達終結值 (final value)。但此過程之完成，並非立時的，故必須劃分動的 (dynamic) 及靜的 (static) 表面張力。前者之量度，須在表面新成之時，而後者則在表面已與液內部完全平衡後。有時成立平衡所需之時間頗長，肥皂液其例也。

§ 2.03 液～液邊界

兩種不相混和液體之邊界中，亦有交界張力 (interfacial tension) 存在。由下述事實可以顯見：置少量油於水，遂成一圓滴（惟因受重力影響而略扁）。吾人之結論，謂有趨向最小表面趨勢存於其間；因此，油～水間

有表面能存在。油與水交界之情形，在許多方面類似第 201 圖所示。量度此交界面之方法，亦彷彿 § 2.1 所討論者。浸插毛管於兩交界面下，可以量度該交界面毛管之升高或降低度。(12) 浸插盛液體之滴量管 (stalagmometer) 於他液，可以計算其滴數，而得關於兩液表面張力之結果，正如液體與空氣者然。(13) 即「引分」(pulling apart) 法，亦可施用於兩液體之交界面。

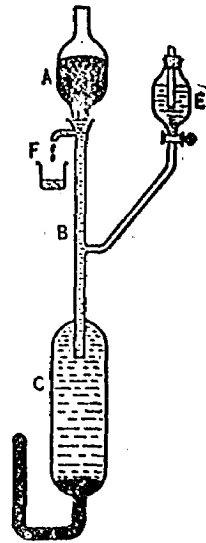
設溶他物於水，則此物對於交界張力之影響，亦可如前法研究之。例如微量肥皂之參雜，將油與水間交界張力大為減少。

在液~液系上，證驗方程(2.05)之機會，較優於前節者殊多。一則，有如前節所知，可以量度被吸撮物體，對於交界張力之影響；二則，能將一液體，分作知量之小滴，由是造成全知之大表面。Lewis 與 Patrick 兩氏，(14) 曾分別各以此法證驗方程(2.05)，是乃尤應注意者也。前者測量在水中「模化」(emulsified) 之石蠟 (或汞) 滴，對於各種物體之吸撮；後者作同一試驗於串流他液中之汞小滴。

Patrick 氏操作所用之儀器，如有第 208 圖所示。A 貯蓄器中貯汞，而以磨玻塞連於管 B。塞中有細溝多道，使汞能以小滴墜入管 B。汞雨由管 B 墜入貯器 C，乃聚集而消失其巨大表面。

例如 B 與 C 滿盛苦味酸 (picric acid) 水溶液時，因為汞所吸撮，而管 B 中苦味酸濃度減少，至 C，而被吸撮數量乃為釋出。

因汞雨有強烈搗攪作用，故須設法防止 C 與 B 間液體之混和。由貯器 E 至出口 F 之反流，造成管 B 上部之鎮靜情況，由是始有復得關於因汞雨而生濃度改變之結論的可能。Lewis 及 Patrick 兩氏之成績，將該方式大致證實：所吸撮之量愈多，則該被吸撮物降低表面張力之能力亦愈大。依 Patrick 氏實驗，數種物質吸撮量及降低表面張力之能力之大小次序如次：新洋紅 (new fuchsin)，苦味酸，水楊酸 (salicylic acid)，硫酸亞汞 (mercurous sulphate)。在量數上，則該方式未能適應；即不能以方



第 208 圖

程(2.05)由表面張力之降低，而求得被吸撮之量數。

惟所處理者，既為電解質，故表面過程(surface process)之複雜度，必超乎為 Gibbs 氏方程所假定之條件。此種差異，將於 § 2.6 處理電解質之影響時，作更詳盡之討論。

§ 2.04 固~氣邊界

§ 2.01 經已指出，固體與氣體間，必有表面張力存在。不幸，無法可以測量此種邊界張力。但所有前文述及關於邊界張力之一切現象，顯然存在其間；而濃度及被吸撮量之關係，於此亦可適用。

氣體凝結於木炭表面；換言之，氣體的吸撮，發生於固~液邊界。此乃遍知之事實。將一片受焰熱之木炭，與盛有倒接於汞中之氣體燃化計(eudiometer)之氮接觸，立使汞向管內上升，是乃由於該氣體凝於木炭表面之故。

在 §2.02 中，曾論及下列之關係：

$$\frac{x}{\Sigma\omega} = k'c^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots [2.08]$$

一木炭片上總面積 $\Sigma\omega$ ，不易於量度。為證驗此方程起見，可由下述觀點出發：

二克木炭之表面，倍於一克者，猶以該木炭細碎至能均勻和濕時為然。此乃可能性甚高之料測。換言之，其表面正比於其質量。故可以 m 代 $\Sigma\omega$ ，而 m 為實驗時所用木炭重量。惟須顧及者，如是則公式中之常數，僅適用於同一樣本之木炭。

等溫吸撮式遂成為：

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}}$$

氣體之適應波耳氏律(Boyle's law)者，其壓力正比於其分子濃度。故可以氣壓 P 代 C ，方程(2.08)遂變為：

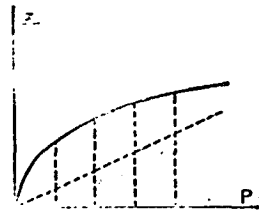
$$\frac{x}{m} = k \cdot P^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots [2.09]$$

或改用對數而得：

$$\log \frac{x}{m} = \log k + \frac{1}{n} \log P$$

此可由第 209 圖曲線表出之。壓力愈小，則吸撮比較的愈大。

泛言之，許多研究之成績，適應此方式。雖然，將此等溫吸撮式改建於較善之理論基礎上的嘗試，亦有數起。



第 209 圖

始將吸撮理論試置於物質運動說之基礎 (kinetic basis) 上者，為 Langmuir 氏。(15) 氏以晶體格子 (crystal lattice, 簡稱「晶格」) 表出吸撮媒 (adsorbent) 內部化合價皆飽和，而其表面者則不然。Langmuir 氏假設此等不飽和之化合物，乃因吸撮作用而成。此等不飽和化合價謂之「凸出價」(projecting valences)，乃規則地分佈於表面上，而形成該表面中之「吸撮空格」(adsorbing spaces)。當氣體分子入於此等空格之吸引範圍內時，乃被吸撮；惟因氣體分子具有動能 (kinetic energy)，而此動能向對方作用，故又趨於逃脫。是以在該表面上，凝結及蒸發同時並進。當每平方厘米表面凝結率，適等於其蒸發率時，遂成平衡。

設 θ 為每平方厘米表面空格總數中已被佔部分，則 $(1-\theta)$ 為未被佔者。

復次，設 a 為抨擊表面之氣體分子總數 (u) 中着於該表面者。當該氣體與該表面平衡時，其蒸發率必等於其凝結率；即：

$$v\theta = au(1-\theta)$$

式中 v 為氣體佔表面全部空格時之蒸發率。由是演得：

$$\theta = \frac{au}{v+au}$$

設以 β 代 $\frac{a}{v}$ ，遂得：

$$\theta = \frac{\beta u}{1+\beta u}$$

此方程表出被吸撮氣體量數 (u)，及平衡時壓力 (P) 之關係，類似第 209 圖所示者。此可由兩種極端事例之辯議而更明。壓力甚低時，分母中 βu 比諸 1 為可忽略，於是：

$$u = k_2 P$$

此恰合於等溫吸攝式曲線初段之斜度(slope),其原始處幾成一直線。壓力甚高時, $k_1 P$ 較大於 1 甚多,因此

$$u = \frac{k_2}{k_1} = \text{常數}$$

此恰合等溫吸攝式曲線,在高壓下幾成平橫狀之部。

Langmuir 氏曾以甲烷在 0.1 厘米汞壓下被吸攝於雲母片(mica),證實其方式之準確度。此學說已推用於非晶體吸攝物。

此種理論對於明瞭吸攝諸現象上,雖頗重要,然亦有重大駁難處。

第一,從化學觀點上之駁議:彼將吸攝作用,視作化學愛力(chemical affinity)之一種過程,而非個別的;是則與化合作用之個別性,成驚異的對照。惰性氣(inert gas)氫及氦,幾不為木炭所吸攝一事,雖亦可為該說之佐證,惟應憶及氫乃正式被吸攝者。

第二,從物理學觀點上之駁議:此說所基之觀念,謂吸攝層僅有一分子厚度;否則已為吸攝物所鋪蓋之空格,亦復能吸攝。此假設雖適合有等事例(參看 § 1.7),然若以之作普遍敘述,則甚屬疑難。例如 de Boer 氏(16)曾證明碘被吸攝於氯化鈣而成一多分子層。

Polanyi 氏(17)曾作較完善之試驗,處理凝結氣體及液體的吸攝。Iljin 氏(17)及其他諸家,繼 Langmuir 氏首倡之運動現象(kinetic phenomena)研究之。

以上諸學者所倡之學說,其對吸攝現象全部之切合度,無有過於 Freundlich 氏之典範方式。故本文以後仍繼續運用此慣熟之方式。Hückel 氏(18)曾搜集關於氣體吸攝之諸家理論,成一富饒趣味之卷帙。

氣體吸攝諸現象,甚清澈的顯示吸攝平衡為可逆的。例如,設於吸攝平衡既成後;將氣體體積增大,於是依照因體積增大所生之變壓,而釋放相當於上述方式之氣體量數。

Freundlich 氏在其傑作「毛管化學」(Kapillarchemie)中,提出下列事實:設先以某吸攝媒與數種氣體作試驗,再用別種吸攝媒復作此種試驗,則常見該兩項試驗中,各種氣體被吸攝多寡次序相同。在某限度內,此足以佐證吾人之假設,謂凡吸攝作用之個別性,其所繫於氣體之性質處,必於其所繫於吸攝媒者。

廣大表面，如非晶體炭所有者，自身不足為巨量吸撮之充分理由；蓋常遇廣大表面而僅作些微之吸撮也。依上文提及諸事實，則此點極易明瞭。蓋吸撮過程之決定，不僅在表面可容量 (capacity)，而亦在於 $\frac{d\sigma}{dc}$ 之關係也。是即吸撮物對於邊界張力之影響。 $\frac{d\sigma}{dc}$ 之值，自然因物體而異。

關於吸撮方面，固~氣平衡易於量度；因平衡情況，可由氣壓直接確定，無須乎濃度的分析測量。故對於吸撮研究上，有普遍興趣諸問題，曾在此項平衡上，具精確的解答。在中一問題，為含兩種氣體混合物之如何吸撮。此問題於本書後部既佔重要地位，故先敘其結論於此，曰：大多數，兩氣體皆由其混合物中吸撮以出，但其被吸撮量，則小於各自存在時所被吸撮者。故有一種相互置換作用存於其間。雖然如此，但吸撮現象之完全可逆性依然存在，蓋終結平衡無關於兩氣體與吸撮媒接觸先後之次序。

平衡成立之速率，通常頗大。數分鐘內，足以成立完善吸撮平衡而有餘。但若隨後氣體與吸撮媒間，或吸撮層內所含氣體互相間，有化學反應發生，則需較多時間，以完成最後之平衡。

§ 2.05 液~固邊界

前節開始時所提及諸事實，可佐證液~固邊界張力之存在。於此亦有關於邊界張力存在之諸指示。例如某數小品粒接觸於其「飽和」溶液，而同時又有數個較大晶體在場，則小者較大者為易溶，頗易明瞭。該溶液對於大晶體，既係過飽和，較小者繼續溶解，而大者增長。此現象之解釋，必須基於「邊界能」(boundary energy) 的作用之假設；正如小點滴之蒸氣壓，高於大者(參看 § 16.4)。此項交界張力，迄今仍無以量度之。

茲討論在膠態化學上，有巨大重要性諸現象。

關於純液接觸於固體壁上之吸撮試驗，從未有之。此等實驗，自有其極端困難。水中懸有炭粉之邊界水層情形，無疑的，有異於純水本身者。諸分子之一種凝結，或單分子水(H_2O)與雙分子水 $[(H_2O)_2]$ 間之平衡移動，於此發生。然此問題，迄未經實驗解決。

然而，測定水中溶物凝結於固體吸撮媒邊界層中之程度的試驗，則為常見而有成績。此問題之解決，較易於前者甚多。良以所被吸撮之量數，可得自原溶液濃度，及與吸撮媒平衡時溶液濃度間之差。

一溶液中之諸成分，可用木炭粉以除去，久已知之。特別是有色物之除去，常用此法。置木炭於染料溶液，因所用炭量之多寡，而其顏色遂變淡或竟完全消失。用某量羊毛以代炭時，亦有同樣之事發生。該染料之吸撮，顯現於該白色吸撮媒之沾染。

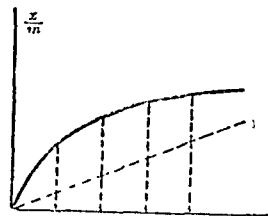
關於此種吸撮過程，可作論列如：

(1) 此過程乃平衡反應。可以等溫吸撮方程作量的表示，而與方程(2.03)及(2.04)相並討論之：

$$\frac{x}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (2.10)$$

式中 x 為所吸撮總量， m 為所吸撮媒量數，而 K 及 n 為特屬於被吸撮物之常數。設以被吸撮物為縱坐標，平衡濃度為橫坐標，而圖表之，遂得曲線如第 210 圖。

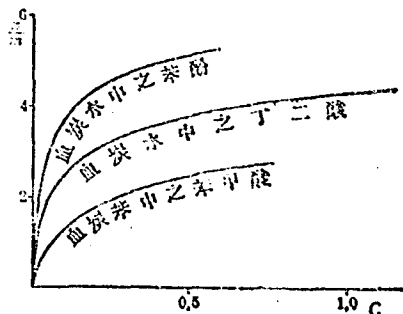
前文已見及被吸撮量之對數，必正比於平衡濃度之對數。第 211 圖表出數個等溫吸撮關係，而第 212 圖則依該數例以對數表出。後圖中皆成直線，且幾互相平行，即具同一斜度 (slope)；故 $\frac{1}{n}$ 之值，無大增減；實則，常介乎



第 210 圖

0.3 與 0.7 之間耳。前於 § 2.02 曾以類似之按語，施於表示 $\Delta\sigma$ 與 c' 間關係的方程(2.06)之指數(exponent)。

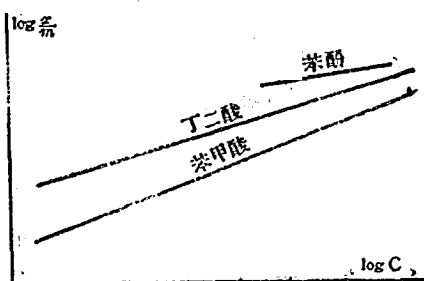
此現象為真正可逆平衡，易於啓示。可藉一溶液接觸於一吸撮媒之平衡，作兩次研究以顯示之：先用含某量溶物之溶液，使接觸於吸撮媒，測定其平衡濃度，然後參以濃溶液於其中。次將此加濃溶液減稀，使其總濃度（即溶液及吸撮媒兩者所含之吸撮物，被溶液置積除得之商。）回復原始情況。遂知兩次所得之吸撮平衡濃度相等。



第 211 圖

(2) 第 210 圖中，等溫吸撮線

之奇形，表示在稀溶液時，吸撮效應最大。試將吸撮量於相當之平衡濃度比較之，則見 c 值減小時，最宜於吸撮。此推論與 § 2.4 之敘述，完全符合。



第 212 圖

吸撮過程(尤以在稀溶液中爲然)既能發生若是巨大之變移，則此事實足以解釋許多事態，發生於稀溶液中者；而還

之，其濃度雖低微，效應卻極宏大，似係不可思議。例如觸媒現象 (catalytic phenomena)，酵素反應，以及消毒劑與毒物等之效應。在所有此等現象中，極微濃度而有巨大效應，其作用原關係於事實上，某處有吸撮作用時，某邊界層之稀微濃度，遂大爲增加。此等物體大都有巨大之表面活力，或非偶然。

最後遺存之微量吸撮物，難於洗去；此事與低濃度中，活力巨大，有密切之關係。實則，洗濯僅乃沿等溫吸撮線反向而行之手續；吾人重複澆本於吸撮媒，而得濃度頗高之平衡液，隨乃移去之。由等溫吸撮線之特殊形狀，以致洗濯功能，隨吸撮物被吸存於吸撮媒中量微而變少，但非比例地減少。且也，染色織造纖維所以能經洗濯而不退色者，即基於此種性質。

(3) 此種平衡之成立，亦頗急速。Robert Marc 氏⁽¹⁹⁾發覺澱粉被吸撮於晶體屑末之作用，在數秒鐘內已有 90% 的吸撮。此種吸撮平衡，往往成立於數分鐘內。每當吸撮反應不能在此時間內達到終結值時，頗可相信該反應爲非簡單的。例如二乙酸之被吸撮於木炭，經十分鐘後，仍未達到平衡狀態，因液體之濃度，在數小時內，遲緩而繼續的減卻。進一步研究⁽²⁰⁾之啓示，被吸撮之二乙酸與溶解之氧反應，而此反應於吸撮層 (adsorption layer) 內因媒觸作用而被催速。此種吸撮及化學反應之併合，常有發生。染料〔如洋紅 (fuchsine)〕被木炭吸撮時，所以需長時間以成立平衡者，必由於溶液中之化學反應〔「改鍵」變化，tautomeric change〕⁽²¹⁾。純粹吸撮過程之特點，爲最終平衡狀態之急速到達。

(4) 復次，可說廣大表面本身不足以產生高度之吸撮。因一吸撮媒之吸撮力，分別依繫於 $\frac{d\sigma}{dc}$ 之值。可惜不能量度 σ 值，或其隨濃度之變值。

吸撮度 (adsorbability) 常被作為液~氣平衡中 σ 值之比較；然此項比較，乃不獲直接之准許者。雖然事實上，物體在某一平衡狀態下，具有巨大表面活力者，在別一平衡狀態下，亦屬善於被吸撮。同系化合物 (homologous series compound) 誠然頗合此種規例。否則未必，例如苯酚 (phenol) 低減水表面張力之能力，小於戊醇，但前者較後者為易於吸撮。(22)

泛言之，關於諸物體之被吸撮度，可臚舉下列規則：

除鹵素 (halogens) 外，所有無機物體之被吸撮度，皆屬微小。惟重金屬鹽被吸撮度，略大於鹼金屬 (alkali metals)。含數個羥基 (hydroxyl groups) 之脂肪族化合物 (例如糖類)，其被吸撮度，亦屬微小。

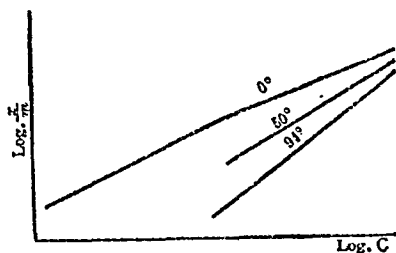
其他脂肪族化合物，及氯、溴、碘等之吸撮度則較強。

芳香族 (aromatic) 物體之被吸撮度，常係最強者。其所含之苯核 (benzene nucleus) 愈多，或其結構愈複雜 (例如植物鹼類，alkaloids)，則愈善於被吸撮。

通常除構造上差異外，分子結構愈複雜，其被吸撮度亦隨而愈大。

(5) 有若固~氣平衡時，此處各物體被吸撮度之次序，不因吸撮媒而改變。惟須反覆鄭重申述者，前項之敘述，僅適用於非電解質。對於「電吸撮」(electro-adsorption) 佔優勢之現象 (參看 § 2.6)，則前文所謂「被吸撮度大小次序，不因吸撮媒而改變」之言無效。物體被諸吸撮媒所吸撮之程度次序，為相同的，——此事實具重大意義。因在膠態化學討論上，常處理吸撮過程不能直接在粒子上量度測驗者。故往往以相等之吸撮實驗，施於適宜之木炭粉粒 (以代他種膠粒)。是以吸撮次序，在各種吸撮媒上，為同一的，而有等結果，可由一系 (series) 移用於他系，為值得注意之事實。

(6) 溫度對於吸撮之影響，常屬渺小。吸撮通常因溫度升高而減低。第 213 圖對數的等溫吸撮曲線，指出在 0° 、 50° 及 94° 時，溶於水之乙酸，被木炭之吸撮。由此



第 213 圖

數線之位置，以知溫度升高時， k 值減小，而 $\frac{1}{n}$ 值略增。

有時高溫助進吸撮作用。概言之，邊界張力隨溫度升高而減小。例如

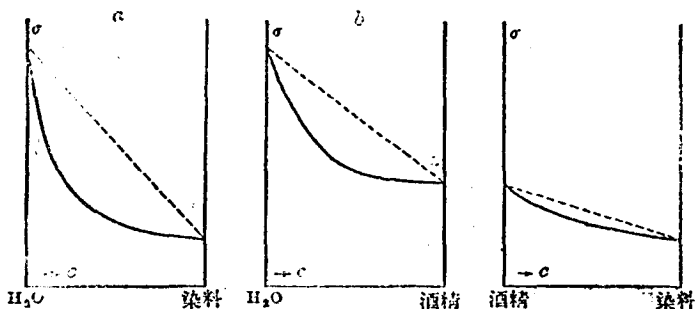
溫度升高時，液～氣邊界張力趨向於零，乃所稔悉；到達臨界溫度 (critical temperature) 時，則邊界張力為零。至關於液～液交界張力，則此規則不能處處適宜。誠然，到達「溶和臨界溫度」(critical solution temperature) 時，邊界張力趨近於零，而此規則可用於一切具「高式溶和臨界溫度」(upper critical solution temperature) 系。然液～液系中，亦有具「低式溶和臨界溫度」(lower critical solution temperature) 者，而此系之邊界張力，則隨溫度升高而增大。關於固體表面邊界張力的情形，迄未知悉；惟既知液體之行爲，則同樣的兩種可能現象，存在於固體邊界表面，亦屬意中事。

有如前文所述，吸撮作用隨溫度升高而減小，最為常見。依照 van't Hoff-Le Chatelier 定理，則所處理者，為放熱的。故「吸撮熱」(heat of adsorption) 往往為正量。惟所須牢記者，此熱為「微分吸撮熱」(differential heat of adsorption)，而此項資料，迄今尙未有之。即「積分吸撮熱」(integral heat of adsorption)，亦頗希罕。當炭將二毫模結晶紫 (crystal violet, 染料之一) 由其水溶液中吸撮以出時，所發生之熱量為 16 卡(路里)。(23)

(7)關於「介質」(medium)對於吸撮之影響，可以下述規則概括之：凡物體易於吸撮者，乃不良「吸撮介質」(adsorption medium)。此點可由下例明之：酒精溶於水時，頗能為炭所吸撮。染料易由其水溶液中吸撮以出者，則難由其酒精溶液中吸撮以出。酒精本身既易被吸撮，故為不良吸撮介質。

若憶及 $\frac{d\sigma}{dc}$ 為一物體吸撮度之度量，則此規則易於解釋。第 214 圖 a, b, c 三線，表示前述三系邊界張力之變易。酒精既係若是易於被吸撮，其 $\sigma-c$ 曲線必具陡登之傾斜。前 (§ 2.02 p.12) 經述及酒精之表面張力，低於水者甚多(第 214b 圖)。染料之表面張力亦然(第 214a 圖)。惟在「酒精+染料」系時(第 214c 圖)，此等邊界張力自必相差甚微。故曲線之傾斜甚少，而吸撮作用亦小。

前文顯示，設一物體由其水溶液中，被吸撮於一吸撮媒時，可將另一易被吸撮液體傾注於該吸撮媒，將該原被吸撮物提除；因該液體為易被吸撮者，故為不良吸撮介質。是或有關於下列事實：苯酚 (phenol) 溶於水



第 214 圖

障，為強烈消毒劑，惟其溶於油或酒精時之消毒能力，則較弱於此者甚多。(24)此事實能證 § 2.5(2) 項所謂，吸撮作用，在消毒上，十分近似的，佔有位置。

經有多人曾致力於測定吸撮過程，是否一種可逆平衡現象之嘗試；換言之，所欲解答之問題，為當濃度極微的——痕跡的——物體，被一潔淨表面從其液內提出後，是否同時遺留一平衡濃度於溶液中。事實上，如置足量吸撮媒於染料溶液而顏色盡失者，自然極足以引起吾人疑問，溶液內之溶物，是否完全消失。然即在此等情形之下，溶液中有數個分子遺存，但因為數過少，以致不為肉眼所察覺，亦頗為可能。惟從物體運動說立場上觀之，吾人必須假定當一吸撮表面與該液體平衡時，每單位表面面積，於每單位時間內，所凝結之分子數，必等於同時時間內，脫離該處而復回溶液者。如是，則溶液中，必有某數分子存在。故「完盡的吸撮，為不可終結的事件」乃難於避免者。等溫吸撮曲線之特異形狀，雖暗示一完全未飽和表面，對於溶物分子之吸撮能力，甚為巨大，且趨近極限，然依上述關於運動說之商榷，則等溫吸撮曲線於其原點 (origin) 處，似不能有垂直正切線 (tangent) 存在。

在另一方面，有問曰：吸撮作用，果隨濃度而無限增進，抑達於飽和而止？事實上，有等等溫吸撮曲線在濃度較高時，似作平橫狀。換言之，吸撮作用隨濃度增進，達於飽和而止。雖然，通常之印象，以為 Langmuir 氏所倡「表面所張蓋者，為單分子層」之說，無概括之效能。(25)

Schmidt 氏(25)初曾衍成一種基於飽和濃度之吸撮學說。隨後(26)又

積棄之。

關於兩種非電解質同時被吸撮之現象，至今甚少研究。然通常以爲（參見 § 2.4 末數段）兩種物質皆被吸撮，惟每種被吸撮之程度，則小於各自存在時；且在該混合物中，較利於吸撮之物體佔優勢，以致妨礙其他物質之吸撮。此處所處理者，爲「置換」現象（phenomena of displacement），有如下表所示：(27)

第 202 表 葡萄糖被數種羥脲酯之吸撮置換
原液每升含葡萄糖 9 克；血炭(blood charcoal) 3 克。

所加之羥脲酯	葡 萄 糖		羥脲酯 (每升換數)		
	"	$\frac{x}{m}$	原液	c	$\frac{x}{m}$
零	5.3	1.23	—	—	—
甲基(methyl)	6.7	0.77	0.072	0.031	0.014
乙基(ethyl)	7.2	0.60	0.074	0.021	0.018
丙基(propyl)	8.3	0.23	0.070	0.009	0.020
丁基(butyl)	8.8*	0.07	0.070	0.004	0.022

Roux 及 Toth 兩氏原文中，此值爲 7.8，當係手誤之誤。

此爲置換之顯例。被吸撮葡萄糖之一部，因羥脲酯(urethane) 參雜，而被排出邊界層外。所參雜物體愈易被吸撮，則此種置換愈顯著。同系化合物中，較高級的被吸撮度，常較強於低級者，乃吾人所知。今無須討論此種現象對於藥物作用解釋上之意。

§ 2.06 電解質之吸撮

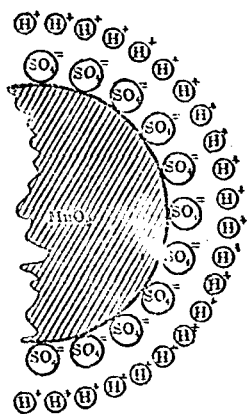
電解質吸撮的現象之研究，指電解質性狀，無疑的，類似非電解質。例如，吾人易於測定乙二酸(oxalic acid)，丁二酸(琥珀酸，succinic acid)，苯甲酸(benzoic acid)等溶液之等溫吸撮曲線。雖然，此處似有別種影響參預其間。前節所描述之置換現象，惟於該兩種被吸撮物體，皆非電解質時，方能發生，據此，前句之意義立明。一電解質吸撮度，幾不因一非電解質在場而受影響；反之，一非電解質被吸撮度，亦不爲電解質所改變。(28) 設兩種電解質同時存在，則通常彼此置換；然有時兩者之被吸撮

度，反較強於各自存在時。⁽²⁹⁾且也，一電解質往往非整個的被吸撮，蓋由於已被吸撮物體之游子及新被吸撮之游子間，游子的互換。

電解質吸撮作用之較複雜性，遠在 1881 年間 Van Bemmelen 氏⁽³⁰⁾所描寫之實驗中指出。氏由 KMnO_4 及硫發製備二氧化錳。次將酸洗除，至洗液不能察獲該酸存在為止。此時加 KCl 於該二氧化錳中，所得之液，呈酸性，一若 KCl 呈水解作用者。

當新洋紅氯化氫 (new fuchsin hydrochloride) 溶液為血炭 (blood charcoal)⁽³¹⁾ 所吸撮時，外界液體乃完全失去顏色，然若試以 HNO_3 及 AgNO_3 ，則似合所有氯之全部。

此兩例之事實，可表述如次：在製備過程中，二氧化錳吸撮硫酸，而 SO_4 游子凝着於其粒子表面。與每個硫酸游子對立者，為其相當之兩個氫游子，由是每個二氧化錳粒子為一個「電雙層」(electric double layer) 所包圍，如第 215 圖所示。當 KCl 溶液參於如上製備之二氧化錳粉末時，遂有一種交換作用發生，鉀取氫之地位而自代；與氯量相當之氫，遂由電雙層排出而入於外液，致使其呈酸性反應。當新洋紅氯化氫被吸撮時，似有同樣事情發生。此處亦有置換作用。惟被新洋紅游子所代替者，究係何種游子，則不甚了了。該被代游子，或係來自血炭之灰份，蓋若所用之血炭，絕不含電解質時，則前述試驗所得之現象，亦因之而異。例如，Miller 氏察知，當無灰活性糖炭 (ash-free, active sugar charcoal) 置於鹽液時；其所吸撮者為酸，而鹽為之水解。⁽³²⁾



第 215 圖

此處所描述電解質吸撮之兩例，不若以前論及之吸撮現象之偏於一面。前所論及者，有關於表面張力之減少。此處所描述者，有置換作用發生，同時有電當量 (electro-equivalent) 的量數被吸撮及被放出。⁽³³⁾故可以「非極性」吸撮及「極性」吸撮 (non-polar and polar adsorption) 描寫此兩種不同現象。當然，在極性吸撮上，電的現象佔重要位置；關於此點之詳盡討論，見諸下章。

此兩種現象既頗差異，故或疑及「吸撮」一詞，竟施用於兩處。是否

合理，可作解答曰：吸撮作用，僅指邊界層濃度之增加而言，所以達到此項增加的機程，則非所計及也。

電解質之吸撮作用，往往具「變換砂」(permutite) 式交換性質。故此種過程，顯然不受不能參預其作用之非電解質所影響 (Michaells 與 Rona 兩氏⁽⁸³⁾⁽⁸⁴⁾)。然在此種事實未表明以前，Kruyt 與 van Duin 兩氏已察知苯酚對於以血炭吸撮 KCl 上，並非絕無影響。Kolthoff 氏⁽⁸⁵⁾ 曾將此等事件研究，其所用之無灰糖炭乃依 Bartell 與 Miller 兩氏⁽⁸⁶⁾ 方法製備者；結果以知此炭僅微弱的吸撮電解質，良以炭之表面，本無游子可與電解質游子起交換作用也。電解質被吸撮之部，則有為他物 (例如酒精) 置換之作用發生，蓋所用者，雖為電解質 (極性的)，而吾人所遇見之吸撮作用，乃非極性的。此處電解質微量的被吸撮，可謂由於整個分子被吸撮；故其作用等於非電解質者，並非為電解質所置換。

§ 2.07 Langmuir-Harkins 兩氏學說

Langmuir 與 Harkins 兩氏之工作成績，使吾人對於物體 (尤其是極性的) 被吸撮時之情形，得透徹之認識。兩氏不相為謀，以互異方法，達到約如下述之同一結論：

在交界面中之分子，並非凌亂錯置，而係按一定方法排列者。

茲首將 Irving Langmuir 氏⁽⁸⁷⁾ 研究討論如次：置甚少量油於水面，則該油擴張於水表面。當所用油量，適足以 (或不足) 將水面完全掩蓋時，可依 1899 年間 Rayleigh 爵士⁽⁸⁸⁾ 所倡學說，而謂該油層厚度，乃單分子的。Langmuir 氏利用此觀念為出發點，而以兩種方法研究之。

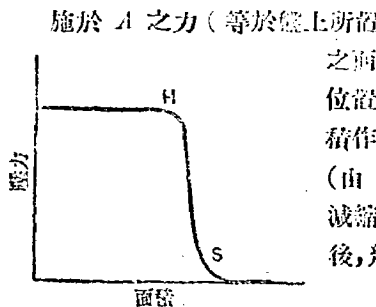
昔者 Devaux 氏⁽⁸⁹⁾ 曾作如下述性質之試驗，盛水於玻璃盤 (第 216a 圖)，於水面上，置着石蠟 (paraffin) (所以使紙片不致為水浸軟) 之紙兩片，A 及 B。先將 A 隨水面移至盤之他端 C 處，則所有水面之參雜，全被除卻。於是他紙片 B 遂得安置於全淨之水面而附着。次將以定量油酸 (oleic acid) 溶液於苯中而成之油，滴於兩紙片間之冰面上。俟苯蒸發後，油酸薄層依然遺存。所用油量，應加注意，務使其僅足以局部的掩蓋兩紙片間之隙地，方為合度。次將紙片 B 向 A 移動 (第 216b 圖)，使油層適將兩紙片間之表面完全掩蓋 (第 216c 圖)。為辨別油所掩蓋之表面及潔淨水面起見，可灑少量滑石粉 (talc powder) 於其上；輕吹之，粉遂

着於油層而易於辨別。

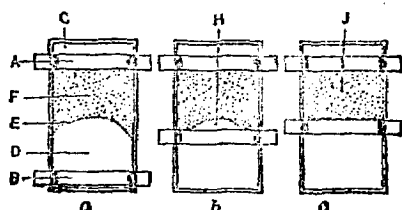
Langmuir 氏會將油蓋之面積測定。依 Rayleigh 氏學說，乃知某數油酸分子所掩蓋之面積，以油酸分子量除所用油酸重量，(在其實驗中，所用為 50 毫克)。然後乘以 61×10^{22} 而得其分子數。

此等實驗中之情形，可以第 217 圖說明之。設有數個彈子置於一大平底盤上(第 217a 圖)。若以活動間隔，將彈子推聚，乃得第 217b 圖所示情況。如再將間隔版向左移動，遂得第 217c 圖所示。第 217b 圖彈子之情形，有如第 216c 圖之油層着。

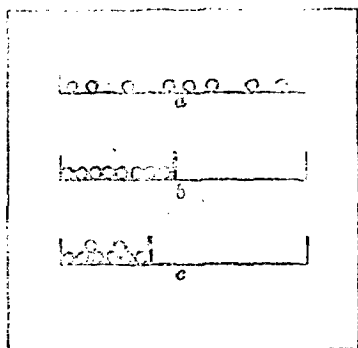
Langmuir 氏將第 216 圖之各種情形，屢加分別，遂能奏 Devaux 氏法於定容之量。氏運用一種特別平衡，以演成一種方法，能量度紙片 A (參看第 216 圖) 所受之力，而此力為 A 及 B 間油層面積之函數。B 之位置，乃為盤上電物所固定。此等測量之結果，可以第 218 圖曲線顯示之。



第 218 圖



第 216 圖



第 217 圖

施於 A 之力 (等於盤上所置，使 B 固定之重量。) 為經，與此相當之面積為緯。曲線右端，即面積大時，該浮標位置之固定，毫不費力。惟自 S 點起，則面積作微量減縮時，所需力量，忽然急速增進 (由 S 至 H)。自 H 點以後，則油酸面積減縮時，所需力量，無需增大。曲線由是以後，幾作水平線。

曲線首段，直至 S 點為止，可以比諸第 217a 圖之情形。在 S 點時，油酸分子實際可

謂互相毗連。在 S 至 H 之間時，單分子薄膜層，遭受最高度之壓縮。面積更復減縮，遂令第二分子層出現，有如第 217c 圖所示。Langmuir 氏所作多數測定，而結果皆同。Adam 氏⁽⁴⁰⁾ 利用與 Langmuir 氏所用相同之儀器，將有機物體在各種情形下試驗，作更準確之測定，所得結果，亦無二致。曲線 S 點以下之漸曲度 (gradual curvature)，可解釋如次：表面上油酸分子，在一種熱之移動 (movement of heat) 中；故尚未完全壓縮之薄層，其動作有如二次 (two-dimensional) 氣體；換言之，熱移動發生之壓亦二次的。是以彎曲處，表示每將薄層面積減小時，所需以抵消該壓之力。 S 點以下之彎曲，顯隨波耳氏定律而成之等邊雙曲線 (equilateral hyperbola)，因所施力與面積相乘之積為常數故也。

此等實驗，又復證實有知數分子之單分子層的存在。每分子直徑，可以分子數除面積而得之；而分子長度，垂直於油酸及水之界面者，可以面積除其體積而得。

油酸分子縱橫兩因次，即與交界面平行的，及與其垂直的，兩者相差甚多。設其分子為「非規排的」(non-oriented)，則此種結果，不能解釋。且也，油酸所以「展蓋」(spread) 於水面之故，亦將不明。此等及其他實驗，指出惟物體之具極性者，方顯此種現象。例如飽和烴 (saturated hydrocarbon) 在水面時，不作單分子層的擴大，而作扁滴子浮於水面。是以極性固似係為水所吸引，而油酸分子垂直其長度以浮於水面。

茲將 Langmuir 氏成績之一部，列作第 203 表。由表可知所研究之酸類，具不同之炭鏈長度。第二直行所載為分子內所含炭原子數；第三行為與交界面平行之面積的直徑，最後一行，則列出計得之分子長度，所用單位為 $m\mu$ 。(millimicron, $1m\mu = 10^{-6}mm$)。長度雖各不相同，然其橫剖面面積則相等，即 $0.5m\mu$ 。惟長度則取決於鏈中所含炭原子數。此等結

第 203 表

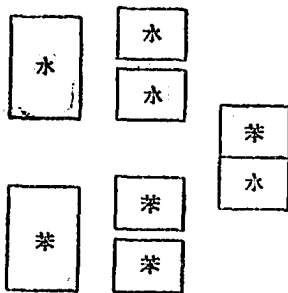
所 用 之 酸	炭 原 子 數	橫剖面直徑($m\mu$)	長 度 ($m\mu$)
十六酸(palmitic acid)	C_{16}	0.46	2.4
十八酸(stearic acid)	C_{18}	0.47	2.5
二十六酸(serotic acid)	C_{26}	0.50	3.1
三十酸(myricyl acid)	C_{30}	0.52	4.1

果，已為 Adam 氏⁽⁴¹⁾多次研究所證實。

W. D. Harkins 氏⁽⁴²⁾ 依隨與前文迥然不同之思路，而達到同一結論：設將橫剖面為 1 平方厘米之水條（第 219 圖），引分為兩段，即有 2 平方厘米新表面之形成。水表面張力既係 73 達因，故將其引裂時所需之工為 2×73 爾格(erg)。該兩段之水，復次結合時，遂將此 146 爾格之工放出；故水每平方厘米之黏合工(Wc. work of cohesion)為 73 爾格。

設將其同上橫剖面積之苯條（每平方厘米表面張力為 28 達因）分作兩半，其所需之工為 2×28 爾格，而回復原條狀態時，所放出者為 56 爾格。故此處每平方厘米之黏合工為 28 爾格。

設苯層之一半，置於水層一半之上，遂得苯~水交界面，其每平方厘米之張力 $\sigma_{LL}=35$ 達因。將此新交界面破除時，每平方厘米所需之工為 $73+28-35=66$ 爾格；即水~苯之附着工(Wa. work of adhesion)等於 66 爾格。故此兩相分離時，所需之工頗大；必需將多量之位能制勝，方能破除其接觸。問題於是發生，此位能果係若何性質？Harkins 氏推論謂係將分子按一定位置規排時，所需之能。極性之基團，將其自身遠離空氣而趨向於水，以成排列。極性基團顯然包括如羧基(carboxyl radical) 之類的「游離團」(ionogen groups)，以及含氧、氮、硫，或鹵素之基團，即 $-OH$ ， $=O$ ， $-NH$ ， $-SiH$ 等。此等極性基團，具「電散場」(electric stray field)；當此等電散場所在之空間內，亦含有其他極性分子，使生互相抵償之作用時，則「自由能」之量數為最低。在此關節上，吾人可稱謂水有甚顯著之電極性。



第 219 圖

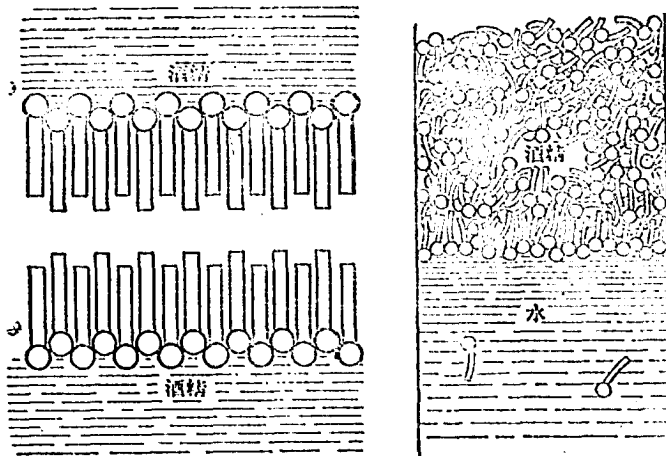
尤以關於脂肪族之實驗資料，為能佐證上述諸事。例如，試求烴類(hydrocarbons)的及因其鏈端炭原子連結之氫，為他種原子所置換，而成之衍生物的「黏合度」(cohesion)。其黏合工(Wc)之爾格值如次：

烴	約為	45
一氯烴	約為	47
醇	約為	55

一羧酸	約爲	67
此等物體對於水之附着工(Wa)如次：		
烴	約爲	44
一氫烴	約爲	81
醇	約爲	92
一羧酸	約爲	95

依據此等數目，演得下文之議論：

設將一羧條裂作兩半，則無「規排作用」(orientation)發生，因無極性團在場故也。結果，其黏合工特小。但若分子內有一極性團，則有規排作用發生，而有能量的需要。分裂處，邊界層中分子發生規排，以其非極性之羧鏈，轉向空氣，而其極性之端，指向該體本身；今所分離者，為兩個互相引力不大之非極性部分，故黏合工比較的大於前例者不多。(參看第220a圖，圖中之小圈代表極性團，狹長條則代表烴鏈)。(44)



第 220 圖

將烴與水分離時，亦無規排作用發生，因烴中並無指向的極性團存在；故烴之附着工，約與其黏合工相等。但若有一極性團，如醇類及酸類等存在，則情形完全不同。此等極性團轉向於水，故將交界面破壞時，必須制勝極性團間之相互吸引。試將上表檢閱，則見在此等事例中之附着工，約

高於其稀合工者 70% (參看第 220b 圖; 此等高級醇分子, 在水相 (water phase) 中者稀少, 以示其在水中溶度之低微)。

雙鍵活性顯於不能經之附着工, 高於飽經者 (八碳烷之 $W_a = 43.8$, 而八碳烯者為 72.9)。苯分子具三個交隔雙鍵 (conjugated double bonds), 似係平鋪於水面者。吾人且能預料以極性團將苯核之氫置換後之結果, 而 Harkins 氏實驗所得, 與此等預測有美滿的符合。本文為篇幅所限, 故不能再作更詳盡之論列。

依 Harkins 氏規排說以觀, 可立即了解數項其他事實。連結於短經鍵上之極性團 (例如甲醇, 乙醇, 乙酸等。) 對於水之吸引, 如是強大, 以致其經鍵被曳落於水; 故此等物體能與水完全混合。如經鍵之長度甚大, 則吸引力不足, 故高級醇類及高級酸類在水中, 僅局部的混和, 或竟完全不相溶解。惟交界面中分子之極性團, 則溶解 (即沉沒) 於水而轉向於水。

一切高級醇之附着工, 所以相同者, 亦可明瞭: 醇方交界面常構成於一層之 OH 團。若將兩層分離時, 可謂非係將水索引, 而與羣諸分子分離, 實係與一層 OH 分子分離, 而此一層, 在所有醇類中, 皆屬相同。

復次, 極性有機化合物所以積聚 (即受高度之吸撮) 於邊界層中者, 於此亦可明瞭。茲以浮於水面之苯層為例。加丁酸於此系時, 則見此物大部溶解於苯中 (有機化合物, 類多頗能溶解於有機溶媒), 雖其 COOH 為水所吸引, 但僅微量溶於水。是故無論苯層內, 酸之濃度如何低小, 然丁酸分子偏趨於邊界層, 俾其分子之一部 (即羧團), 得以存留於水, 而其餘 (即經鍵), 則在該有機溶媒中。故其結果, 丁酸在交界面積聚; 換言之, 即強度吸撮。

吸撮層以是成爲典型的過渡層: 兩種溶媒爲一中間層所分隔, 此層之一面爲經團, 其他面則爲羧團。一分子各部溶於與其相似之溶媒中, 乃確證古謠所謂「物溶於同類」。

此等結論對於數種膠態化學現象 (例如, § 6.4 及 § 14.2 所討論者) 之解釋上, 甚爲有用。

參 考 文 獻

(1) 參考 J. D. van der Waals, *Die Continuität des gasförmigen flüssigen Zustandes* (兩冊) (Leipzig, 1899—1900);

又 J. D. van der Waals and Ph. Kohnstamm, *Lehrbuch der Thermodynamik*

(兩册) (Amsterdam, 1908).

(2) 此種原理及其測定法, 詳見於 Th. Richards, J. Am. Chem. Soc. 37, 1637 (1915).

(3) J. Traube, Int. Z. Phys. Chem. Biol. 1, 408 (1914).

(4) W. D. Harkins, J. Am. Chem. Soc. 41, 499 (1919).

(5) 其原理及測定法, 可參閱 F. M. Jaeger, Z. Anorg. Chem. 101, 1 (1917).

(6) R. Brinkmann & Miss. E. van Dann, Münchener Med. Wochenschr. (1921) 1550; P. Lecomte der Notté, J. Gen. Physiol. 7, 521 (1919); Surface Equilibria of Biological and Organic Colloids (New York, 1926).

(7) P. Lenard, R. van Dallwitz and E. Zachmann, Ann Physik, 74, 381 (1924).

(8) C. Benson, J. Phys. Chem. 7, 532 (1903). 又可參考 J. van Zawidzky, Z. Physik Chem. 35, 77 (1900), J. Chatelin, J. Chim. Phys. 20, 123 (1923).

(9) J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 3, 391 (1876).

(10) H. Freundlich, Kapillarchemie 1st Ed. (1909) p. 65, 2d. & 3d. (1922—1923) p. 90.

(11) H. Freundlich, Z. physik. Chem, 57, 385 (1907), 又見於參考 10.

(12) 關於其實用之測定法, 可參閱 F. E. Bartell and F. L. Millor, J. Am. Chem. Soc. 50, 1961 (1928).

(13) F. G. Donnan, Z. physik. Chem. 31, 42 (1899).

(14) W. G. Molowis, Phil. Mag. (6), 15, 499 (1908); 17, 403 (1909); Z. physik Chem. 73, 129 (1910). N. A. Patrick, Z. physik. Chem. 83, 545 (1914).

(15) L. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221 (1916); 39, 1885 (1917), 40, 1361 (1918).

(16) J. H. der Boer, Physica, 8, 145 (1923).

(17) M. Polanyi, Verk. Deutschen Physik. Ges. 18, 55 (1910). L. Bovenyi, Z. physik. Chem. 94, 628 (1920); B. Hlin, 同上雜誌, 107, 145 (1923); 116, 431 (1925).

(18) E. Hückel, Adsorption and Kapillarkondensation (Leipzig, 1928).

(19) R. Mare, Z. Electrochem. 20, 515 (1914).

(20) O. Worbung, Pflüg. Archiv 155, 547 (1914). H. Freundlich and Bjereko, physik Chem. 91, 1 (1916).

(21) H. R. Kruyt and Miss. J. E. van Maço, Proc. Roy. Acad., Amsterdam 19, 631 (1917). 尤以 p. 641.

(22) H. R. Kruyt and C. F. van Duin, Koll. Beih. 5, 269 (1914).

(23) H. R. Kruyt and Jac. van der Spek, Koll. Z. 25, 145 (1919).

(24) Rob. Koch. 採自 H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden, 1912), p. 303.

(25) G. C. Schmidt, Z. physik. Chem. 74, 689 (1910); 77, 641 (1911); 78, 667 (1912), 81, 674 (1913). 又可參閱 Auhenius, Med. Nobelinst. (2) No. 7 (1917)

- and R. Mare. *Z. physik Chem.* 77, 710 (1910); 76, 58 (1911).
- (23) G. C. Schmidt and B. Heakeler. *Z. physik Chem.* 91, 103 (1916).
- (27) P. Rona and K. V. Toth, *Bioch. Z.* 64, 288 (1914).
- (28) H. Lach and L. Michaelis, *Z. Electrochem.* 17, 1 and 917 (1911).
- (29) H. R. Krøyt and C. F. van Dain, *Rec. Trav. Chim. pays Bas.* 40, 249 (1922). 尤以 p. 264 及 265.
- (30) M. van Kemmelon. *Dio Adsorption* (Ed. Wo Ostwald) P. 86 (Drasien, 1910); *J. Prakt. Chem.* 23, 324 (1881).
- (31) H. Freundlich and G. Losor, *Z. physik Chem.* 59, 284 (1907); H. Freundlich and W. Neumann, *Z. physik Chem.* 67, 538 (1909); L. Michaelis and P. Rona, *Bioch. Z.* 97, 57 (1919).
- (32) E. J. Millor, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 1159 (1924); 47, 1279 (1925); *Coll. Symp.* 5, 55 (1927).
- (33) L. Michaelis and P. Rona, *Bioch. Z.* 64, 240 (1919).
- (34) H. R. Krøyt and C. F. van Dain, *Koll. Beih.* 5, 269 (1924).
- (35) J. E. Kolthoff and E. J. Millor, *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1 69(1922); **J. M. Kolthoff**, *Proc. Roy Acad. Amsterdam* 27, 742 (1924).
- (36) F. E. Bertoll and E. J. Millor, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1813 (1932).
- (37) L. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1848 (1917).
- (38) *Phil. Mag.* 48, 331 (1899); Miss A. Poekels, *Nature*, 43, 457 (1896).
- (39) *J. Physique* (4), 3, 450 (1904), (5) 2, 690 (1912).
- (40) N. K. Adam, *Proc. Roy. Soc. A.* 99, 336 (1921); 101, 452 (1922); 101, 516 (1922); 103, 676 (1923); *J. phys. Chem.* 29, 89 (1925).
- (41) N. K. Adam. *The Physics and Chemistry of Surfaces* (Oxford, 1930)
- (42) W. D. Harkins, F. E. Brown and E. O. H. Davies, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 354, 541 (1911).
- (43) *Colloid Symposium*, 2, 141 (1925).

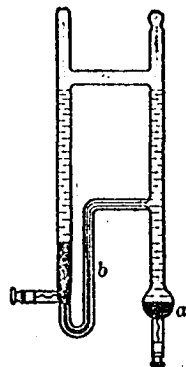
第三章 毛管電現象

(Capillary Electrical Phenomena)

§ 3.01 毛管電極

本文毛管電現象之名，表示電動勢 (electromotive force) 為邊界層內變程所影響，而與表面張力及吸撮現象有關者。最明顯之例，為毛管電計 (capillary electrometer)。第 301 圖所示，為此類電計之一利便式。其原理如次：

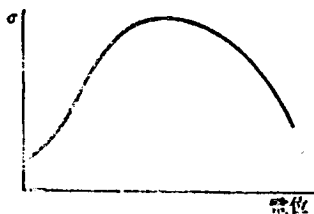
兩電極 a 與 b ，有硫酸為之連貫。電極 a 具平大表面，而在毛管內與硫酸接觸之電極 b ，則具有彎曲度頗大之液表面。若施電位差 (potential difference) 於此電極時，則汞與硫酸間之邊界層內，必有毛管電現象發生。交界面張力，將因原無電荷之汞表面受電荷施着而致低降。若領悟表面張力為表面成分之相互吸引，則此事立即明瞭。蓋電荷之增添，使表面成分背離，故任何電荷 (不論陰陽)，俱使表面張力低降。若着電於汞，則表面張力低降，而汞遂在毛管內下降。設以顯微鏡觀察該汞表面之動作，則第 301 圖所示之儀器，可作一



第 301 圖

甚有用之電計。為了解毛管電極起見，應知汞對於硫酸而言，原已荷有陽電，是可由 Nernst 氏溶液壓學說 (theory of solution pressure)，立即推

得者。故施電壓以前，該電極經已荷電；是以更大陽電荷之增添，使汞面低降，而增加其陰電荷時，該壓減低，故汞上昇。設所加之電荷，正等於原有者，則所生之表面張力，達於最高度。此後若再加以陰電，將使其液表面低降。此數項現象，可繪示如第 302 圖。故電毛管 (electro-capillary) 曲線



第 302 圖

中最高點所示，乃一電極無電荷時之情況，可用以作其他電極之絕對量度。(1) 較近 Freundlich 氏(2) 曾作數個重要研究，乃關於溶物對於電毛管曲線形狀之影響者。此種曲線之改變，可以 Langmuir-Harkins 兩氏邊界分子規排說解釋之。

§ 3.02 毛管電現象

因邊界層中特殊情形而生之電位，其所源出之現象，除上述者外，尚有四種。此等電位，可以增減，而其所依據之現象，則顯然與吸攝作用及膠態化學現象，有密切關係者。此四種現象為：(1) 電內滲作用 (electro-endosmosis)；(2) 流動電位 (potential of flow 或 streaming potential)；(3) 電透作用 (cataphoresis)；(4) 移動電位 (migration potential 或 potential of moving particles) 或稱當氏效應 (Dorn's effect)。

所足驚異者，此等現象產生不涉及任何金屬之交界面，故與電流性 (galvanic nature) 之電位，有巨大差異。

電內滲 置盛水之微孔皿於大量水中，施以電動勢，使皿內水與皿外水間，發生電位差。於是產生趨向陰極之水流 (第 303 圖)。此之謂電內滲。

流動電位 此作用與電內滲正相反。設施力於水，使其流經孔皿之壁，則水流結果，遂使置於壁內外兩邊之電極發生電位。

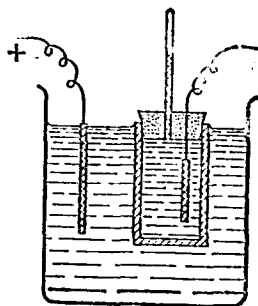
電透作用 垂兩電極於含有小膠粒之溶液中，施以電動勢而膠粒移動。此謂之電透作用。

移動電位 此作用與電透作用為對照的。粒子在液內流動而生電動勢。此種粒子之動作，難於實現，故迄今尚少研究。

茲將此四種現象表列如次：

第 301 表 毛管電現象

現 象	成 因	名 稱
(1) 液體流經固體壁	施以 E. M. F.	電 內 滲
(2) (粒子之) 壁流經液體	施以 E. M. F.	電 透 作 用
(3) 產生 E. M. F.	液體流經壁間	流 動 電 位
(4) 產生 E. M. F.	(粒子之) 壁流經液體	移 動 電 位



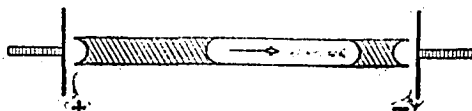
第 303 圖

(3)(4)兩現象不限於液體散佈媒及流動之粒子是否固體。模滴子亦有同樣性狀。即此種滴子在大氣中時，亦有上述現象發生，乃屬意中事。例如所謂梯形瀑布電 (cascade electricity)，乃水自由流動時，與其四週空氣間所產生之 E. M. F.。

茲將四種現象依次討論如次，惟關於前三者，則較為詳盡。

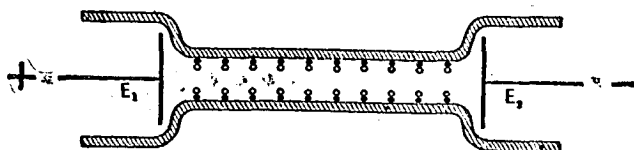
§ 3.03 電內滲作用

在研究電內滲作用之現象上，不宜運用含有多數毛管之微孔皿，應擇單個毛管者以作實驗。此法 Elissaffoff 氏⁽³⁾ 曾採用之，其實驗大致如第 304 圖所剖示。液體之流動，以流動中之空氣泡測定。為免除發生極化作



第 304 圖

用 (polarization) 起見，所用兩電極，不浸於液內，而懸於空氣中，逼近毛管之兩端。空氣抵抗力甚大，故須用摩擦機 (frictional electrical machine) 以產生較高之電位，以供應用。吾人若想像因施以電動勢，致液體流經毛管壁，則該液體與壁間，必生電位。顯然，液與壁間之交界面，有電雙層存在，如第 305 圖所示，假設荷陰電游子貼於玻璃壁。何以在電極性不大而荷電之物體，其壁間電荷，對於水而言，必為陰性的，姑暫不論及。今可想像水之 OH 游子被吸撮度較強於 H 游子者，故形成一雙層，如第 305 圖所示。暫且承認此種事實，至其詳細討論，則留待 § 6.02。

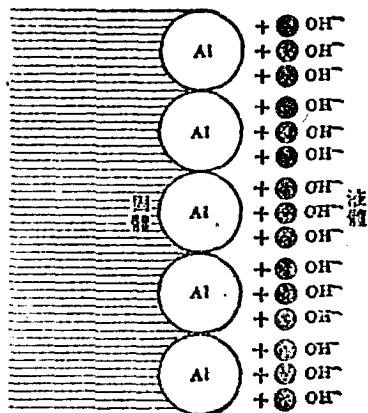


第 305 圖

據上文，則施電壓於該兩電極時，該液體可視作荷有陽電，故在雙層內部向陰極移動。

當然，設該壁具強電極性，則被吸撮較甚之游子電性為陰為陽，當取

決於該壁之電極性 (polarity)。例如，該壁材料，若係顯然鹼性的，則其電荷為陽性。Perrin 氏⁽⁴⁾ 曾研究用各種物料作壁時，所生電內滲動作之陰陽性。例如， Al_2O_3 壁之電荷，對於液體而言，顯係陽性的，故液體受所施之 E. M. F. 而流向陽極。第 203 圖所示乃假定 Al_2O_3 壁上大致情形。Perrin 氏察知，除 Al_2O_3 而外， $BaCO_3$ 亦荷陽電。至於硫，矽酸鹽類，玻璃，與比較中性之萘 (naphthalene)，碳化矽 (carborundum, SiC)，棉花等，則荷陰電。



第 203 圖

吾人在膠態化學上，首先發生興趣者，乃電解質對於電性行為之影響。(參看 § 10.02) 如 Perrin 氏的，尤其是 Elissaffoff 氏的探討，指出所加電解質之效應，取決於其游子電荷性與壁上相反者。此游子之化合價愈大，則其消除電雙層之效能亦愈強；至若電性與壁上者相同之游子，其化合價乃屬次要。

前文之通則，僅適用於無機之簡單游子；惟重金屬游子，乃有類於有機游子，具較大「消電」(discharging) 效應，故屬例外；氫游子及氫氧游子，亦係例外。Elissaffoff 氏察知壁上電荷，甚易受電解質作用，而低減至幾近於零，但罕能將電荷性改換者。茲將 Elissaffoff 氏成績之一部，表列如次：(見下頁)

表中各單價陰向游，低減玻璃壁上陰電荷之程度，幾皆相等，不為其所與化合之陽向游子所影響。但重金屬單價游子(如銀游子)，其消電效應(discharging effect)，較大於鈉游子者。同理，氫游子之消電效應，亦超過單價游子所應有者。氫氧游子，雖係與陰向游結合，但其所給予他物之陰電荷量，遠超乎鈉游子所能給予之陽電荷，故其毛管電作用，亦殊特別。氫氧游子對於電內滲作用之增益，頗為明顯。有機游子，似亦有極大之消電效應。

凡此結果，皆強有力的予吾人以深刻之印象，以處理現所論及者，為

第 302 表 電內滲動作之速率

電 解 質	濃 度 (每 升 μ - 模)*						
	0	5	10	20	50	225	4000
NaCl	50	48	46	44	38	26	5
$\frac{1}{2}$ K ₂ SO ₄	50	47	44	41	—	26	8
HNO ₃	50	48	—	29	23		
AgNO ₃	50	40	32	29	27		
結 晶 紫	50	—	—	20	4		
BaCl ₂	50	43	—	20			
$\frac{1}{2}$ Al ₂ (SO ₄) ₃	50	20	5	3	0		
Th(NO ₃) ₃	50	4	†				
NaOH ††	50	—	—	99	19		

* 1μ - 模 = 10^{-6} 模

† 表示該液體流向陽極

†† 所用為石英毛管

吸撮作用。例如，前提及除重金屬，H 及 OH 游子外，一切無機物質被吸撮度，皆屬微小；但有機物之被吸撮度頗強，尤以多苯化合物為甚。當研究游子消電效應時，將見其大小與此種吸撮度大小次序相同。

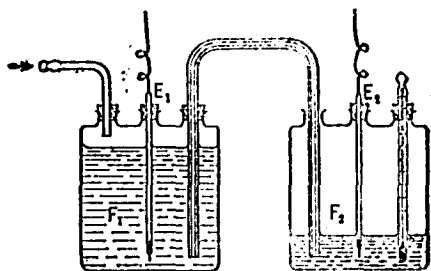
有等游子，竟能將電雙層之電荷性倒換。例如，濃度超過每升 10μ - 模 Th^{+++} 之溶液，似能將毛管陰電荷倒換為陽荷。染料結晶紫之有機游子，發生同一效應。故強烈消電作用，時或將原有電荷倒換。

關於電內滲試驗，可利用粉末壓成於圓柱體內以製之毛管行之，如 Perrin 氏(4) 早期工作，及 Labes 氏(5) 最近研究所用者。

§ 3.04 流動電位

研究本現象，亦以利用毛管較善於多孔皿。當水受逼而透經該管時，則置於管兩端之兩電極間，將發生電動勢。第 307 圖所示儀器，適用於本實驗。如是可獲得較大之電位。例如以研究導電率之量度 (conductivity measurement) 的純水作試驗，則施於水面之壓力，每一大氣壓產生 25 伏特。

Kruyt 氏⁽⁶⁾曾研究電解質溶於水時，對於流動電位之效應。其成績如第 303 表所載，及第 308 圖所剖示。流動電位之單位，以每厘米汞高壓力所含之毛伏特(millivolts/centimeter mercury pressure)，即 m/p 表之，此可知所參加之電解

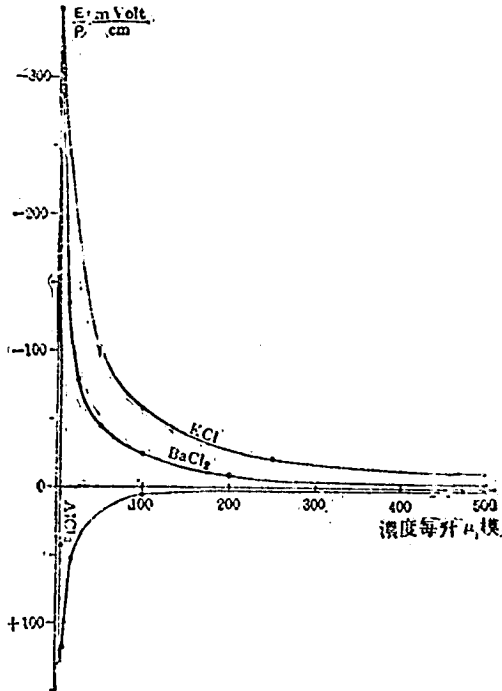


第 307 圖

質，使流動電位減低。液體既向陰極流動，故其對於毛管而言，乃屬陽電性；故陰向游子之電荷，相反於壁上者。陰向游子化合價，在此處之影響，

第 303 表 流 動 電 位

電 解 質	濃 度 (每 升 μ - 模)	汞高一厘米所生之電位 (毛 伏 特)
KCl	0	350
	10	102
	100	57
	250	23
	500	13
	1000	4
BaCl ₂	0	350
	10	139
	25	79
	50	44
	100	25
	200	9
AlO ₃	1000	1
	0	350
	0.5	52
	1	+ 42
	2	+122
	3	+120
	4	+100
	10	+ 52
100	+ 6	
500	+ 1	



第 308 圖

頗為顯著，帶三個陽電荷之鋁游子，則竟能將壁上電荷性倒換。氫游子及有機陰向游子之效能，則遠超乎其化合價所應有者。

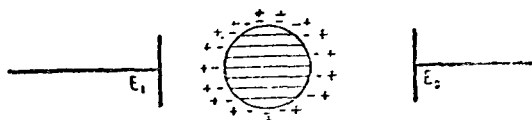
膠結之粉末體，亦可供流動電位實驗之用，Briggs 氏 (7) 關於木質纖維紙漿之研究，其殷鑒也。

§ 3.05 電透作用

關於電透作用之實驗成績，有如前數節所載者。

受電位影響而移動的粒子之電荷性，乃因該粒子所由構成的材料性質而定。設其為中性或酸性，則粒子電荷為陰性；至若金屬氧化物，及其他具鹼性物體，則粒子電荷為陽性。

第 309 節依前文數節之資料，以剖示一粒子及其電雙層。



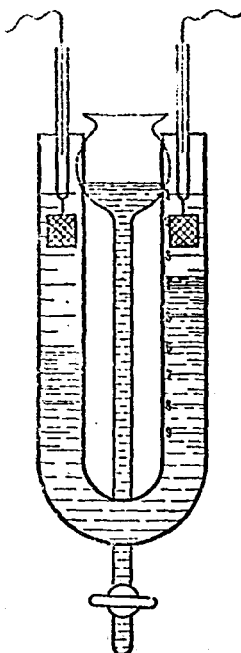
第 309 圖

電解質參入對於油模粒之影響，曾經 Ellis (8) 及 Powis (9) 兩氏詳盡探究。所得結果，與前文論調，完全諧合，諸游子效應，亦有關於被吸撮之情況。

電透速率測定法有二，其所依據之原則亦互異。(10)

(1) 凡膠溶液及其所與接觸之純散佈媒層間，察見有顯著之邊界存在時，兩液交界面，因受電壓而生之移動，可以量度。故本實驗法，有賴於所有膠粒全部移動之觀察。

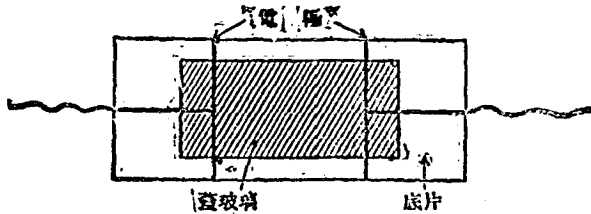
第 310 圖所示為 Burton 氏(11)以作此試驗而構成之儀器。U 管下部所盛為膠溶液，上部為純散佈媒；陰陽兩電極浸插於純散佈媒中。溶液乃由中間之漏斗灌入。其他學者對於本儀器之修改，多少不等。此測定之困難點，約有數端，且其應用僅限於凍類之具有顏色，足使邊界層（膠溶液與純散佈媒之間），為可察見者。然邊界層外表常隨實驗進程而改變，有礙準確測量。時或可用紫外光 (ultraviolet) 照射，以顯出無色凍與蓋於其上之水層間的邊界。例如，紫外光可使蛋白粒發生熒光 (fluoresce light)。(12) 顯現邊界層之另法，為使一光柱 (beam of light) 由管上端射入，以致膠溶液產生丁鐸爾效應。(13)(14) (參看 § 12.04) 邊界層幾永為電極上所生之極化物 (products of polarization) 所騷擾，故在 U 管兩端附近處，各接以支管，而置兩電極於其中為佳。(14)



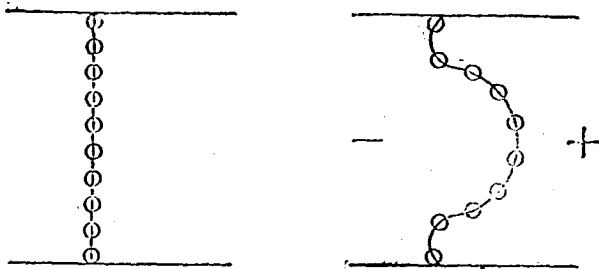
第 310 圖

(2) 測定電透速率之第二法，則僅限於單粒子之觀察。法以顯微鏡(15) 或超度顯微鏡(16) (兩者之擇用，視粒子大小而定) 觀察試品，並同時設有

裝置，以顯微度地 (microscopically) 繼續追隨粒子電透動作。所欲觀察之物，必須置於兩電極之間。應用此法之裝置，曾有數種。其原理如第 311 圖所示。



第 311 圖



第 312 圖

諸粒子既在布郎氏活動中，故必須作多次觀察，而取其平均值。有一種嚴重之騷擾事情，在前法已有多少地位，而尤以在本法為甚者，厥為實驗器皿中液體，依壁作電內滲流動。例如，玻璃壁間若為荷陰電之粒子所盛填，則粒子向陽極移動而近壁，液體流向陰極，有如 § 3.03 所述。但此流動液體帶有粒子，故最近壁處之粒子，趨向一方（陰極），稍遠處之粒子為固定的，而管中粒子則流向反方（陽極）。⁽¹²⁾ 在離管壁遠近各處觀察所得，足使推算而得真正之電透速率。⁽¹⁷⁾

§ 3.06 移動電位 (Dorn 氏效應)

粒子可因重力而致移動。吾人須置兩電極於粒子墜經的液柱之頂上，及其底下。但此項試驗難於實行，故迄今僅得粗略成績而已。最近之研究，有 Burton 與 Currie 兩人⁽¹⁸⁾之報告，可供參考。

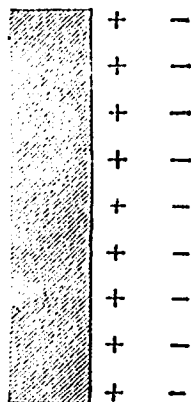
§ 3.07 電荷與電位

在 § 3.03 吾人假設雙層之存在 (此概念乃 Helmholtz 氏所首倡), 以解釋毛管電現象。將於 § 6.01 見及此種解說之適用範圍。

設有一壁於此 (如第 313 圖), 帶有電雙層, 則壁上之陽電荷, 可謂由內層 (以壁作中心而言) 陰向游子而成, 而外層則帶有等量之陰電荷。實則此兩層互相作用而成一蓄電器。此器之兩片間, 存有電位差 E , 具下述之關係:

$$E = \left(\frac{\Sigma \pi \delta}{D} \right) e$$

式中 δ 與 D 代表片間之距離及片間介質之介電常數 (dielectric constant)。於 δ 與 D 為常數 (往往假設如是) 時, E 與 Σ 常作一定之比, 故似可將「電雙層之電位」 E (即電雙層兩層間之電位差), 與「壁上之電荷」 e , 交互通用。此處暫用此種通常簡易之說法, 但同時須明瞭, 此間所涉及及某種假說之武斷性。(參看 § 6.01)



第 313 圖

下文第六章將指出, 在膠態化學上, 電雙層之電位一數量, 比壁上電荷更為基本。為教學計, 吾人仍沿用「電荷」(charge) 一詞, 惟將於下文指出應用名詞時, 應有之各種限制。

參 考 文 獻

- (1) 此項材料之概括的覆溫, 見於 Froundlich, *Kapillarchemie* 2d. und 3d. ed. p. 391.
- (2) A. Frankln 氏總括之 *Ergebn. Exact. Naturw.* 7, 235 (1928).
- (3) G. von Elissasoff, *Z. Physik. Chem.* 79, 385 (1912).
- (4) J. Perrin, *J. Chim Phys* 2, 601 (1904); 3, 50 (1905).
- (5) R. Labes, *Z. Physik Chem.* 110, 1 (1925).
- (6) H. R. Kruyt, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 17, 615 (1914); 19, 1021 (1917); *Koll. Z.* 22, 81 (1918).
- (7) D. R. Briggs, *T. Phys. Chem.* 32, 641 (1928).
- (8) R. Ellis, *Z. Physik Chem.* 78, 321 (1911); 80, 597 (1912); 89, 145

(1915).

(9) F. Powis, *Z. Physik, Chem.* 89, 61 (1915).

(10) 關於此種技術的欲求之置溫,可參考 H. R. Krutz, *Koll. Z.* 37, 338 (1925); 44, 22 (1928).

(11) E. F. Burton, *Phil. Mag* (6) 11, 425; 12, 472 (1900); 17, 583 (1909). 又可參閱: *The Physical Properties of Colloidal Solution* 2d. ed. (London, 1921).

(12) The Svedberg, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 954 (1923).

(13) H. R. Krutz and H. J. G. Tondeloo, *Koll. Beih.* 29, 413 (1925).

(14) H. R. Krutz and P. O. van der Willigen, *Koll. Z.* 44, 22 (1928).

(15) 本參考 8, 9.

(16) The Svedberg, *Nora Acta Upsaliensis.* (4), 2, No. 21 p. 149 (1907); *Koll. Z.* 24, 150 (1910); H. R. Krutz, *Koll. Z.* 19, 161 (1910); H. R. Krutz and A. E. van Arkel, *Koll. Z.* 32, 911 (1925); van der Grinton, *J. Chim. Phys.* 23, 220 (1920); P. Tuorila, *Koll. Z.* 44, 11 (1928).

(17) M. van Smoluchowski, *Gratz's Handbuch der Elektrizität und Magnetismus* Bd. 2, 370 (Leipzig, 1914). 於此文中,可得關於本章極其重要的摘要。

(18) E. F. Burton and J. C. Currie, *Phil. Mag.* (5) 49, 194 (1925).

第 二 編

抄 涑

第四章 粉凍之穩度

(Stability of Suspensoids)

§ 4.01 電荷與穩度(charge and stability)

從膠體於兩電極間，則生電透作用之現象。乃為 Linder 與 Picton 兩氏⁽¹⁾ 早於 1892 年間證實者。

迨 1906 年間，Burton 氏⁽²⁾ 於研究此種現象時，兼及於鋁鹽參雜，對於金粉電透速率之影響，乃知該粉穩度之如何同時改變。其成績如下表：

第 401 表

所加氯化鋁 (每升毫克數)	電透速率(厘米/伏/秒)	凍之性質
0	3.30 (趨向陰極)	無限的穩定
0.19	1.71 (趨向陰極)	四小時後降落
.....	0	立即降落
0.38	0.17 (趨向陽極)	四小時後降落
0.63	1.35 (趨向陽極)	四小時後尚未完全降落

觀上表以知，參以微量氯化鋁時，金粉粒之電透速率，初則低減，繼而達於零，及所參之量再多加時，速率反增，顯係因粒子電荷性反乎其原有者故也。表中末行啓示，該粉之穩度，隨其電透速率低減而低減，無電荷粒子（即電透速率等於零的）之穩度，似係完全失去。

Burton 氏此項成績，核證 1900 年間 Hardy 氏⁽³⁾ 研究，而後為世人相繼所否認者。⁽⁴⁾ Hardy 氏研究受熱而成之變性蛋白粉，以知其受酸作用而生之變化，有異於受鹼作用者。受酸作用，則粉荷陽電而穩定，受鹼作用，則粉荷陰電（亦穩定）。但若酸鹼並無時，則降落。

Hardy 氏曾據此，謂膠溶液惟於其粒子荷電時，方能穩定。若電荷消失，則粒子聯結成團，而脫離其原在之液體。降落作用發生於等電點

(isoelectric point)時，

隨後 Powis 氏⁽⁶⁾ 研究所得，指示欲使膠粒俘落，無須將其電荷完全消除。僅將膠體與其媒劑交界面之電位，減低至特殊限度，即可發生俘落作用；Powis 氏稱此限度為臨界電位 (critical potential)。某油模 (oil emulsion) 電雙層之電位為 46 毫伏特；當此電位低降至 10 毫伏特時，則油模聯合而與水分離。以他種液作試驗，亦得類似結果。⁽⁶⁾

Hardy, Burton, Powis 等輩之成績，對於膠態化學，有重要之意義，猶以對於液為然。實驗顯示液類膠溶液穩度，繫乎該粒子之電荷。此等液之情況，及其穩度之如何消除，可述敘如次：

吾人所論及之膠粒，乃為電雙層之電荷所包護而不致互相觸撞者。此等粒子，常在劇烈活動中，而反覆互相趨近，然每兩粒子之電勢範圍，則因電性相同，故不能交錯。由是粒子間距離過遠，致其表面之各種力，不能作用，故粒子不能結合。粒子電荷愈低減，則粒子間距離愈近，而粒子結合之障礙亦愈小。若無電荷在場，則凡粒子每相撞即相結合。在該種情形下，則諸粒子之「附着可能率」(probability of adhesion, 即附着次數，與相撞次數之比率。)等於 1。設邊界層之電位，非等於零者，則粒子相撞大都無結果。惟粒子中具較高速度者，方能侵入抗阻範圍而生附着。^(註)其時附着可能率，當在 0 與 1 之間。

是故俘落之機程，取決於碰撞可能率(probability of collision)及附着可能率。前者之主因，為溫度及濃度，後者之成因，在於液系時，顯係液之電荷。

據此，則 Hardy 與 Powis 兩氏之俘落原則，祇適用於附着可能率完全取決於電荷之膠體，即僅適用於液。

下文 (§ 13.02) 將論及液附着可能率之成因，另復有一種。當年 Hardy 氏說之被反對，由於當時學者所研究乃為液系，而液之附着可能率，非完全取決於電荷。

研究關於電解質對於液類穩度之影響，以測定所謂「限度值」(limiting values)(亦稱俘落值(flocculation values)或沉澱值(precipitation values)。)限度值之通義，為將每升液在某時間內完全沉澱時，所需電解質之毫模數。濃度之計算，通常以液加電解質而得之總體積為依據。^(註)

(註)運動平均速率，當係因溫度而定，惟某粒子之速率，則係隨巧的，有如下述(\$7.05 末段)。

測定浮落值之法，可以試盃數個各盛 10cc 凍，然後各加 10cc 濃度互異之電解質。經指定時間後，將諸液檢驗，以測定何者經已完全沉澱。再如法另作試驗，惟此次所用電解質之濃度，乃介乎前次實驗中完全沉澱時所需最低之濃度及其最近的較稀濃度之間者。

至若電解質液與凍液參和，須經若干時間後方屬最宜於審定浮落值，要視凍之性質如何而定。實驗情況之擇定，通常以能易於複設為標準，如是則僅於規定時間，如一或二小時，作觀察，猶屬未可，並須於每次試驗中，應用同一之參和法及振盪法。

以此法測定沉澱值時之情況，是否即「臨界電位」的，實屬疑問。然關於浮落速率實驗（詳見 § 7.02）所顯示，完盡浮落時，粒子電位與臨界電位頗相近；故即使有所差異，其量亦小，且恆定。

茲將 As_2S_3 凍⁽⁷⁾ 與金凍⁽⁸⁾ 兩系之浮落值，列如第 402 表。

第 402 表 浮落值

電解質	浮落值 (每升著模)		電解質	浮落值 (每升著模)	
	As_2S_3	Au		As_2S_3	Au
一價陰向游子			二價陰向游子		
LiCl	58	—	$MgSO_4$	0.81	
NaCl	51	24	$MgCl_2$	0.72	
KCl	50	—	$CaCl_2$	0.05	0.41
KNO_3	50	25	$SrCl_2$	0.03	
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	63	23	$BaCl_2$	0.09	0.35
HCl	31	5.5	$ZnCl_2$	0.08	
$\frac{1}{2}H_2SO_4$	30		$(UO_2)(NO_3)_2$	0.64	0.28
氯化苯胺	2.5		硫酸金雞納	0.24	
氯化水酸鹼	0.5		Bonzidine nitrate	0.09	
氯化糖栗鹼	0.4	0.54	$CuSO_4$	—	0.615
結晶紫	0.16		$PdCl_2$	—	0.007
新洋紅	0.11	0.002	$PS(NO_3)_2$	—	0.002
三價陰向游子			四價陰向游子		
$AlCl_3$	0.093	—	$Th(ON_3)_4$	0.090	
$Al(NO_3)_3$	0.095	—			
$\frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3$	0.090	0.009			
$Co(O_3)N_3$	0.080	0.003			

由表中無括號字所記之電解質，可得下述諸事實。此兩種電，皆帶陰電荷；所加電解質中之陽向游子，其電荷亦屬陰性，對於俘落過程中，似佔次要地位。反之，陰向游子之化合價，則為所加電解質之俘落能力的主要成因。在 As_2S_3 凍上，三種鹼金屬之俘落值，皆約為 50 毫模，鹼土金屬者，約為 0.68 毫模，而鉛及銻的，則近乎 0.1 毫模。在金凍上，亦同此次序。此種化合價對於俘落之顯然關係，通稱曰錫路斯·哈迪氏律 (Schulze-Hardy's rule) (參看 § 11.02)。

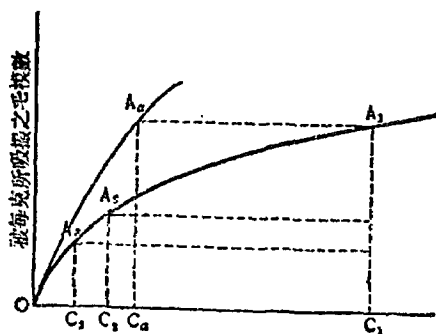
上表中用括號內所記之電解質，與此種簡單法則相等。氫游子的，有機游子的，及重金屬游子的俘落能力，皆大於依其電荷推算而得者。

二十餘年前，Freundlich 氏⁽⁹⁾曾演得一典範學說，其目的不僅在說明俘落能力何以隨電荷性與凍相反之游子化合價而增高，且及於其突增之故。 As_2S_3 之俘落上，設以鉛之俘落值為 1，則鉍者為 7，而鉀者則超乎 500。概言之，此說雖未盡合，然亦常逼近事實，故於本文中，仍佔重要位置。

Freundlich 氏思想之基礎，乃以為一切輕金屬無機游子，及無機陽向游子之被吸攝度皆相同。故第 401 圖粗大之等溫吸攝曲線乃與一切無機游子者同（重金屬游子除外）。圖中橫坐標為膠溶液每升所含之模濃度，縱坐標為每克吸攝媒所吸攝膠體之毫模數。

前於 § 3.05 曾予敘明，凡呈電透現象之粒子，其電荷皆在電雙層中。當所參入之電解質，因其與膠體電性相反的游子電荷之大小，而將該粒子電荷消除時，照理可以假設，此游子作用於電雙層之電荷，結果成游子之交換（有如 § 2.06 所論及）。及電雙層之騷擾。

設將電荷低降至臨界電位，所需之一價陰向游子量為 A_1c_1 （第 401 圖）；則改用二價游子時，所需分子數，當為此量之半，而改用三價游子時，則所需者為其三分之一（ $A_3c_3 = \frac{1}{3}A_1c_1$ ）。



第 401 圖

與此數項被吸攝量 (c_1, c_2, c_3) 平衡之游子濃度, 不獨隨游子化合價增高而減少, 且因等溫吸攝曲線之特異狀, 以致被吸攝量為單簡比例時, 溶液中游子濃度, 有甚不相稱之差異。

設所論及者, 為高度被吸攝游子, 則另一等溫吸攝曲線, 如第 401 圖之左方, 足以表示其實際情形。所吸攝之量數, 為 $A_0 c_0$ 時, 液中游子濃度 c_0 , 遠低於前文所論及者, 故達同一消電效應時, 所需游子濃度亦低減甚多。此足以解釋何以第 402 表括號內所記之電解質, 其俘落值較小於其他同化合價游子者。由 § 3.03 已知氫游子, 有機游子, 及重金屬游子等之被吸攝度, 皆超乎其他游子者, 故其等溫吸攝曲線, 亦必較為陡峻。事實上, 由實驗之結果, 以知此等游子, 被 As_2S_3 粉末吸攝度之次序, 有如其俘落值者。第 402 表列有數種有機游子之俘落值; Freundlich 氏曾顯示, 在中以苯胺氯化氫 (aniline hydrochloride) 之被吸攝度為最小, 而新洋紅者為最大。

新洋紅最宜於表演俘落作用, 實由帶異性電荷游子之被吸攝。置等量 As_2S_3 凍於數試盃, 依次參以量數漸增之新洋紅溶液, 則見俘落完盡之試盃中, 液色消失, 惟其沉澱顏色, 非若 As_2S_3 者, 而係顯然的紫色。是則除俘落作用而發生者, 為着色游子之沉澱。氫游子似被遺於上層液中 (參考 § 2.06)。

故關於有機游子, 較強被吸攝度之討論, 顯然亦適宜於重金屬者。此點已顯現於第 402 表所列 Cu, Pd, 及 Pb 等游子對於金凍之影響。此現象之存在, 難於 As_2S_3 凍中顯出, 蓋散佈媒中之硫化氫, 與重金屬鹽反應故也。第 403 表列有關於 HgS 之資料, ⁽¹⁰⁾ 其水解所生之硫化氫量數,

第 403 表 凍之俘落值

電 解 質	俘 落 值	電 解 質	俘 落 值
一價陰向游子		二價陰向游子	
NaCl	13	SrCl ₂	0.88
KCl	10	BaBr ₂	0.98
NH ₄ Cl	10	(UO ₂)(NO ₃) ₂	0.79
AgNO ₃	0.44	HgCl ₂	0.11
ThNO ₃	0.14	Pb(NO ₃) ₂	0.060
HgNO ₃	0.07	CuSO ₄	0.047

較少於前者甚多。於此，後見重金屬游子之強大俘落作用。Morawitz 氏(11)及 Freundlich 與 Schucht 兩氏(10)指出，重金屬游子被吸撮度實較強於輕金屬者。

據吾人所得毛管現象之知識，使吾人相信電荷性與膠粒相同之游子，對此等現象（參看第三章），非全無影響，尤以陰向陽向游子之被吸撮度，有巨大差異，或兩者化合價不同時，為然。例如，在測定俘落值時，察知強陰性陽向游子，可將陰性凍之俘落值，略為增高。第 404 表載有數種含有性質大異之陽向游子鹽類，對於 As_2S_3 凍俘落值，其間關係，極為明顯，無待贅述。

第 404 表

電 解 質	俘 落 值 As_2S_3	陽 向 游 子 性 質
檸檬酸鉀	7240	有機的，強吸撮，多價
乙酸鉀	149	有機的，強吸撮
甲酸鉀	80	有機的，強吸撮
硫酸鉀	66	無機的，二價
氯化鉀	50	正常
硝酸鉀	50	正常

消電及俘落，似非完全由於帶異性電荷游子之作用，而係電解質中，陰向，陽向兩種游子效應之差異，(12)其結果，往往為帶異性電荷游子之影響佔優勢。

關於荷陽電之凍類，可作與前文相似之敘述。

第 405 表（見下頁）列有數種電解質對於 Fe_2O_3 凍之俘落值。(13)單價陽向游子自成一組，雙價者又另成一組。陰向游子在此處之影響，乃屬次要。例如，氯游子究以氯化鈉的抑氯化鉍的資格在場，無關重要。此兩種鹽俘落值之差異度，並不大於第 402 及 403 表所載者。此處 OH 游子，佔有特殊地位，有如 H 游子在第 402 表上所佔有者。

化合價與俘落值之密切關係，可以 Matsumo 氏(14)研究為例。氏以含各種化合價的陰向游子之鉍錯鹽，加於 As_2S_3 凍，使生沉澱，所需

第 405 表 Fe_2O_3 凍之俘落值

	電 解 質	俘 落 值
一 價 游 子	KI	10
	KNO_3	12
	KBr	12
	KCl	9
	NaCl	9.2
	$\frac{1}{2} \text{BaCl}_2$	9.6
	$\frac{1}{2} \text{Ba(OH)}_2$	0.4
二 價 游 子	K_2SO_4	0.20
	Th_2SO_4	0.22
	MgSO_4	0.22
	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.19

濃度如次：

鉛鹽價	每升毫模數
1	5000
2	160
3	22
4	5
5	(缺)
6	0.7

上表關於一價鹽之俘落價，所以為 5000 毫模，而非若第 402 表之為 50 毫模者，乃因 Matsumo 氏所用試驗之方法不同之故。第 402 表之值，及完盡俘落所需之濃度，而氏所測定者，則為開始俘落時所需者。此值之效用，一若通常之限度值，惟其所相當者，為另一較低之吸撮當量，及另一較高之臨界電位，名為第一臨界電位，所以示異於第二臨界電位，即本文簡稱曰「臨界電位」者是也。

§ 4.02 被俘落凍所牽降之電解質

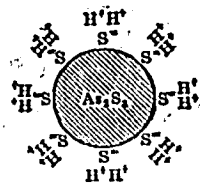
前節鼓及以新洋紅作實驗時，可以表演異性電荷之游子被牽着。吾人

復可以測定此種游子沉澱之數量。

遠在 1901 年間, Whiney 與 Ober 兩氏(15), 已察見以 $BaCl_2$ 使 As_2S_3 沉澱時, 沉澱含鉍而不含鉍。在俘落以前, 溶液含鉍 0.1675 克, 以後則為 0.1523 克。同時之鉍量, 則分別為 0.0865 克及 0.0863 克; 兩量可謂相同。

此種游子之轉移, 使吾人能以準確地審核 Freundlich 氏學說之準確度。茲先擬一俘落作用之機程, 以為討論之根據。

膠粒以電雙層形式荷電, 第 402 圖所示, 為凍中 As_2S_3 粒子情況之圖解。設電荷之大部分, 乃來自該凍在製備過程中所完全的(或局部的)吸撮之硫化氫。



第 402 圖

其結果, 氫游子及硫游子作定方編排而成電雙層。硫游子居內層, 隣近粒子, 而氫游子則存於外層。受氯化鉍之參和, 而粒子將鉍游子選撮。因此邊界游子之規排被騷擾, 電荷遂以消除。同時, 氫游子既為鉍所置換, 而非電性地維繫於硫游子, 乃取鉍在散佈煤中原有位置而自代之, 致俘落作用發生後, 散佈煤呈酸性反應(參看 § 6.04)。

設謂 Freundlich 氏俘落說 (§ 4.01) 為適合, 則可逆料在限度值時之濃度中, 被沉澱所帶下之各種電解質的陰向游子量數, 應彼此相當。欲將原有電荷低減至其臨界值, 需要某量之異性電, 即定數克當量之陰向游子。實際上, 確證此種推論之事件, 亦有數起, 如第 406 表所示:

第 406 表
在俘落值時, As_2S_3 凍所吸撮之陰向游子量

游 子	俘 落 值 (每 升 溶 模 數)	被 吸 撮 量 (每 25 克 As_2S_3 所 吸 撮 之 毫 當 量 數)
K+	50	2.05
苯胺+(aniline)	2.5	1.85
新洋紅	0.1	1.90
Ca^{++}	0.6	2.50
Sr^{++}	0.6	2.05
Ba^{++}	0.6	2.15
UO_2^{++}	0.6	2.20
Co^{+++}	0.09	1.72

表中末行所載，為沉澱所吸撮之游子量數（毫當量），此沉澱之生成，在所加之電解質濃度等於俘落值之時。

依此種資料，則見諸電解質俘落值，雖大不相同，然所被吸撮之各種陰向游子，可稱為電當量（electro-equivalent）。例如，鉀與新洋紅之俘落比值，雖為 500:1，然兩者之被吸撮量，相差僅百分幾而已。

關於 HgS 凍類之研究，不若第 406 表所載之美滿。

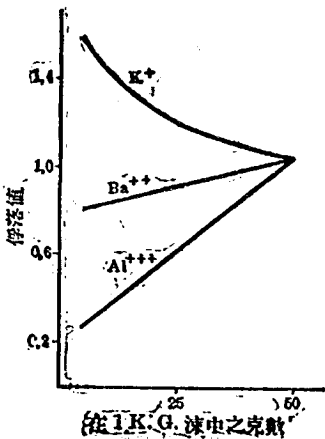
然關於錫荷 Al_2O_3 凍之實驗，亦復得圓滿成績，表徵在俘落值時，被吸撮陽向游子之當量性。(17)

雖然，此種當量性，殊非係普通現象。晚近 Freundlich, Jeachimsohn 與 Effisch 三氏(16)曾為文指出於 As_2S_3 凍及金凍上，此種當量性，均不存在。早期與近代資料之差異，將於 § 6.02 解釋之。

4.03 俘落值與凍之濃度

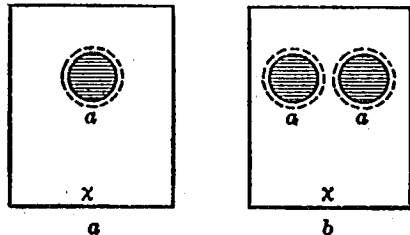
吾人若檢驗俘落值之如何倚賴於凍中膠態物之量數，則俘落機程，益加明瞭。(19)

滲水於 As_2S_3 凍，以成數種濃度不同者，然後研究其俘落值，則得如下之結果(第 403 圖)。圖中諸曲線之共同點，表面凍在某濃度時，K, Ba, 與 Al 等三種游子之俘落值，皆設為 1 單位。由圖可見將凍稀化，則 K 之俘落值增大，Al 者減低，而 Ba 則介乎兩者之間。



第 403 圖

依此可得如下之推論：——
設第 404 圖 a 象徵某濃度之某種凍。第 404 圖 b 所表之凍，其濃度倍於前者。當



第 404 圖

每一粒子已吸撮某量數後，俘落遂乃發生。設此量(a)乃由恆溫度 x 之液中被吸撮以出者。今以 n 代表粒子數， γ_1 表第 40a 圖 a 情形時之俘落值，即得：

$$r_1 = x + na$$

而在第 40b 圖時之情形為：

$$r_2 = x + 2na$$

由是可以逆料，凍之較濃者，大概其俘落值亦較高；反之， r 值隨凍變稀而低減。

俘落值愈小，則其濃度之關係亦愈顯。吾人已知單價游子，在某量數等於俘落值時，所被吸撮者，僅乃一小部，故與 r 值比較， na 或 $2na$ 之值，異常渺小。至三價游子，其俘落值頗小，則幾全部被吸撮。其 r 幾等於 na ，故俘落值與濃度間，必有顯著之關係存在。

前於第 403 圖上，已見及 Ba 及 Al 游子之結果，切合此項理論。惟單價 K 游子，則適反乎此；稀凍俘落值較大。有一成因於此，為本討論中所忽略者；即凍變稀，使其粒子相互距離較大，故減低其抨撞可能率（參看 § 5.02）。故欲使此稀凍在與濃凍相等期間內俘落，必須增加其附着可能率，足以抵償抨撞可能率之低減然後可。

不特吾人先前之討論為然，實則任何涉及電荷與俘落關係之一般討論上，必須假設抨撞可能率為常數，而後論及附着可能率。

在單價游子，附着之可能率效應低小，故抨撞可能率佔優勢；在 Al 游子，則前項效應甚著，因而佔優勢。Ba 游子介乎兩者之間，其凍之俘落值與濃度幾不相關，實則 r 之值，隨凍變稀而略減。

然此種關係，在一切游子上，非盡相同。因凍變稀而生俘落值提高之傾向，時或不限於單價游子，且及於多價游子（例如金凍）。⁽²⁾ 其他如 Fe_2O_3 之凍類，即使有單價游子存在時，多價游子俘落值減低之傾向，仍佔優勢。⁽¹⁹⁾

§ 4.04 俘落之熱效應及體積變

所值得注意者，秒凍俘落時，幾無任何可察之熱效應，而體積之變更，亦甚小，或竟無有。Linder 及 Pictet 兩氏⁽²¹⁾ 已見及之（參看 § 11.02）。Kruyt 與 van der Spek 兩氏⁽²²⁾ 曾以精密儀器，測驗 As_2S_3 凍之俘落熱，發見其數量實際可當為零。故所謂放出之表面能，數量極小，以致無

熱效應發生。此乃源出於下述兩種理由之一：或因固～液間邊界張力過小；或因（此乃較為近似之原因）俘落時所消除之表面面積過小。實則吾人亦有理由猜料，謂粒子聚結時，其互相連着，僅發生於數點上（參看 § 7.04）。有等事情中，曾發覺可察之熱效應，⁽²³⁾但 Mathews 與 Browne 兩氏則表證此種效應之主因，為真溶液上之反應，與俘落作用並行者。其中僅一小部份，可指為俘落時，因被吸撮物改換而發生之吸撮熱。

§ 4.05 總括

本章述及秒涑穩度，繫於其電荷，而電解質作用，乃基於一種吸撮程序；故所沉澱之膠態物量數，與用以產生此沉澱之電解質量，兩者之間，顯無準量學的關係存在。吾人現在明瞭準量關係之缺乏，乃膠態系之特性，前 (§ 1.01 p. 1) 經已論及。Van Bemmelen 氏於 1890 至 1910 間，致力研究膠態化學；是為注力於準量關係缺乏的先進之一。

前文數節，曾將膠粒之電荷，及此量中必須消除以生沉澱等，反覆討論。今須更進而形成一種關於粒子之電荷的量數觀念。吾人既已稔悉關於交界面電荷之諸現象（參看第三章）。所應繼續探討者，有電透速率如何量數地與粒子電荷有關，玻壁之電荷，與流動電位有何關係等等。此類問題，對於此章詳論之。

參 考 文 獻

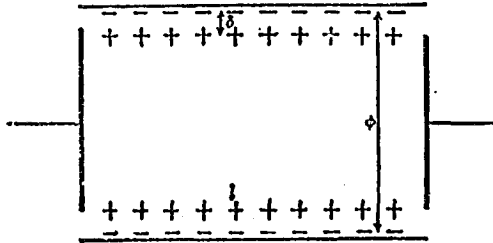
- (1) S. E. Linder and H. Pietsch, *J. Chem. Soc.* 61, 148 (1892); 71, 568 (1897).
- (2) E. F. Burton, 見第三章文獻 18.
- (3) W. D. Hardy, *Z. physik. Chem.* 33, 385 (1900).
- (4) J. Billitzer, *Z. physik. Chem.* 45, 307 (1903).
- (5) F. Powis, *Z. physik. Chem.* 89, 183 (1915).
- (6) H. R. Krzyż and D. R. Briggs, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam*, 32, 384 (1929).
- (7) 根據 H. Freundlich 之度量 (*Z. physik. Chem.* 44, 129 (1903), 此種測定曾應用於數種凍類，其結果與複算稍有出入。(參閱 H. R. Krzyż and Jac. van der Spok, *Koll. Z.* 23, 1 (1916)). 所以此項資料頗不可靠。
- (8) 根據 H. Freundlich and G. von Elissacoff, *Z. physik. Chem.* 79, 385 (1912); 及 H. Morawitz, *Koll. Beih.* 1, 301 (1910). 參閱該頁之腳註。
- (9) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* 73, 385 (1910).
- (10) H. Freundlich and H. Schucht, *Z. physik. Chem.* 35, 641 (1913).

- (11) H. Morawitz, Koll. Beih, 1, 301 (1910).
- (12) H. B. Weiser 氏 "The hydrous oxides" (1920); 與 "The colloidal salts" (1928). 附帶。
- (13) H. Freundlich, Z. Physik Chem. 44, 129 (1903).
- (14) K. Matsumo, J. Coll. Sci Imp. Univ. Tokyo 41, Art. 11 (1921).
- (15) W. R. Whitney and J. E. Ober, J. Am. Chem. Soc. 23, 852 (1901).
- (16) 此項資料來自 Whitney and Ober 之著述; H. Freundlich, Koll. Z., 1, 311 (1907); 及 Z. physik. Chem. 73, 385 (1910).
- (17) J. A. Gann, Koll. Beih. 8, 64 (1916).
- (18) H. Freundlich, K. Joachimsohn and G. Ettisch, Z. physik. Chem. 141, 249 (1926).
- (19) H. R. Krutz and Jac. van der Spek, Koll. Z. 25, 1 (1918). H. R. Krutz 氏於 Alexander's Handbook on Colloid Chemistry, Vol I. p. 306—322 中舉出此問題之詳盡目錄。
- (20) H. R. Krutz and A. F. van Arkel, Rec. Trav. Chim. 39, 615 (1920).
- (21) S. E. Linder and H. Pietsch, J. Chem. Soc. 61, 113 (1892); 67, 71 (1895); 87, 1927 (1905).
- (22) H. R. Krutz and Jac. van der Spek, Koll. Z. 24, 145 (1918).
- (23) F. Doornickel, Z. anorg. Chem. 66, 20 (1910); 67, 161 (1910); F. L. Brown and J. H. Mathews, J. Am. Chem. Soc. 43, 2336 (1921); F. L. Brown, J. Am. Chem. Soc. 45, 293 and 311 (1923).

第五章 電荷與穩度

§ 5.01 電內滲與電荷

第 501 圖解示水在管中，受兩電極間電位之影響而生之動作。設壁上電荷為陰性，因而電雙層陽性之部，在液之外邊。設 E 為電極間之電位差， l 為兩極距離， u 為液內一粒子之電內滲速率。若每秒鐘所移輸之體



第 501 圖

積為 v ，則

$$v = \phi u \dots \dots \dots (501)$$

電勢勝於摩擦力而生速率 u 。摩擦力正比於滯度 η ，及速率之低減度 $\frac{du}{dx}$ ，式中 dx 為粒子與壁之距離。液體內，液體速率係 u ，而電雙層陰性部分，又設為靜駐不動。則邊界層中，當有從 u 至零之速率梯度 (velocity gradient) 存於 δ 之距離間。吾人故得假設：

$$\frac{du}{dx} = \frac{u}{\delta}$$

摩擦力等於 $\eta \frac{u}{\delta}$ ，或從方程(501)而為 $\eta \frac{v}{\phi \delta}$ 。設兩電極間電位差為 E ，而距離為 l ，則電位梯度 $H = \frac{E}{l}$ 。設每平方釐米壁面之電量為 He 。當摩擦力與電勢相等時，可得：

$$He = \frac{\eta v}{\phi \delta},$$

或
$$e = \frac{\eta v}{H \phi \delta} \dots\dots\dots [502]$$

電雙層可比於蓄電器，蓋其有一陰電荷層及一陽電荷層，以 δ 之距離存於其間。若是之蓄電器，具下列關係：

$$\zeta = \frac{4\pi\delta e}{D} \dots\dots\dots [503]$$

式中 ζ 表示雙層之電位，而 D 則為兩層間物體之介電常數。設 i 表電流強度， κ 為液體比導 (specific conductance)，而 W 為電極間總電阻，則依據歐姆定律 (Ohm's law) 得：

$$H = \frac{E}{l} = \frac{iW}{l} = \frac{l \cdot \frac{i}{\kappa \phi}}{l} = \frac{i}{\kappa \phi} \dots\dots\dots [504]$$

以方程(504)之 H ，及方程(502)之 e 值代入方程(503)，遂得：

$$\zeta = \frac{4\pi}{iD} \eta \cdot \kappa \cdot v.$$

上文之推演，供應雙層中之電位 ζ ，及每秒鐘所輸運之體積 v 的關係，式中他項，可以直接量度得之。

§ 5.02 電透與電荷

設 u 為電透速率，則如節所言，摩擦力與電勢成平衡，故

$$\eta = \frac{u}{\delta} = He \quad \text{或} \quad \eta \frac{u}{\delta} = \frac{E}{l} e;$$

此兩式中各項之意義，與前節者相同，惟 u 則表粒子之速率。

將右方之 e ，代以其在蓄電器公式上之值，則：

$$u = \frac{\zeta ED}{4\pi \eta l} \quad \text{或} \quad \zeta = \frac{4\pi l}{ED} \eta u = \frac{4\pi \eta}{HD} u \dots\dots [505]$$

邇者，Debye 與 Hückel 兩氏 (1) 指出在球狀粒子時，前式之因數 4 應作 6。

此公式所指示者，在指定電位差 E 之下，雙層電位與電透速率 u 成正比。通常代入係數中之 η 及 D 之值，乃關於純水者。於研究凍類，在數種不同濃度電解質液之電透速率上，除濃度改變而 η 與 D 之值恆定外，不應如是代入。膠態化學所涉及之電解質濃度如是之低，故此等濃度對於 η 之效應，可以忽略而無疑。惟對於 D 之效應則未盡然，將詳見於 § 5.05。

03 流動電位與電荷

公式推演，既詳於前兩節，故此處不復贅，惟將結果提出：

$$\zeta = \frac{4\pi}{D} \eta \kappa \frac{E}{P} \dots\dots\dots [506]$$

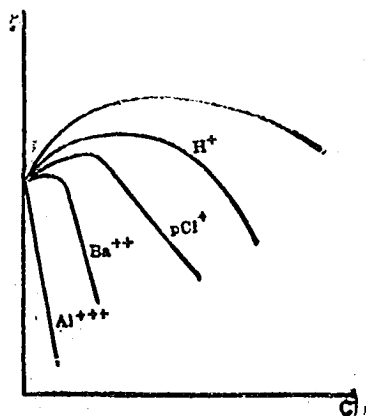
式中 κ 為比導， E 為流動電位 (flow potential)，而 P 為壓力施於液體而使其毛管一端入於他端者。在推演公式時，吾人假設 Poiseuille 氏律適用於流動中之液體。

§ 5.04 邊界電位之測定

由著者⁽²⁾之研究，得知表示純水之流動電位，因電解質參和而致降低 (參看 § 3.04)。但若以方程 [506] 計算邊界層近玻璃壁部分之電位，則有出乎意外者，蓋其電荷，不因濃度增大而致低減。其解釋為：濃度增高時，方式之 E 值，隨之以減，而 k 值則因之而增也。

第 502 圖示各種游子之邊界電位，隨濃度而生之改變。少量含單價或二價陰向游子之電解質，將邊界電荷提高。此增量既由於陰向游子，故在微薄濃度時，此項游子之影響，似超越單價游子或二價游子之消電效應。但在於三價游子，則其消電效應立即顯著。

前段之敘述，雖適用於 100μ 模 (1μ 模 = 10^{-6} 模) 以下之濃度，但在濃度較高時，則陰向游子降低電位之

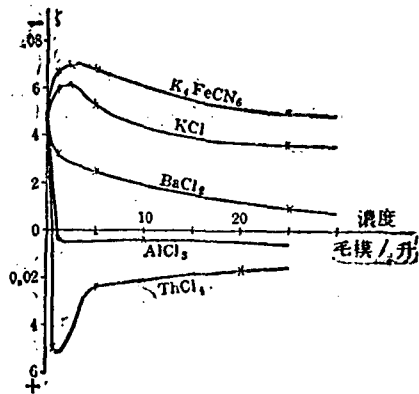


第 502 圖

效應增強。產生最小之低降者，為普通如輕金屬之鉀的無機游子，其次為氫游子，至若有機游子之對位氣苯胺(第 502 圖標以 pCl^+ 者)所發生之效應，更加強大。復次為二價游子之 Ba，末為三價游子之 Al，竟於 0.8μ -模之低濃度中，將電荷低減至零。除多價陰向游子若是依次低減效應而外，吾人可據此種研究，推論低濃度電解質，將邊界電荷提升，而至超過純水的；然較高濃度者，則低降之。

與上述試驗同時舉行之 Powis 氏⁽³⁾ 研究，亦得同樣結果。Powis 氏從油滴電透速率之測定，計得油與水界面的及玻璃與水界面的邊界電位。Powis 氏所用方程(505)對照 § 5.02 (p. 64) 所述 Debye 氏法，加以修正。

Powis 氏研究成績，示之如第 503 圖。於此，吾人復得見低濃度亦有將電位 ζ 提高，尤以多價陽向游子為然；例如， $K_4Fe(CN)_6$ 之四價陽向游子，將電位大為增高，有若 KCl 之氯游子焉。至於用 $BaCl_2$ 時，所以不見提高者，或關係於缺乏在濃度 200μ -模以下之測量故也。



第 503 圖

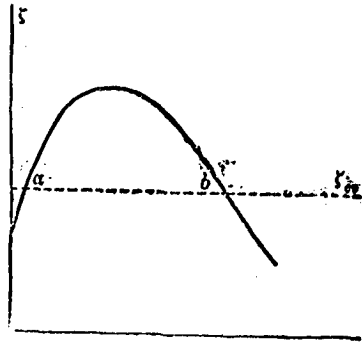
§ 5.05 前數節之內容，在膠態化學上之意義

前章已述及惟邊界層間電位高於臨界電位時，膠體方乃膠定。又由 §5.04 得悉在純水邊界層時之電位，通常不高，但可為少量電解質所增大。

第 504 圖概示邊界電荷 ζ ，隨電解質濃度之改變。虛線表臨界電位。由圖示知為求膠態之穩定，往往僅需微量電解質(a 點)，而過量電解質(b 點)則將穩度消毀。(惟於此圖上，所宜注意者，劈推(peptizing)電解質與俘落電解質，大都非同一物)。

為求凍之穩定，必須些微電解質之在場，吾人知之已久。概言之，使物體溶成膠溶液之手續，謂之劈拉，為達此目的，而參加之物體，謂之劈推劑(peptizers)。於此可見穩定膠體，必含些微電解質，以為劈推劑，此類微

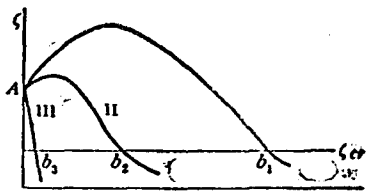
量電解質，往往於該膠體製備過程中得之。設故意過分地滲析以除去之，結果必致將穩度犧牲。例如，Graham 氏 (4) 及後 A. W. Thomas 與 A. Frieden 兩氏 (5) 察知之氧化鐵凍的過分滲析使其在滲析器中俘落。Kruyt 與 van der Willigen 兩氏 (6) 察之，有時僅以水滲稀之，已足發生俘落；荷陽電之 AgI (為 AgNO_3 所劈推者) 卽其例矣。Beans 與 Eastlack 兩氏 (7) 謂以電的方法製備金凍時，微量電解質之參存，乃屬必要。



第 504 圖

Ellis 氏 (8) 於其實驗上，察知 OH^- 游子，能將電位曲線之最高點，提高甚多。Powis 氏 (8) 顯示多價游子，同樣的招致顯著之最高點。陽向游子 (或因其化合價之高，或以其被吸撮度之強大) 愈能將膠體陰荷增高者，則其劈推效力亦愈大。陰向游子對於陽性膠體，亦復如是。三氧化鐵易為 FeCl_3 所劈推，其例也。大抵多價金屬之鹽，及酸中之氫游子，乃陽性膠體之適宜劈推劑。Heinz 與 Franz 兩氏之研究，為電解質劈推作用之美善表徵。二氧化錫凍，可以苛性鹼將沉澱之二氧化錫劈推而得。在製備此凍之過程中，苛性鹼與二氧化錫之比增高，以致電透速率亦增，故謂凍之電荷亦加增。

至若第 504 圖之 b 點，則顯然與俘落濃度有關，故 Powis 氏對於臨界電位之研究，亦卽關於此點。然最近之研究，則訓示 Powis 氏所得關於油模之類似簡單行爲，乃為普遍的。Powis 氏學說，可圖解如第 505 圖。 A 點表可含劈推劑凍之電位。曲線 I, II, III 表 ζ 之值 (由電透速率推算而得) 依次與單價，二價，三價游子之關係。據 Powis 氏學說，則表臨界電位 (ζ_{cr}) 之橫線上， b_1, b_2, b_3 ，三點所示為俘落濃度。但 Freundlich 與 Zeh 兩氏 (9) 及後 Kruyt 與 van der Willigen 兩氏 (10) 發覺曲線 I 之斜度 (slope)，非如第 505 圖所示者。卽 Powis 氏 (11) 本人亦已察得，在 As_2S_3 凍之曲線形狀，有異於該圖者 Kruyt 與 van der Willigen 兩氏謂此種異常事件，乃因由 u 值計算 ζ 時，未嘗顧及 D 之變



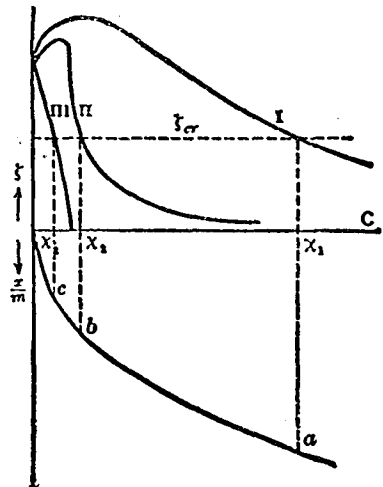
第 505 圖

此學說極適應於浮落能力巨大之單價游子，如木鱉鹼 (strychnine) 或新洋紅所生者。用此等物時，電解質之高濃度，及其隨之而生關於 D 之複雜事項，得以免除。此項試驗，又復強有力的佐證 Hardy-Powis 兩氏之整個觀念。

劈推劑之作用，詳下文第六章。

§ 5.06 總 結

前兩章之內容，可以第 506 圖括示之。圖之上半，表邊界層電荷，隨電解質濃度而生之改變。(參看第 502 圖)其虛線，表該凍之臨界電位值 ζ_{cr} 。(參看第 504 圖)下半表 KCl , $BaCl_2$, $AlCl_3$ 等三種電解質之等溫吸撮曲線。此部所用坐標之單位，既與上半所用者相同，故其表吸撮量之縱坐標，可以下向如圖。此圖下半即第 401 圖之倒式。圖之上下兩部，為同一意思之兩種表釋法。由上部可知電位降至臨界值時之濃度，由下半可得被吸撮陰向游子數，足以演成此項低降之濃度。故臨界電位值及與其相當之被吸撮量，必同在一平衡濃度。故第 506 圖能以總括前數章之內容。關於下半釋義應保留之點，有如 § 3.07 (p. 48) 及 § 1.02 中段 (p. 5) 所提及者〔參看下文 § 6.01 (p. 75)〕。



第 506 圖

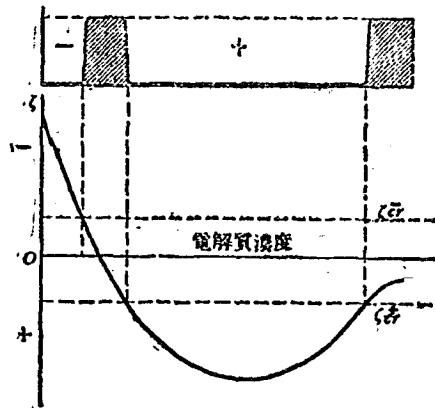
§ 5.07 不規則之秒類

前節之圖中，關於 $AlCl_3$ 之曲線，僅繪至電荷消除至於零值之處。

由 § 3.04 第 303 表可見多加 $AlCl_3$ 能使壁荷由陰性改作陽性；惟若繼續增加，則氣游子卒將陽荷中和而抵消之。

關於以 $AlCl_3$ 類之電解質，將凍浮落時諸現象，切合於邊界電位之改變。設漸加 $AlCl_3$ 於陰荷乳香凍，⁽¹⁴⁾ 遂見濃度低小時，發生浮落作用，濃度略高乃生電性與原來相反之凍，（即荷陽電者）。濃度再增，則又生浮落作用。此種事實，見於第 507 圖之上半，縱坐標為浮落量，而橫坐標為相當之鹽濃度；圖之下半，縱坐標為電位 ζ ，而橫坐標與前者相同。

由圖以見，初時得非浮落區域；但抵達陰性臨界電位時，浮落立即開始。電荷性倒變後，而陽性臨界達到時，此原始浮落域遂終結。此後 $AlCl_3$ 之濃度愈增，則其作用為浮落而係充電。故在第二非浮落區中，乳香凍為陽電性的。然陽性邊界層受陽向游子作用，其電荷因之消除，故其陽性電位，經最高值後，因陰性氣游子之抵消，而卒達臨界電位值。自此而後，乃入於第二浮落區。



第 507 圖

此種現象稱為不規則系 (irregular series)。凡陰向游子之電位降低效應，遠超乎陽向游子之電位提高效應時，此種現象發生。此種降低效應，或由於游子之巨大化合價，或由於其高大被吸撮度。故多價陰向游子與單價陽向游子聯合，遂生不規則系。但單價有機陰向游子，示有同樣作用。例如，硝酸木鱉鹼 (strychnine nitrate)⁽¹⁵⁾ 或新洋紅作用於 As_2S_3 凍，又 $AgNO_3$ 作用於 HgS 凍，⁽¹⁶⁾ 皆因陰向游子高度被吸撮而生不規則系。

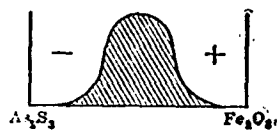
同類的理論，亦適應於陽荷凍。陽向游子於此生消荷作用，而陰向游子可將電荷提高。每遇陰向陽向兩種游子之性質迥然對照時，即生不規則

系。由是吾人可即明瞭，為何陽荷之氧化鐵凍與磷酸鈉（三價陽向游子對單價陰向游子）及與 NaOH，（兩種游子皆屬單價，惟陽向游子被吸程度較強）能成不規則系。(17)

5.08 凍與凍間之相互影響

(a) 相互浮落 (mutual flocculation)

將陽荷凍與陰荷凍參聚，附着可能率，自屬頗高，蓋因兩者電荷性相反，故能增進附着。設以微量陽荷凍參於陰荷凍，則某數粒子附着發生而無疑，但已結合的粒子之臨界電位仍未到達。惟足量陽荷凍參加後，方得完盡浮落。以陰凍參於陽凍時，同等理論亦屬適用。第 503 圖釋示此項事實。其坐標與第 507 圖者同。當電性相反之凍漸次參入之初，原有凍之電荷減低；但若臨界電位未達，則僅穩度低減，而無可察見之浮落。浮落區惟存於圖中有斜線密集之區。



第 508 圖

(b) 維護作用 (protective action)

例如以動物膠凍參於金凍（由溶於鹼性介質中之金鹽還原以製備之），則金凍似因此而對於電解質之浮落作用，獲得強有力之維護。

於下文第十三章，將見模凍往往不為電解質所影響。模凍（此處為動物膠凍）粒子，顯係被金吸吸，而將其性質之大部分傳給金粒子。

反言之，此項維護作用，可用以辨別各種模凍。Zsigmondy 氏(18)之金值 (gold number) 定義為：模凍中所含乾物料，適足以預防 10cc 金凍受 1cc 10% 氯化鈉參和後由紅變藍時之毫克數。第 501 表列有數種模凍之金值。末行所記為金值之倒數 (reciprocal gold-number)，故可為維護

第 501 表

膠 體	金 值	金 值 之 倒 數
動物膠 (gelatin)	0.005-0.010	200-100
酪質 (casein)	0.01	100
亞拉伯樹膠 (gum arabic)	0.15-0.25	7-4
德加根樹膠 (tragacanth)	2.	0.5
糊精 (dextrin)	15	0.07
澱粉 (starch)	25	0.04
矽酸凍 (silicic acid sol)	∞	0

作用之量度。

(c) U -值(U -number)

以蛋白質(模凍之一,物動膠凍屬之。)參於酸性金凍,則無維護作用。反之,此金凍反為微量之該模液所俘落。所謂 U -值(為 Zsigmondy 氏之 Umschlagszahlen)⁽¹⁹⁾乃模凍中所含乾物料適足以使 10cc 金凍變色時之毫克數。茲舉例如第 502 表。

第 502 表 U -值

膠 體	U -值
glycocoll	>80
hystidin	0.1 - 0.2
pepton	0.04 - 0.06
動物膠	0.002 - 0.004
albumose	0.002 - 0.004
酪質	0.002 - 0.004

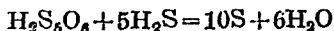
吾人將於第十四章見及模凍之電荷,受其所在之散佈媒中氫游子濃度影響而變;在酸溶液時為陽電性,在鹼液時為陰電性。於維護作用上,金凍及動物膠凍皆荷陰電。在處理 U -值時,吾人於酸性散佈媒中,將陰荷之金凍與陽荷動物膠凍參和。故當此兩種膠體以適當量數相和合時,結果相互俘落,過量之陽荷蛋白凍,當然生成陽荷「蛋白與金」之集合凍(aggregate sol),如第 508 圖所示。

(d) 敏化作用(sensitizing)

Brossa 與 Freundlich 兩氏⁽²¹⁾之實驗,指出受異性電荷模凍參和時,秒凍穩度低減。設以陰荷及將經電解質精密除淨之蛋白溶液參於陽荷之 Fe_2O_3 凍,則見粒子聯結。同時氧化鐵凍雖仍保持其穩度,但其電則已低減。然所需以沉澱該凍之電解質量數(即俘落值),似已大減。故吾人得謂所加之蛋白質,對於氧化鐵凍有敏化效應。前於討論第 508 圖時,可謂已涉及一種敏化作用。實非圖中非斜線密集之部所示,為異性電荷之凍參和時,電荷為之漸減。 U -值亦屬類之。

同樣,凍亦可互相敏化。以陰荷硫凍與電荷亦屬陰性之 As_2S_3 凍參

和，則見兩者可互相敏化。然此項性狀，自有其特殊解釋。硫凍之電解質劈推劑，似係五磺酸(pentathionic acid, $H_2S_5O_6$ ，參看 § 6.04 p. 83)。而 H_2S 則劈推 As_2S_3 (參看 § 4.02 p. 57)。此兩種劈推化合物，依下述方程互相反應：



結果遂令粒子邊界層，有所變動，而其電荷低減。⁽²²⁾惟如是之特殊情形下，電荷性相同之凍，方能互施敏化效應。否則，荷電相同之凍，互相間不生影響。

(e) 關於不規則系之舊觀念

往昔盛行之意見，以為關於不規則系之解釋，有異於前節 (§ 5.07) 所述及者。參 $AlCl_3$ 於稀乳香溶液，說者假設其時之 $AlCl_3$ 水解而成 Al_2O_3 凍，而最初發見之現象，為兩物交互俘落，同時其電荷由陰性改作陽性，有如本節(a)項所論及。最後氫游子或能將此乳香凍俘落。

此種解釋之一大缺憾，乃在前文經已述及之事實，氫氧化鈉作用於 Fe_2O_3 凍，而生不規則系。且也，吾人可將同一之組系修改，致令不規則系之正常徵象，得以顯然區別於相互俘落之現象。

例如，以 $Th(NO_3)_4$ 作用於中性(非酸性亦非鹼性)金凍，則生不規則系。但可用鹼性凍以研究之，其時之鹼，實亦將 $Th(NO_3)_4$ 水解也。⁽²³⁾第 503 表所載為此兩種凍之俘落值。

第 503 表 金凍 + $Th(NO_3)_4$ 溶液

	濃 度 (每升 毫 模 數)	
	中 性 凍	鹼 性 凍
第一俘落值	0.00600	0.02
第一俘落區之邊末	0.0030	ca 0.10
第二俘落值	20	ca 5

表中資料，顯示以 Th 游子產生沉澱，及以膠態性 ThO_2 發生俘落間之對照；前者僅需微量，而後者所需，則較大甚多，蓋後者之 Th 游子，當然個個活性。此外兩液間復有別種可以發見之巨大差異：中性凍；顯現由紅而藍之正常色變，而鹼性凍之金，則以紅片沉澱以出。凡金凍為異性荷

凍所沉澱時，必生此種紅片。例如沉澱之生成於金凍參加氧化錫凍者，名曰「Cassius 氏紫」(purple of Cassius)；⁽²⁴⁾又金與氧化鈦作用時，亦生類似物。由第 504 表得知金凍與 ThO_2 凍相混時，可得紅片。

第 504 表 鹼性金凍 + ThO_2 凍

ThO ₂ 之濃度 (每升毫模)	五分鐘後之情況
0.002-0.10	紅 凍
0.25 -0.50	紅 片
0.60 -7	紅 凍

參 考 文 獻

- (1) P. Doby and E. Hükel, *Physik, Z.* 25, 49 (1924).
- (2) H. R. Krnyt, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 17, 615 (1914); 19, 1021 (1917); *Koll. Z.* 22, 81 (1918); H. Freundlich and G. Ettisch, *Z. physik. Chem.* 116, 401 (1925).
- (3) F. Powis, *Z. physik. Chem.* 89, 91 (1915).
- (4) Th. Graham, *Phil. Trans.* 151, 183 (1601), 參閱 p. 208.
- (5) A. W. Thomas and A. Frieden, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 2522 (1923).
- (6) H. R. Krnyt and P. O. van der Willigen, *Z. Physik. Chem.* 130, 53 (1928).
- (7) H. T. Beans and H. E. Eastlack, *J. Am. Chem. Soc.* 37, 2687 (1915).
- (8) 見於 p. 48. 文獻 8.
- (9) H. Freundlich and H. P. Zeh, *Z. physik. Chem.* 114, 65 (1925).
- (10) H. R. Krnyt and P. O. van' der Willigen, *Z. physik. Chem.* 130, 170 (1927).
- (11) F. Powis, *J. Chem. Soc.* 169, 131 (1916).
- (12) R. Füstb, *Physik. Z.* 25, 676 (1923); 又 p. Walden, *Z. physik. Chem.* 116, 231 (1925); 124, 405 (1928).
- (13) H. R. Krnyt and D. R. Briggs, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam.* 32, 334 (1929).
- (14) M. Neisser, and U. Friedemann, *Munch. Medis. Woehenschr.* 51, (1903).
- (15) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* 73, 385 (1910).
- (16) H. Freundlich and H. Schucht, *Z. physik. Chem.* 85, 641 (1913).
- (17) H. R. Krnyt and Jac. van der Spok, *Koll. Z.* 25, 1 (1919).
- (18) R. Zsigmondy, *Z. anal. Chem.* 40, 697 (1901).
- (19) R. Zsigmondy, *Z. Electrochem.* 22, 102 (1916); *Z. anorg. Chem.* 96,

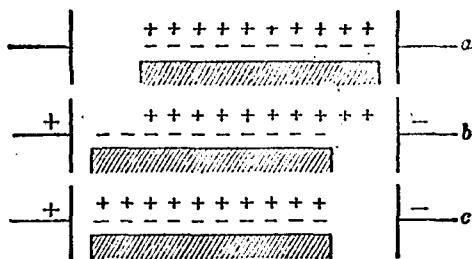
-
- 265 (1916); J. A. Gann, *Koll. Beih.* 8, 250 (1916).
- (20) W. Reinder and W. M. Bondien, *Rec. Trav. Chim.* 47, 977 (1928).
- (21) A. Brossa and H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* 89, 306 (1915).
- (22) H. Freundlich and P. Scholz, *Koll. Beih* 16, 234 (1922).
- (23) H. R. Krust and Mrs. H. G. van Arkel Adriani, *Vorsl. Kon Akad.*
Amsterdam. 27, 658 (1918); *Rec. Trav. Chim.* 39, 603. (1920),
- (24) R. Zsigmondy, *Lieb, Ann.* 301, 361 (1898).

第六章 雙層之體構

§ 6.01 雙層

謂膠粒荷電，或易引起誤解，以為每個膠粒既帶電荷，故凍可以帶靜電荷之電球集團比擬之。

前者 von Smoluchowski 氏 (1) 經已合理地反對此種謬見曰：其說若然者，則驗電器接近凍時，當有偏轉。事實既非如此，則其電荷必自相抵當，而 Helmholtz 氏所創，著名之電雙層觀念，乃最適宜之比擬也。例如，陽向游子着於粒子，而使其帶陰荷，則與此等游子對峙處，有等荷陰向游子存在（參看 § 3.07）。其結果，組織之整個，似不帶電荷，是故每當電雙

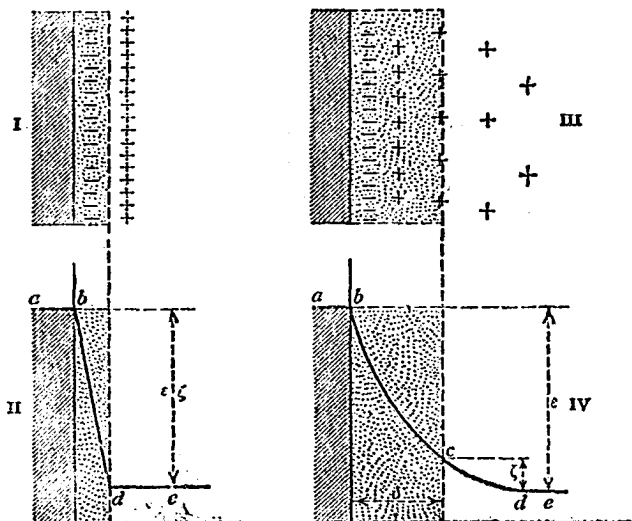


第 601 圖

層內有所錯置之時，則第三章所討論關於粒子之各種運動現象，乃以發生，而此種錯置，源出於雙層中兩層之移離。在電位影響下，該兩層與作相反方向行動，因而產生趨於反抗的電動勢。但因該液之導電，而生交換作用，故並無此項電動勢成立，而第 601 圖之三種情形，相繼產生。

設有一粒子，(如第 601 圖 a 有斜線之部)置於兩電極間。今若施以電動勢，則雙層中兩層互相移錯而粒子帶陰荷以移動(如第 601 圖 b)。故前後兩方，皆有自由電荷遺存。惟因散佈媒含劈推電解質，能傳電，較自由電荷得以中和，有如第 601 圖 c 所示。最後結果，該粒子與其電雙層移向陽極；同時有他種物體（詳見本章下文）移向陰極。電雙層之觀念，創自 Helmholtz 氏。(2) 其所基之假設，為帶有電荷性相反之兩層互作如分子

大小之距離，有如第 602 圖 I 所示。圖中斜線之部，表電透粒子或毛管之固體壁；着於其上者，則假設為陽向游子。故含有此種游子之密點處，為雙層中附着於固壁之部。正與此種游子相對，而在雙層活動之部者，有當量陰向游子。第 602 圖 II 則將同一意思以坐標圖表出之，縱坐標為電位，橫坐標為離壁之距離。



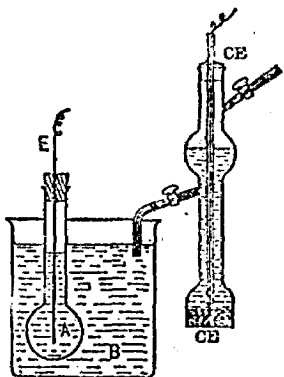
第 602 圖

平線 ab 表固壁之電位， de 表液體電位。電位差完全在於電雙層中，故曲線之傾斜陡峻。

Gouy 氏⁽³⁾ 經已指出此種圖表無合宜之可能。陰向游子誠係被靜電所吸，而趨於壁上之陽向游子，因液中熱的動作影響，亦作不規則的散佈。此兩種趨勢使此等游子依所謂 Boltzmann 氏之 e 函數而作分佈，有若地球上大氣之分佈焉。地心吸力對抗空氣之擴散，結果得密度漸減之大氣（參看 § 9.02 p.117）。所謂「漫佈」雙層（diffused double layer）或游子大氣（ionic atmosphere），可以第 602 圖 III 剖示之；圖之 IV，為其電位曲線， ab 及 de 之水平自係照舊，惟 b 與 d 間電位變遷，則較緩漸甚多。

先是 Freundlich 與 Rona 兩氏，⁽⁴⁾ 繼而 Gyemant 氏⁽⁵⁾ 演成之

觀念，以為漫佈雙層中，僅有一部為活動的，其餘（圖中密點處）則附著於壁上。所以形成此項思路之事實如次：玻璃與水（或玻璃與水溶液）間之電位降落(potential drop)經 Haber 與 Klemensiewicz 兩氏(6)以第 603 圖所示之儀器測定。A 為薄玻璃器，貯有良於導電之任何液體，液中插有電極 B。A 及汞電極 CE 兩者皆插入 B 液中，故此液存有「玻璃電極」及標準電極(normal electrode)各一。兩氏測定此電池之電位，與所用 B 液體成分之關係，由是推求得玻璃電極附近之電位梯度(potential gradient)。Kruyt 氏(7)在研究流動電位時，亦曾量度「玻璃~水」邊界間或「玻璃~電解質溶液」邊界間之電位。Powis 氏(8)亦曾依據其關於玻璃壁附近電內滲動作之量度，而計得此項電位。在 Powis 氏的與 Kruyt 氏的量度上，兩種異性游之化合價，佔重要之地位，而 Haber 與 Klemensiewicz 兩氏之量度，顯示玻璃電極之電位，絕不為游子之化合價所影響。玻璃電極之性質，一若氫電極者，故其電位亦隨 Nernst 氏公式而改變，其改變之唯一原因，乃 B 液之氫游子濃度。故依 Freundlich 與 Rona 兩氏之意見，吾人必須將玻璃~液體界面間之電位劃分兩種。



第 603 圖

第 602 圖 IV 將此種情形明白表示。Haber 與 Klemensiewicz 兩氏所量度者，為壁~液間之總電位差，即圖中 ab 與 de 兩水平之差，其量為 ϵ 。至若 Kruyt 氏的，與 Powis 氏的電毛管試驗所量度者，乃壁與流液間之電位差，惟壁上電位，以能在毛管電過程(capillary electric process)上所度量之電位差，僅乃圖之 ζ 部。故 ϵ 謂之橫斷的電位差(transverse potential difference)， ζ 謂之切線的電位差(tangential potential difference)； ϵ 為著名的 Nernst 氏公式演成過程中之熱力學考慮所議及的電位差，而 ζ 則為 § 5.01 所論及關於液體與壁間相對的移動之電位差。故 ϵ 亦稱熱力的電位(thermodynamic potential)，而 ζ 又名電動的電位(electrokinetic potential)。

第 602 圖 IV 在膠體化學上佔極重要之地位，因膠體穩度與毛管電

程序上之電位差 ζ 互相平行也。電化學(electrochemistry) 教本所告授於吾人者，為總電位差之 ϵ ，而不及於邊界層中電位變遷之曲線途徑，故 ϵ 無補於膠態化學之認識。是以吾人必須探求電位差 ζ 之性質。

吾人立可察覺者， C 點之位置（能將 ζ 之函數完全決定者。）取決於兩事：(1)電位曲線 bd 之形狀，及(e)附着層 δ 之厚度。

電位曲線之形狀，已由 Gouy 氏論及。氏發現該曲線為溶液中電解質之濃度及其游子化合價之函數。設液體為似純淨之水，則膠體上之游子層伸展甚遠，發生漸緩之電位低降。換言之，曲線 bd 僅作微量傾斜。但若電解質濃度增大，則電位曲線被介入於圈上密點處，致使 ζ 低減，（而 ϵ 之值可以始終絕對不變。）然因種種理由，Gouy 氏學說未盡完善。例如，此說雖已論及游子化合價，然對於游子之被吸攝度，則未提及，而就一游子之此種個別性，在毛管程序及降落現象上，具極大意義。Stern 氏⁽⁹⁾ 曾試將此因素介入其討論中，惟其理論含有使題目簡單化之假設過多。雖然，即以 Stern 氏推論結果作為量數的測度，仍屬過於繁複。但在一般的討論上，Gouy 氏與 Stern 氏兩家所演成之思路，甚屬重要。

關於附着層之厚度，所知者甚少。吾人所宜切記者，情形改變（例如電解質濃度更改）時， δ 之值，是否恆定不變，殊未能決。且也，在 § 5.01 之推演中， δ 一項，曾被介入兩次，而每次之涵義不同，初則用於計算因摩擦而生之速率低減，再則當作雙層中兩層之距離。在最後所得之公式，則兩者抵消。此兩種涵義之 δ 值，是否相同，即在 Helmholtz 氏假設之雙層，已成疑問，至若在漫佈雙層時，則決不相同。故由電透速率計算 ζ 時，（參看 § 5.03 之末段 p.72）則有新的不確因素之介入。

前於 § 3.07 已謂「粒子電荷」及「雙層電位」，不須劃分清楚；此兩項之關係，見於蓄電器公式中。於 Helmholtz 氏雙層，兩者之關係，簡而易明，蓋 $\epsilon = \zeta$ ；惟漫佈雙層觀念之介入，則引起諸般問題。在 ϵ 與 ζ 之間，無復簡單之比例存在，甚屬顯明，蓋粒子電荷之一部，不復參加於電位差 ζ 之產生。況若 δ 之值，改變不常，則雖同一電荷存於固壁上時，亦能產生多種 ζ 值。

今 Helmholtz 氏雙層觀念，既因其欠圓滿而被摒棄，惟膠體之穩度，實取決於雙層中之電位差，或有以前數章關於「粒子電荷」之討論，因而為無意義者。吾人若將第 602 圖 IV 予以適當考慮，則此問題之解決，似

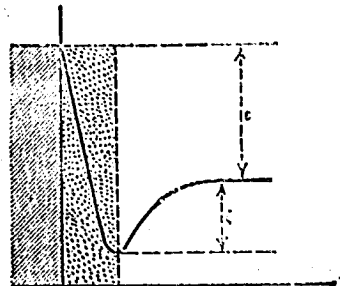
非無窮。 ζ_0 。

設有粒子於此：其每單位面積上之電荷為 $-e$ 。（負號表陰電荷）。故漫佈雙層總厚度中，若以一單位面積為橫剖面面積，以該雙層總厚度為高，而成筒形體，其體內之電荷必為 $+e$ 。此電荷別為兩部，即 e_0 。存於緊着壁上之液體者，及 e_{ca} 存於液中活動之部者。是以電位 ζ 乃來自電雙層，此雙層構成於陰荷 $-e+e_0$ 及等值陽荷之 e_{ca} 。吾人若狀擬液體流動部分之陽電荷集中於一電重心平面上（第 602 圖 III），則電雙層中，對於 ζ 有效應之厚度，為該重心平面至 C 點間之距離。故 ζ 仍為一雙層之電位差，惟非吾人原始所想像者耳。此兩種設議之電雙層的差異，對於本題之討論，影響甚多。依據新假設，則雙層中活性電荷，非復總電荷 $-e$ 而僅乃該荷之一部，即 $-(e-e_{ca})$ 。故吾人立即明瞭，何以 Freundlich 氏浮落學說，大致為不適當的。吾人所知，此說所根據者，為粒子上每單位面積之電荷（其值為 e 。所產生之橫斷電位為 ϵ ，切線電位 ζ 。）必須受等量相反性電荷所抵減，以供給當量之相反性電荷游子，方能達到臨界值之 e_{cr} ， ϵ_{cr} ，及 ζ_{cr} 。存於 e 及 ϵ 間之關係簡單，惟存於 e 及 ζ 者則不然。於上文，已知 ζ 值，主管膠體之穩度。於不同的電解質中，其臨界電位 ζ ，並非關係於一定之臨界電荷。電位曲線之形狀，及（容或）附着層之厚度，隨電解而異。

惟有雙層近似 Helmholtz 氏層之性質時，當價律 (rule of equivalence) 方能適用；其時， e 之總值，決定 ζ 值，而此值當然即為 ϵ 之值。

總而言之，在前文數章所述及的粒子之「電荷」，非總電荷 e ，而僅為 $e-e_0$ 。吾人所應思量者，粒子非為固體表面所包，而為表面附着之液層所圍。在穩度討論中，吾人僅須談及在可移動液體中形成之雙層，而此層電位差之值，乃極重要之 ζ 。

電位曲線或非盡如第 602 圖 IV 所示者之簡單，事實上，吾人所知者，（參看 § 3.04 之末段 p. 44）電位 ζ 之為正為負，有時為中性電解質所決定。第 604 圖電位 ζ 之性質，相反於 ϵ 者，乃願及此種可能者也。



第 604 圖

§ 6.02 雙層之構成物

吾人亟宜切知者，舉凡電解質中何等游子為電雙層之所構成。約在二十年前之觀念，以為中性壁接觸於水而得陰電荷，蓋因其將水之陽向游子優為吸撮也。具有斷然鹼性物料所構成之壁，如 Al_2O_3 ，吾人知其電荷為陽性者，往昔曾被視為對於水之氫游子有特殊愛力；此所以解釋 Al_2O_3 之陽性電荷。設壁料為顯然酸性者，其對於氫氧游子之特殊愛力，亦以同樣方法解釋之。

Freundlich 與 Elissaffoff 兩氏⁽¹⁰⁾ 在 1912 年間建議曰：壁料既可視作產生游子物，容或參與雙層之形成。由是發生一問題：應否將此項假設作為通論，而謂凡雙層之內層，皆由壁料游子而成。此事在於產生游子物之玻璃（矽酸鹽），金屬氧化物，鹽類等，自然頗屬可能。但在物體如素之類，則有阻礙發生。晚近 Langmuir 氏及 Harkins 氏（參看 § 2.06, p. 29）所演成者，以苯圈中之雙鍵，為特殊荷帶毛管性的，容或足以將此兩種類似相反之事實溝通。

雙層構成物之直接測定，顯然極其困難。但有數種表徵，使吾人對於膠體雙層之構成，有更善之透察。

在討論此等實驗以前，有應聲明者兩點：第一，論及金屬凍時，或有疑問此處所指之電雙層，是否即 Nernst 氏的所謂溶液張力之滲透說 (Osmotic theory of solution tension) 所涉及者。若然，則雙層乃由趨入溶液中之金屬游子所形成。假若電位梯度由是產生，則電動序 (electromotive series) 在毛等電現象順序上，佔有重要位置；事實殊非如此。且也，如上說法，則貴金屬之膠體，如金的或鎢的，應帶陽電荷，但此等凍之電荷，已知其為陰性。若欲搜集證據，以表示如銀粒類之雙層，非全屬由銀遣送入於溶液之銀游子，殊屬易事。實際與 OH^- 游子利於陰性金屬凍之形成，但氮對於銀凍之製備，甚屬有害。氧化銀既能溶於氮，則氧化銀或其他 Ag 之複圈 (complex of Ag)，在銀凍雙層中，佔有位置之印象，乃吾人無可逃避者也。關於此點，將於下文再論之。

其次，上文討論經已指出溶液張力所生之電位梯度，或係 ϵ 之度量 (measure of ϵ)，但必非 ζ 的。

在絕緣體，吾人可構想一種給授電荷於粒子之特殊機程。例如，Coe-

hn 氏⁽¹¹⁾察得，若以絕緣體互相接觸，則介電常數 (dielectric constant) 較大之物體，遂荷陽電；而其介電常數較低者帶陰荷。然此規律，有助於膠體電性之解釋者甚微，蓋浮落現象與介電常數間之變易，似無密切關係也。水之介電常數特大 (即 81)，人所稔悉。故凡物體介電常數較低者 (已經研究之凍類全屬之)，在水中均應帶陰電荷。微量電解質在場，對於水之介電常數影響，及對於毛管電程序的與凍之穩度的等影響，不能輔佐介電常數為電荷性主因之說。而況 Coehn 氏律，不適用於切線電位差，而僅適應於橫斷電位差耶？

§ 6.03 氧化錫凍

由 Zsigmondy 氏⁽¹²⁾研究所內關於氧化錫凍之研究成績，可得關於電雙層之知識甚多。

以 SnCl_4 傾諸於水，則有一種膠態 SnO_2 沉澱形成，而徐徐下降。所生之 HCl ，存於上層液中，故可傾瀉以除之，並以淨水將其沉澱，以傾瀉法洗滌數次，以求 HCl 之淨盡除去。如是精製後之 SnO_2 沉澱，可受酸或鹼作用，而成膠態液。設所加者為 KOH ，則生陰電荷 SnO_2 凍，若參以 HCl ，則得陽電荷凍。

依據上文 (§ 6.02, p. 80) 之舊觀念，吾人得謂該粒子對於 H 游子或 OH 游有特殊之吸撮，並以此種游子組成雙層，而該粒子之電荷，亦由是而得。

Mecklenburg 氏⁽¹³⁾關於沉澱前所受的處理對於凍性影響之試驗，雖饒興趣，惟吾人於此，不及論之；而僅及於 Heinz 與 Franz 兩氏關於受鹼劈推的陰荷氧化錫浮落值之研究。

兩氏以各不相同之 SnO_2 與 KOH 比率，製得數凍。在第 601 表最高之一行，列各凍所含 SnO_2 與 KOH 之克分子比， N 。左邊直行到各鹽之浮落值，則見於其右。由表以見，單價陰向游子所得之浮落值，大致相同，成爲一組；其餘所得，可稱相同之浮落值者，另成一組。此第二組中，包有單價的， H 游子及 Ag 游子，二價的 Ca 及 Ba 游子，和三價的 Al 游子，殊足惹人注意。吾人固料及所有此等游子之浮落值，皆小於單價游子者；然據 § 6.01 (p. 75) 所演得之觀點，實難明瞭，何以此等游子之浮落值，如是相近也。尤足詫異者，此等浮落值亦即各液每 10cc. 中所含之

第 601 表 SnO_2 凍之俘落值 (每 10cc 之毫克量)

$N = \frac{\text{SnO}_2}{\text{KOH}}$	2	10	25	50	100
NaCl	1.8	1.7	0.34	0.20	0.14
NaNO_3	1.9	1.5	0.30	0.28	0.14
Na_2SO_4	1.8	1.7	0.32	0.28	0.14
NaH citrato	2.3	2.0	0.40	0.52	0.50
HCl	0.33	0.07	0.025	0.0135	0.007
CaCl_2	0.33	0.075	0.022	0.0135	0.007
BaCl_2	0.33	0.065	0.022	0.0130	0.007
AlCl_3	0.33	0.07	0.025	0.0135	0.007
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.33	0.075	0.024	0.0140	0.007
AgNO_3	—	—	0.025	0.0180	0.009
每 10cc 中之總量	0.333	0.065	0.020	0.013	0.0004

驗量數 (見第 601 表末行)。故推論所有表內第二組之游子，其俘落值幾皆恰等於所用以劈推之驗量。

根據此種資料，Zsigmondy 氏⁽¹⁴⁾衍得關於 SnO_2 粒子雙層結構的結論，甚為稱意。設劈推作用發生，不僅限於 OH 游子之吸撮，而所加之 KOH，亦復與粒子外邊之分子起化學反應，可得關於粒子及其雙層之圖解 (第 601 圖)。故 Zsigmondy 氏假設粒子表面邊界所成之錫酸鹽，生成電雙層之游子。復次，設第 601 表上部游子所生者，為可溶錫酸鹽，下部所生者，為不溶錫酸鹽，則見粒子隨其邊界層毀除而沉澱，良以電雙層所由構成之錫酸鉀，變為不溶之錫酸鹽故也。(參入 HCl 時，所生成之錫酸，亦為不溶物)。

關於電雙層之構成，非由於 OH 游子，而係 SnO_2 游子之說，有上述諸研究之成績為佐證，甚覺合理。且也，電雙層可用異於上文 (p. 54) 所述的方法毀除之；然吾人亦未可摒棄以前之解釋，因該處所云，與本節所論及的兩種機程中任何一種，皆能產生同樣效應故也。即就 SnO_2 而論，邊界層中不溶物之生成，實則僅能用以解釋第 601 表後半電解質的作用；至

若前半，無疑的，其機程爲以前所論及者，即異性電荷之吸撮爲其主要之成因。

§ 6.04 與氧化錫凍同類事件舉例

吾人於前節已見氧化錫粒雙層之構成物，與該粒子所由構成者有關；錫酸鹽類聯繫於其相關物時，遂佔有電極性之位置。在某方面上，此種性狀切合於 Langmuir 與 Harkins 兩氏學說，是說假設分子之邊界層，永趨於將相 (phase) 改變爲逐漸的；錫酸鹽類將其錫酸根指向氧化錫。設劈推作用之生成，由於 HCl，則其雙層大抵係構成於 SnCl_2 分子，其陰向游子指向（因此而帶陰荷之）氧化錫游子。Zsigmondy 氏⁽¹⁵⁾曾指出一種簡單而機巧之方法，以表示凍之結構；氏暫將水化可能性忽略，而將粒子之組成，用黑體字書之，然後附以雙層中內層所由構成之游子。在陰電荷 SnO_2 凍，所得爲 $\text{SnO}_2 \cdot \text{SnO}_3^-$ ；在陽電荷 SnO_2 凍則爲 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sn}^{+++}$ 。

此種與粒子所由構成之材料有關的分子之特殊位置，爲膠態化學中所常見。Marek 氏⁽¹⁶⁾曾發覺 MnO_2 凍，可以鉀游子沉澱之，蓋不論此種游子所與結合之陰游子爲何也。但 KMnO_4 則屬例外，此物即在最濃時，亦不能使 MnO_2 沉澱。顯然的，過錳酸游子 (MnO_4^-) 與 MnO_2 粒之材料有關，其對於此粒子之荷電效應，如其顯著，以致 K 游子不能將其抵消。

三氧化鐵陽荷凍之通常製法，爲先將 FeCl_3 水解，然後將副產品 HCl 膜濾除去而成。前於 § 5.05 (p. 66) 經指出 Cl 游子完盡除去之不可能。即此可知，大抵雙層之形成，非由於近粒子處有 H 游子吸撮，及外部有 OH 游子吸撮，而 Cl 實佔重要地位也。

諸關於三氧化鐵凍浮落之研究，⁽¹⁷⁾啓示所有二價或更多價陽向游子及 OH 游子，皆得稱具相同之低浮落值，有如第 602 表所示。但單價陽向游子之浮落值，則較大甚多。（參看第 405 表，然須注意者，該表所論，爲較稀之凍）。此種成績，切符於氧化錫的，尤爲然者，所用之多價游子，必相當於原有之 Cl 游子量，而此 Cl 游子，顯然有劈推劑之作用。（參看 § 5.05）。近理之假設，以爲雙層包含鹼基氯化鐵及氯化物以組成之。Zsigmondy 氏⁽¹⁸⁾曾建議下述表示法，頗屬稱意： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_2^{++}$ 。故氏擬 $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ 乃雙層所由構成之電解質。

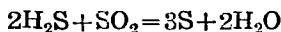
第 602 表 Fe_2O_3 凍之俘落值 (每升毫當量)

電 解 質	γ
KNO_3	188
OH	1.61
Citrate	1.65
CrO_4	1.65
CO_3	1.52
SO_4	1.7
PO_4	1.9
$\text{Fe}(\text{CN})_6$	1.3
凍中所含氣量	1.65

由是吾人懷疑前文 (§ 4.02, p. 57) 關於 As_2S_3 雙層品性之觀念是否正確。吾人可置問：劈推劑 H_2S ，是否供給雙層之材料，此事就其本身而言，或有未然；蓋若然者，吾人復須解釋何以在許多其他情況下，H 游子被優越的吸攝，而在本處則不然。最近似者，吾人於此所遇見者，復為雙層趨向於成立一種由粒子至散佈媒間之漸緩改變。雙層成份，有硫酸砷酸 HAsS_2 之可能，而粒子結構如次：



同樣，以下述反應所得之硫凍：



乃為一種能供給雙層游子之特殊含硫之酸類所劈推。上述反應發生時，亦有五磺酸 ($\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$) 產生，大抵雙層構成於此酸，故硫粒有下述之結構：



Freundlich 與 Scholz 兩氏⁽¹⁸⁾之實驗，佐證此項假設之可能。(參看 § 5.08, p. 70) 近年以來，關於金凍雙層之問題，殊多爭執。Zsigmondy 氏⁽²⁰⁾於 1925 年間，尚猶以為其構成，乃由於 OH 游子優越地被吸攝而成雙層之內層，至若外層，則形成於苛性鹼游子或氫游子。以是，其結構應為 $\text{Au OH}^- + \text{K}^+$ 。Pauli 及 Fuchs 兩氏⁽²¹⁾曾試以宏博之實驗，證明其雙層包含金酸鹽游子，而其結構為 $\text{Au AuO}_2^- + \text{K}^+$ 。此種結構之較為近似，非特有兩氏實驗為依據，且與上文所提及各種情事 (即粒子之材料及雙層之內層，所由構成之游子間，具密切之關係。) 相貫串。且也，van der Willigen 氏⁽²²⁾假設金粒本部與金酸鹽層之間，有 Au_2O 薄層存在，而

該緩漸過渡之觀念，益加稱意。於鉛涑上，Pennycuick 氏⁽²³⁾達到與 Pauli 氏同一之結論。故其結構為： $\text{Pt Pt}(\text{OH})_6^{--} + \text{H}^+$ 。

於上文討論中，吾人注意及“micell(e)”一詞之特殊意義。此辭乃 Nägeli 氏⁽²⁰⁾所創，用以表示與真溶液中之分子相當的膠態物。以吾人現今對於膠粒結構之較富學識，得作較略為確切之說法，而謂 micell 乃膠體及其雙層全部之和。於鹼性氧化錫上，micell 代表 $\text{Sn}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2^{--} + 2\text{K}^+$ 。Duclaux 氏以“granule”名膠體除雙層不計以外所餘之部。

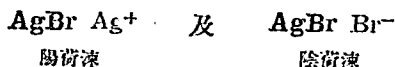
§ 6.05 前項思想之擴展施用

謂雙層所包括者，非盡為外界物體，而其一部，乃來自粒子原有之物料，且參與內層之構成，此種觀念使吾人對於數種現象，有清澈之了解。

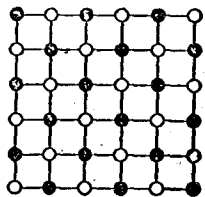
Debye 與 Scherrer 兩氏（參看下文 § 8.03）之研究，啓示許多膠態組系中，含有晶體粒之散佈。由 von Laue 及 Bragg 兩氏工作之成績，吾人對於晶體之間格構造，獲一見解，若將此應用於晶體散佈粒，則電雙層之產生過程盡明。茲擇下述方法製備之鹵化銀，⁽²⁶⁾以為例喻。

設以準量比例之 AgNO_3 及 KBr 相混，則無涑之形成，而有 AgBr 沉澱。但所參入之 KBr 量不足，而 AgNO_3 量過剩時，遂得 AgBr 涑，其電荷為陽性。設 KBr 量過剩，則其電荷為陰性。

依前節所提及之標記法，則此兩涑之構造如次：



第 605 圖標示溴化銀間格之剖面。銀原子以黑點·表之，而溴原子則以圓圈○表示。所宜注意者，在間格中心之銀原子，為 6 個溴原子所包圍，其中 4 個在書紙之平面內，1 個在此平面之前，1 個在其後。（若論及溴原子時，亦有同類情形）。故 1 個銀原子若為 6 個溴原子均稱地包圍時，則其化合價飽和。此說適用於所有間格內部之銀原子。但在粒子表面上之銀原子，僅為 5 個溴原子所包圍，即 3 個在書紙平面內，1 個在其前，1 個在其後。故此晶體空格尚須加多 1 個溴原子，方能將此表面上銀原子之愛力完全飽和。顯然， AgBr 粒子置於含 KBr （因為含自



第 605 圖

由 Br^- 游子) 之液中, 自當趨於將 1 個溴原子增附其表面上之銀原子 (第 606 圖)。但此溴原子, 已為其相當之鉀游子所對稱。因此, 該鉀游子遂位於該溴游子相對之處, 以是粒子之周圍, 形成一種含溴游子及鉀游子之電雙層。剖釋如第 606 圖, ⊕ 表鉀游子者也。

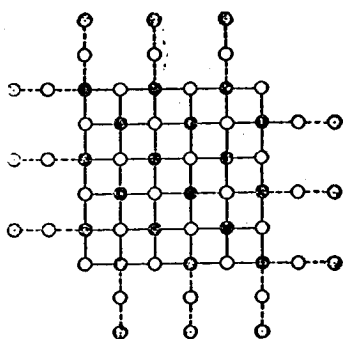
設硝酸銀量過剩, 以致有可用之銀游子, 同樣思路可以適用。蓋 1 個溴原子與其周圍 6 個銀原子之關係, 一若銀原子與其鄰近 6 個溴原子者。其時形成之雙層, 圍繞粒子者係銀游子, 在較外層液中者為硝酸根游子。在此種情形之下, 該粒子帶陽電荷。

吾人於此, 當然亦可以認作選擇的吸撮, 但同時須顧及使此種吸撮所由生成之力的性質, 一若支持晶體間格作用者。

關於晶粒上雙層之理論, 最早成立者, 為 Mukherjee 氏,⁽²⁷⁾ 而 Fajans 氏⁽²⁸⁾ 亦獨自演得之。此說引起數項其他關於粒子表面上之情形的研究, 尤其是表面上所吸撮之游子的密度及分佈。⁽²⁹⁾ Kruyt 與 van der Willigen 兩氏⁽³⁰⁾ 曾證明間格力 (lattice forces) 在表面層上, 實自有其地位。除以微量過剩碘游子參入 AgI 而外, 兩氏亦曾利用其他游子, 而察知惟游子之能成同形鹽類者, (即游子適合該晶體間格者) 乃能形成 AgI 凍。

§ 6.06 劈推作用

利用劈推現象, 亦可獲得關於雙層性質之透識, 於 § 5.05 (p. 66) 已見及物體受電解質參雜, 以致邊界電位提高至臨電位值以上, 可成膠溶液。例如, HgS 凍, 可以下法製之: 以 H_2S 作用於 HgCl_2 溶液, 使生沉澱, 次以傾瀉法, 將所生之 HCl 除去, 終而通 H_2S 於該液, 將沉澱劈推。該 H_2S 之充電效應 (charging effect) 似足以穩定該沉澱鬆散附着之粒子。有如 van der Willigen 氏⁽³¹⁾ 所示, 此凍之電位, 及其穩度, 可因 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 參加而大增; 觀乎四價陽向游子充電之能力 (charging power), (參看 p. 66 第 503 圖) 則此等事項, 殊無足異。故吾人或將逆料



第 606 圖

$K_4Fe(CN)_6$ 。能將洗淨之 HgS 沉澱劈推。然事實上，有所不然。該 $Fe(CN)_6$ 游子，似能將已成之雙層電位提高，但不能造就雙層。顯然，此游子缺乏對 HgS 之化學愛力；化學愛力缺乏，則無生成同形晶系之可能。反之， H_2S 與 HgS 有相同之 S 游子，且常趨於形成含硫之酸類，故此物果能形成雙層。此種資料，明示膠粒與雙層中內層之間的特殊化學關係。

§ 6.07 雙層之電價

Zsigmondy 氏實驗所內，Varga 及 Wintgen 兩氏⁽³²⁾等輩，對於雙層構造之知識，有重要之擴展。此種試驗，將 Duclaux 氏早先之研究，作有價值之擴充。

首先將凍之比導 κ_s ，及粒間液之比導 κ_l 測定。粒間液之析出，以極度過濾法 (ultrafiltration) 行之，詳見第九章。 κ_s 與 κ_l 兩者之差異，為膠體之比導 κ_m 。故：

$$\kappa_m = \kappa_s - \kappa_l \dots\dots\dots [601]$$

在 § 6.03 所論及之氧化錫凍，及其他凍類，均須測定，同樣，此等物之電透速率亦被測定。

電導之所由來，一方面由於荷電粒子，另一方面，則由於雙層外膜之游子。設 Kohlrausch 氏之游子各自移動律 (law of the independent migration of the ions)，於此適用，則膠態系之當值比導 (equivalent conductance) λ ，遂為：

$$\lambda = u + v \dots\dots\dots [602]$$

式中 u 為鉀游子之速率，而 v 則為由電透而得之粒子速率也。

$$\text{又} \quad \kappa_m = n\lambda \dots\dots\dots [603]$$

式中 n 為膠粒之當值濃度 (equivalent concentration)。換言之，將每 cc 中粒子之總重量，以每粒子重量除之，然後乘以每粒子所帶之活性電荷單位而得：

$$n = \frac{\text{每 cc 中粒子總重量}}{\text{每粒之重量}} \times \text{每粒活性電荷}$$

Wintgen 氏曾計算其所謂「聚集當值 A 」(equivalent aggregation A)。即與一單位電荷同時移動之 SnO_2 分子數。(換言之，傳檢 96,000 庫侖 (coulemb) 電所需之 SnO_2 克分子數。) 根據方程 [602] 及

[603]可得：

$$A = c_{\text{SnO}_2} \times \frac{\lambda}{\kappa_m}$$

式中 c_{SnO_2} 為氧化錫之分子濃度 (molecular concentration), 即每升液所溶氧化錫之克數, 為 SnO_2 分子量所除而得之商。設以 $\text{SnO}_2/2\text{KOH}$ 為 N , 可得 A 分子數之 SnO_2 伴有 $2A/N$ 分子之 KOH (此值稱為 B)。

由導電率及電透動作之測定, Wintgen 氏測得具有 N 值不同之凍, 其因數 A 有如第 603 表第二行所示。

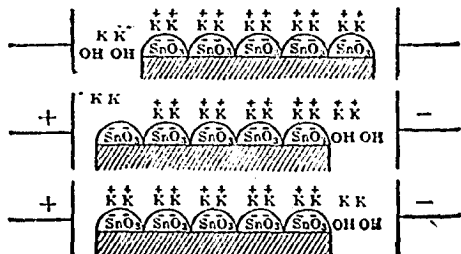
第 03 表

$N = \frac{\text{SnO}_2}{2\text{KOH}}$	由導電率 而得之 A	由粘滯 而得之 A	micell 之構造
1	1	1	真溶液 $\text{SnO}_2 + 2\text{K}^+$
25	65	64	$(65 \text{ SnO}_2 + 2\text{K}_2\text{O SnO}_3\text{H}^-)_{n_1} + n_1\text{K}^+$
50	100	180	$(170 \text{ SnO}_2 + 3\text{K}_2\text{O SnO}_3\text{H}^-)_{n_2} + n_2\text{K}^+$
100	600	592	$(660 \text{ SnO}_2 + 5.5\text{K}_2\text{O SnO}_3\text{H}^-)_{n_3} + n_3\text{K}^+$
200	—	1835	$(1800\text{SnO}_2 + 9\text{K}_2\text{O SnO}_3\text{H}^-)_{n_4} + n_4\text{K}^+$

第二步工作為測定被電流向陽極輸移之膠粒量數。

茲先簡略溫覆膠粒運輸電流之機程, 以便討論。第 601 圖 (p. 75) 即為此項機程之圖解。以之應用於 SnO_2 凍, (參看第 607 圖), 則見荷 SnO_3^- 游子之粒子, 向左移動, 而 K^+ 游子, 則向右移動。為恢復電中性起見, 溶解之 KOH 的作用, 使左方 2K^+ 游子, 對稱於一個 SnO_2^{--} 游子, 而 2OH^- 游子, 則中和被移置於右方之 K^+ 游子。故被輸於陰極之 KOH 量, 為輸向陽極之 micell 量之電當值。

Varga, Wintgen 等輩所用之實驗儀器, 類似 Hit-torf 氏所用以測定「輸移值」(transport number) 者。設



第 607 圖

有 C 庫侖電通過一凍，則此量數電之一部為散佈媒中游子所運輸（電導比值為 κ_1 ），而另一部，為 micell 所輸運。（電導比值 $\kappa_m = \kappa_2 - \kappa_1$ ，有如方程(601)所論及）。輸運粒子所用之電，為 C (κ_m/κ_2)庫侖。設所輸運之 SnO_2 ，其克分子數為 β ，則其聚集當值 A，可由下述方程求得：

$$A = \beta \frac{96500}{C(\kappa_m/\kappa_2)}$$

以此法求得之數值，見第 603 表第三直行。觀乎測定輸移值一事之困難，而該數值與第二行之近似，實為優異之極矣。

上文所討論之因數 β ，表示被吸撮之輪總量。每有一個當值電荷，即有一個鉀游子入於雙層之外膜；故其差異，即 micell 中鉀量之不參與雙層形成者。此項數值見於第 603 表之末行，其中載有 micell 之結構。惟僅記因數之 n 而已。若知 SnO_2 粒子之大小，則 n 可以計算而得。粒子測定法雖有，（參看 § 8.05）然皆不適用於 SnO_2 凍類。

雖然，此種研究，已使吾人對於 micell 結構之知識；及對於雙層組成之透視，大為擴展。

有趣味之視察，為所有 K_2SnO_3 分子，非盡參預於雙層之形成。Var-ga 及 Wintgen 兩氏之研究，啓示在 $N=50$ 之凍，約 15% K_2SnO_3 分子存於雙層中活動之部，其餘之 85%，則存於外界。此種情形，可以安然假設為一種普遍存在之現象；（Wintgen 氏察知，此種情況，亦存於 Fe_2O_3 及 Cr_2O_3 等凍中）。而此又復申證吾人於 § 6.01 之言論；即惟雙層之一部，為電透的活性，其餘，應視作屬於粒子，或更近似的說，屬於 micell 者。

參 考 文 獻

- (1) M. von Smoluchowski, Z. Physik, Chem. 92, 120 (1912).
 - (2) H. von Helmholtz, Wied. Ann. Physik, 7, 337 (1879).
 - (3) G. Guoy, J. physique (4) 9, 457 (1910).
 - (4) H. Freundlich and P. Bona, Sitz. Preuss. Akad. Wiss. 20, 397 (1920).
- 又參看載於 Grätz's "Handbuch der Electricität and Magnetismus" vol. 2, p. 397 內 M. von Smoluchowski 氏著述（寫於 1914 年）。
- (5) A. Gyomant, Z. Physik. Chem. 100, 182; 102, 74; 103, 260 (1922), 108, 387 (1924).
 - (6) F. Haber and Z. Klemensiewicz, Z. Physik. Chem. 67, 385 (1900); 及前文 M. Cremer, Z. f. Biologie 47, 562 (1906); K. Horovitz, Z. Physik. 15, 369(1923);

- H. Schiller, *Ann. Physik.* 74, 106 (1924).
- (7) H. R. Krutz, *Koll. Z.* 22, 81 (1918).
- (8) F. Powis, *Z. physik. Chem.* 89, 91 (1915).
- (9) O. Stern, *Z. Electrochem.* 20, 508 (1924).
- (9)* 此曲線依據 H. G. Bungenborg de Jong & J. Lens, *Brochem. Z.* 235, 174 (1931), 理論觀之, 極易明白。
- (10) H. Freundlich and G. von Elissloff, *Z. physik. Chem.* 79, 385 (1912).
- (11) A. Cohn, *Wied. Ann. Physik.* 64, 217 (1898); A. Cohn and U. Rydt, *Ann. Physik.* (4) 30, 777 (1909). 又參閱 A. Frumkin, *Z. physik. Chem.* 109, 34; 111, 190 (1904); 116, 485 (1925).
- (12) R. Franz, *Dissertation*, Göttingen (1913); E. Heinz, *Diss.* (1914).
- (13) W. Mecklenburg, *Z. anorg. Chem.* 74, 207 (1912).
- (14) R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 5 th, ed. p. 184.
- (15) R. Zsigmondy, *Kolloidchemie* 5 th. ed. p. 172.
- (16) A. Marek, *Dissertation*, Heidelberg (1910); G. Bredig and H. Merok, *Gedenkbuch*; van Dommelen, Helder (1910), p. 342.
- (17) J. Duclaux, *J. chim. physique* 5, 20 (1907).
- (18) R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 3d. ed. p. 272.
- (19) H. Freundlich and G. Scholz, *Koll. Beih.* 16, 234 (1922).
- (20) R. Zsigmondy and P. A. Thiessen, *Des Kolloide Gold* (Leipzig, 1925), p. 139.
- (21) Wo. Pauli and L. Fuchs, *Koll. Beih.* 21, 195 and 412 (1925); Wo. Pauli and F. Perlak, *Koll. Z.* 39, 195 (1926). 銀凍之部。
- (22) P. C. van der Willigen, *Diss. Utrecht* (1927), p. 123.
- (23) S. W. Penney, *J. chem. Soc.* 130, 2610 (1927); 131, 551 and 2108 (1928); 132, 818 and 633 (1928).
- (24) C. von Nägeli, *Theorie der Gärung* (München, 1876), p. 121.
- (25) J. Douchaux, *Les Colloides* (1920), p. 112; R. Zsigmondy, *Kolloidchemie*, 3d. ed. p. 126.
- (26) A. Lottermoser, *J. prakt. Chem.* 68, 341 (1903); 72, 39 (1905), 75, 374 (1906); *Z. physik. Chem.* 60, 451 (1907); 133, 69 (1928).
- (27) J. Mukherjee, *Trans. Faraday Soc.* 16 A, 103 (1920—21).
- (28) K. Fajans and K. von Beckenrath, *Z. physik. Chem.* 97, 478 (1921).
- (29) F. Paneth and W. Vorwerk, *Z. physik. Chem.* 101, 445 and 480 (1922).
- (30) H. R. Krutz and P. C. van der Willigen, *Z. physik. Chem.* 139, 53 (1928).
- (31) P. C. van der Willigen, *Diss. Utrecht* (1927). 另參看 H. R. Krutz, *Rev. gen. Coll.* 3, 118 (1928).
- (32) G. Varga, *Koll. Beih.* 11, 1 (1919); R. Wintgen et al., *Z. physik. Chem.* 103, 238 (1922), 107, 403 (1923) and 109, 378 (1924).

第七章 俘落作用之動程*

§ 7.01 von Smoluchowski 氏俘落說

上文 § 4.01 (p. 51) 曾稱謂俘落作用之機程，為兩項數量所管制；即：碰撞可能率與附着可能率。且也，經已指出秒類之電荷，為附着作用之障礙。故前數頁曾論及如何方能更改此種電荷對於附着作用之決定。

至於描述附着可能率等於 1 時之俘落作用，亦屬重要。von Smoluchowski 氏⁽¹⁾曾提出一有趣之學說，其後且為各種實所確證。其說之理論如次：當兩個粒子互相趨近至適當之短距離時，即有合併之可能。此種合併，或由於物質普通吸引，或由於表面張力。（此兩項當非各自獨立者。）von Smoluchowski 氏假設每個粒子為吸引域所包圍，而當他一粒子之吸力重心點進入此領域時，該兩粒子遂行併合。故當附着可能率等於 1 時，即無背離之時，俘落作用問題，遂成下述兩問題之討論：(1) 在某一種凍中，其一粒子進入他一粒子吸引域內之可能率大小如何？及(2) 經指定時間後，有若干雙合粒，三合粒，四合粒等等之形成？第二題之解答，要以第一題之答案如何而足。

設 R 為吸引範圍之球狀域的半徑， r 為粒子半徑，則一個在移動中之粒子，進入他一粒子吸引域內之可能率為 $4\pi DR$ ，式中 D 為速率特徵之擴散係數(coefficient of diffusion)。(參看 § 3.01) D 值為

$$D = \frac{l\Theta^{**}}{6\pi\eta r^2}$$

式中 l 為氣體常數被 N (Avogadro 氏常數) 所除而得之商， Θ 為絕對溫度，而 η 為該凍之黏滯度

設 n_0 為開始時之粒子數，而 n_1 為經 t 時後之粒子數，則

$$n_1 = n_0(e^{-4\pi DRn_0 t})$$

*本章內容更詳盡之討論，見作者另著；載于 J. Alexander 氏之膠態化學第一卷 300—322 頁。

**此處用 Θ 而不用 T 者，因 T 另有涵義，藉免混雜故也。

故粒數之變量爲：

$$-\frac{dn_1}{n_1} = 4\pi DRn_0 dt$$

設 n_1 之變不甚大，則此種之積爲：

$$n_1 = \frac{n_0}{1 + 4\pi DRn_0 t} = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

式中 T 乃一因數，名爲「凝結時」(time of coagulation)。其值爲 $1/(4\pi DRn_0)$ 或簡作 $1/an_0$ ，具特殊含義，詳見下文。

迄今吾人所假設者，仍以爲被其他粒子侵入吸引球域之粒子，爲靜而不動的；然事實上，此粒子本身，亦同在布郎氏活動中，故吾人必須顧及之：

$$\eta_1 = \frac{n_0}{1 + \frac{2t}{T}}$$

設試將此種理論引用於象合粒，則常數 D 之如何依歸於粒子數，乃屬疑問。如兩個單獨球狀粒，可設謂融合爲一，以成新球體，而其半徑作相當的增大，則事情簡易。但此種假設，與實情矛盾；蓋粒子往往結成堆團⁽²⁾。von Smoluchowski 氏曾作以下之假設，以消除此種困難：當一含 i 數單粒之大粒子與另一含 k 數單粒之大粒相併合，則此新成而含 $i+k$ 數單粒之之 D 及 R 值爲

$$D_{ik} = D_i + D_k;$$

$$R_{ik} = \frac{1}{2}(R_i + R_k).$$

此項假設，雖極簡單，然亦非絕無瑕疵者。

依此種方程，von Smoluchowski 氏得下述關於複雜粒經 t 時後之結論，式中 $n_1, n_2, n_3, n_4, \dots, n_k$ 乃順次代表單獨的，雙合的，三合的，四合的，及 k 合的粒子數：

$$n_1 = \frac{n_0}{\left(1 + \frac{t}{T}\right)^2} \quad \text{或} \quad \frac{n_0}{(1 + an_0 t)^2}$$

$$n_2 = \frac{n_0 an_0 t}{(1 + an_0 t)^3}$$

.....

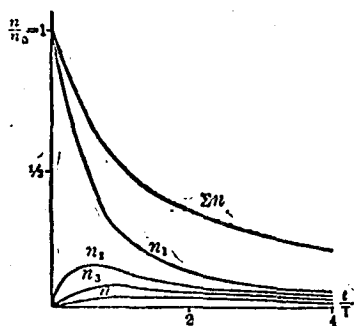
$$n_t = n_0 \frac{(an_0 t)^{k-1}}{(1+an_0 t)^{k+1}}$$

von Smoluchowski 氏又復計得粒子總數，隨時間之變易：即單獨，雙合，三合，等等粒數之和，隨時間之改變。經 t 時後，此 Σn 之值為：

$$\Sigma n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{T}}$$

於此可見將開始時，等於 n_0 之粒子數，減至其半數時所需之時間為 T （即 $t=T$ ， $\Sigma n = \frac{1}{2}n_0$ ）。故凝結時 T ，乃將原有粒子數減半所需之時間；以之測定凝結速率，最為適宜。

第 701 圖表粒子總數，單粒數，雙合粒數等等隨時間而生之改變。圖中橫位標以凝結時間 T 為單位。諸曲線之趨勢，顯而易見。初時所有者，惟單獨粒，其數為 n_1 ，因時漸減。初時並無雙合粒，其後乃有出現，而數目漸增；須臾，遂因三合及四合等粒之生成而漸減。故 n_2 之曲線，有一最高點。同樣理論，適用於三合粒，但其最高點，則在較遲之時間後，且其粒數最多時之數目，小於雙合粒最多時者。在凝結時期中，粒子總數 Σn ，繼續減少。



第 701 圖

上文之討論，僅適用於附着可能率等於 1 時之情況，其電荷若是之少，致使每有碰撞，則相撞粒子必相併合。但若電荷較大，則所有碰撞，非盡能招致附着。吾人或可得而謂在此等情況時，吸引球域減小。故半徑 R 隨附着可能率減低而縮小，時間 T 則同時增長。von Smoluchowski 氏以為當附着可能率等於 1 之時，俘落數字之過程仍舊，但每種附着可能率之 T 值，應乘以一因數 ϵ 。各種可能率所成之曲線，謂之「和近」曲線（affine curves）。當附着可能率為 1 時，吾人稱之曰「急性凝結」；其值小於 1 時，則稱為「緩性凝結」。此兩詞之確義，吾人所宜切記者也。由粒數之觀察，以計算 T 值時，則見在指定之附着可能率上，必有確定之 T 值；而附着可能率增大時，則 T 值隨之而減小。

§ 7.02 急性凝結之試驗

為求上文 von Smoluchowski 氏學說之校核，則須測定在凝結中之凍的粒數與時間之關係。較早期諸試驗中，粒數之改變，不會直接測定，但從凍之其他物理性質推衍而得；例如，凍之滯性或吸光力等變遷⁽³⁾，皆係當時被認為可作凝結過程之直接量度者也。但其後，有指出此等研究結果之釋義，遠難於得自將粒子數直接度量之實驗。後一類之試驗，有 Zsigmondy 氏⁽⁴⁾ 及其門徒對於金凍之研究，及 Kruyt 與 von Arkel 兩氏⁽⁵⁾ 對於矽凍之研究。

依上文理論，可測定單獨粒子之變數，（在金凍上，乃屬可能，蓋單獨金粒及衆合金粒於超度顯微鏡下，各呈不同之顏色故也，）或測定總粒數之改變。後者較為容易，故比較常用。先使凝結作用經某期間之進行，然後將之阻止，可以動物膠類之「保護膠體」(protective colloid) 參加而得。下列為 Westgren 與 Reitsstötter 兩氏關於金凍之量度。由表以見， T' 值恆定。而經各種期間後，以實驗法及計算法所求得之粒數，互相吻合，乃屬恰意。在矽凍上，Kruyt 與 van Arkel 兩氏亦得同樣符合之結果。

第 701 表

粒子直徑 $90m\mu$ ，凝結劑為 NaCl，每升合 80 毫模。

凍之濃度：每 cc 含 5.22×10^8 粒

t 時間 (分鐘)	每 cc 所含乘以 10^{-8} 所得之粒數	T' 凝結時 (分鐘)	$T=5.3$ 時每 cc 所含乘以 10^{-8} 所得之粒數
0	5.22	—	5.22
1	4.35	5.0	4.30
2	3.63	4.6	3.78
3	3.38	5.5	3.33
5	2.75	5.6	2.68
7	2.31	5.5	2.25

至若 B 之值，從未有大量超過粒子半徑者，故粒子間往往須有實質的接觸，方生連結。

§ 7.03 Müller 氏俘落說

von Smoluchowski 氏學說，乃關於含體量相等之粒子者。Hans Müller 氏⁽⁶⁾曾提出在粒子非盡相同時之大致推測。最簡單者，為所含粒子僅有兩種，大者半徑為 r_1 小者 r_2 。如前假設，必有實質之接觸，始有連結發生，Müller 氏乃謂吸引球域之半徑 $R = (r_1 + r_2)$ 。小粒進入大粒吸引球域之可能率 W 為：

$$W = 2\pi(r_1 + r_2)(D_1 + D_2)$$

W 之值，作為 $4\pi RD = 2\pi R \times 2D$ 。將 D_1 及 D_2 代換後，（參看 § 7.01, p. 91）遂得：

$$W = 2\pi(r_1 + r_2) \cdot \left(\frac{k\Theta}{6\pi\eta r_1} + \frac{l\Theta}{6\pi\eta r_2} \right) = \frac{l\Theta}{3\eta} \cdot \frac{(r_1 + r_2)^2}{r_1 r_2}$$

一小粒進入他小粒（其半徑亦為 r_2 ）之可能率 w ，可為：

$$w = \frac{l\Theta}{3\eta} \cdot \frac{4r_2^2}{r_2^2} = \frac{4l\Theta}{3\eta}$$

此兩項可能率之比為：

$$\frac{W}{w} = \frac{(r_1 + r_2)^2}{4r_1 r_2} = \frac{\left(1 + \frac{r_1}{r_2}\right)^2}{4 \frac{r_1}{r_2}} = \frac{(1+f)^2}{4f}$$

式中 $f = \frac{r_1}{r_2}$ 。

設 f 值大於 1，則一個小粒附着於一較大粒之可能率，大於其附着於另一小粒者；兩種粒子體量相差愈大，則前項可能率亦因而增大。

設將大小兩種粒子各自之數目計及，則 Müller 氏方程復可演進而得關於俘落之動程 (kinetics of flocculation)，欲悉其詳，可參考其原著論文。前文之討論，足使吾人了解文獻上所提及之某種事實。多年以前，Wiegner 氏⁽⁷⁾及 von Galecki 氏⁽⁸⁾察覺在「不均散佈」(heterodisperse) 凍中，小粒之急速消失，由於大粒充作凝結核心之故。Wiegner 及 Tuorila 兩氏⁽⁶⁾之宏博研究，經已證實 Müller 氏對於 von Smoluchowski 氏理論伸義之適用性。Tuorila 氏⁽⁹⁾且曾詳細研究大粒之沉澱（所

謂「原始動性浮落」 orthokinetic flocculation) 及其對於小粒之消滅效應，在農業上，是為一重要問題也。

§ 7.04 緩性凝結之試驗

由膠態化學的立場觀之，緩性凍凝之研究興趣，遠勝於急性凍凝者。後者所研究，僅為電荷已被奪去之凍，因而幾已不能稱為凍矣；實則，急性凍凝之研究，乃膠溶液之屍體解剖耳！故其結果，雖能輔證統計力學之基本意義，但不能訓示吾人關於膠溶液之穩度。反之緩性凍凝，乃關於凍之一種病態生理學。且若將附着可能率作系統的改變時，可增進吾人對於凍之穩度，獲更深刻之認識。

不幸，此範圍內之工作，猶甚稀少。Westgren 氏之研究成績，似略能符合 von Smoluchowski 氏理論。但 von Smoluchowski 氏之簡易假說，以凝結時 T 可為常值因數 ϵ 倍乘之說為不合，已被 Kruyt 及 von Arkel 兩氏之實驗所否定。第 702 表載有矽凍於緩性浮落時計算所得之時間 T 。由表以見， T 值殊為恆定，故緩性浮落之曲線，殊不「近似。

第 702 表 酒 凍

粒子直徑 $52\text{m}\mu$ ，為每升含 59 毫模 KCl
液所凝結。每 cc. 凍含 29.7×10^8 粒子

t 時 數	每 cc 粒數之 10^{-8}	T 時 數
0	29.70	—
0.63	20.90	1.5
4.25	19.10	7.6
19	14.40	18
43	10.70	24
73	7.70	25
167	6.45	46

(affine)於急性凝結者。 T 值之增大，表示凝結作用之漸次緩慢；換言之，所成之集團愈大，則附着可能率愈小。此點復可釋義如次：⁽¹⁰⁾ 意者，粒子全部表面上之電荷，或非劃一均勻，以致有等部份之電位，較高於臨界值

之 ζ ，而其他部份則較低。於電荷消除程度最甚之處，乃有內黏着之發生；結果，荷電較高之部轉向外界。集團之體量愈大，則其與其他粒結合之可能性愈小。

§ 7.05 前項意義之數種應用

問題顯然發生：由以上數種關於凝結之理論觀之，俘落值之意義，究屬若何？有如前文 § 4.01 (p. 51) 所示，俘落值者，乃使一凍在指定時間內，完全沉澱（其時所有片碎完全沉墜，是為俘落程序終了之表示。）所需電解質之量數也。通常皆認為惟在急性凝結範圍內，始能達到此種情形。就金凍言，則藍色之生成，永為俘落之標準的標誌，蓋數分鐘內所生之此種色變，實此凍將於數小時內沉墜之指示。急性凝結之領域與觀察所得之顏色改變，約在同一濃度間。硒凍亦同樣的顯示一種色變；俘落生成時有一種特異之綠色出現。此色可於俘落值間，及於能生急性凝結之濃度間，均可察見。

故在前之討論上，佔有若是重要位置之俘落值，在某種範圍內，為附着可能率幾近於 1 時之濃度。上文 § 4.03 關於凍之濃度與俘落值關係之敘述，顯係基於附着可能率實際永不能達於 1 之觀點上。吾人既以臨界電位 (§ 4.01, p. 51) 為在俘落值時粒子之電位，吾人忽略此項定義實在俘落值間，粒子電荷被消除時之附着可能率為根據。設吾人構像附着可能率及電位之關係，遂得如次之陳敘：

第 702 圖乃將 p. 68 第 506 圖擴展而得。但另加入第個位標曲線(II)，即附着可能率 K 隨不同數值之電位 ζ 而生之改變。圖中所示曲線，表示硫化物凍之可能率關係。 K 值之改變，介

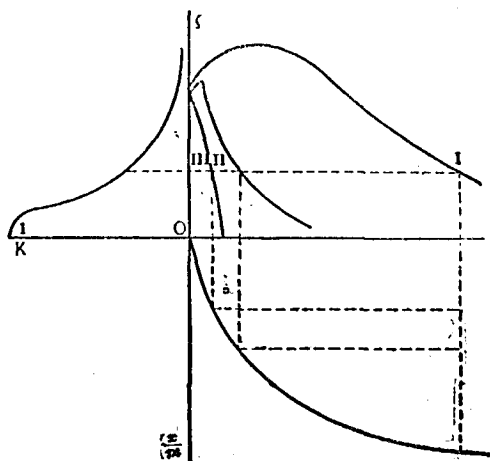
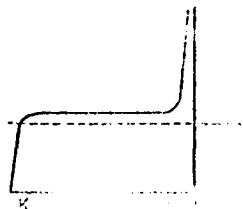


圖 702 第 E

乎 0 與 1 之間，在高值電位時為 0，在電位等於 0 時則為 1。經驗訓示吾人在低濃度之電解質時（即在高值之 ζ 區域時），該凍並無可察覺之改變發生。自某濃度起，浮落作用，乃略可察覺；故以 K 為 ζ 之函數的曲線，自某值開始上昇，此後繼續增大。吾人所宜計及者，當於 $K=1$ 時開始觀察該曲線，則知電位介乎 0 及臨界值之間時，浮落值之改變甚微，或竟無有，故在曲線此部份中， ζ 值雖有改變，而 K 值則甚少更易。由是整個曲線之進程，乃作 S 狀，且帶一改向點。

但在於金凍，當邊界電荷改變時，所生附着可能率之改變，則似有所不同。由 Zsigmondy 氏及其門徒，研究所得，知於某濃度時之浮落作用，幾屬無有者，但濃度稍為增高後，即使浮落速率突然作顯著之增大，至於濃度更高，則浮落速率與濃度若無大關係焉。就金凍之 K 及 ζ 的關係觀之，另見於第 702a 圖，則可顯出此凍與酒凍兩者性質之不同。

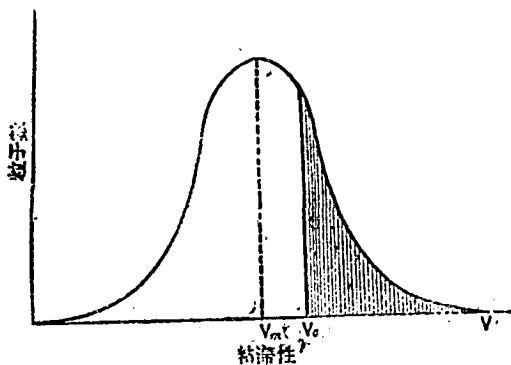
Kruyt 氏於上文所引用者，足以表徵附着可能率及電荷關係之歧異，使吾人易於解釋 § 4.03 所論之硫化物凍浮落值與濃度之關係，何以異於金凍者。是以此種浮落值及臨界電位之觀念，雖不能直接用於確定其數型散佈系，然對於附着可能率產生急遽改變時之諸濃度，則有顯著之意義，von Smoluchowski 之說，雖隱示凝結速率係一變量，然浮落值在一切可能之浮落現象上，為一特徵數量。故前文數章對於浮落現象，乃獲有價值之結論，



第 702a 圖

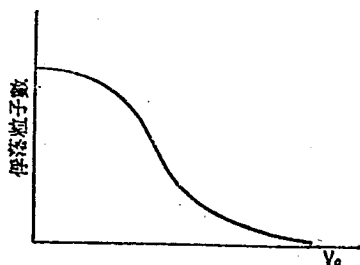
此外更須檢討者，畢竟吾人何以提及附着可能率？在某限度以下之電位時，粒子乃可永久合併，苟超過該限度，則無可合併之事發生，Freundlich 氏⁽¹²⁾對於此問題，曾作有價值之貢獻。

於某溫度時，一略帶電荷之粒子，不能侵進他一粒子之反抗球域之內。設其速率較大，且因布郎氏活動，而向後者之雙層成直角的抨撞，則或能侵進該區域之內。但吾人所知者，所有一切粒子，非盡同具一種速率。溫度僅決定該粒子等之平均速率。各種速率之分配，切合 Maxwell 氏之著名學說。第 703 圖之曲線，表示在指定溫度時，粒數（縱坐標）及其速率（橫坐標）之關係。 V_0 為平均速率，自是該溫度時之最慣常者。設在指定情



703 圖

形下，一粒子侵入他粒子之反抗球域內所需的臨界速率爲 V_c ，則此項假設，更適用於粒子具 V_c 速率者。第 703 圖曲線下陰影之部與其餘之比，即有效碰撞次數及無效碰撞次數之比。故附着可能率爲曲線下陰影之部的面積與全部面積之比。Freundlich 氏復計得在可能俘落情況下之粒子數與 V_c 在圖中之位置的關係：粒子電荷愈高，則 V_c 之位置愈趨於右方（參看第 703 圖）。Freundlich 氏之結果，見第 704 圖。所易見者，此圖類似第 702 圖及 702a 中關於 $\zeta-k$ 之部，蓋適宜於俘落之粒子數符合附着可能率 (k)，而臨界速率 V_c 。則符合粒子電荷 (ζ) 故也。



第 704 圖

參考文獻

(1) M. von Smoluchowski, *Physik. Z.* 17, 557 and 583 (1916); *Z. physik. Chem.* 92, 129 (1918); *Koll. Z.* 21, 98 (1917).
 (2) F. Powis, *Z. physik. Chem.* 89, 186 (1915).
 (3) M. Freundlich and H. Ishizaka, *Trans. Faraday Soc.*, 1913; *Z. physik. Chem.* 83, 79; 85, 398 (1913); J. Gann, *Koll. Beih.* 8, 64 (1916); A. Lottermoser, *Koll. Z.* 15, 145 (1914).
 (4) R. Zsigmondy, *Z. physik. Chem.* 92, 600 (1918); A. Westgren and J. Roitstötter, 同上 p. 750; 及 *J. Phys. Chem.* 26, 537 (1922); A. Westgren, *Arkiv*

Kemie 7, No. 6, 1 (1918).

(5) H. R. Krøyt and A. F. van Arkel, *Rec. Trav. Chim.* 39, 656 (1910); 40, 169 (1921); *Koll. Z.* 52, 29 (1923).

(6) H. Müller, *Koll. Z.* 38, 1 (1926); G. Wiegner and P. Tuorila, *Koll. Z.* 38, 3 (1926); P. Tuorila, *Koll. Feih.* 22, 191 (1926).

(7) G. Wiegner, *Koll. Z.* 8, 227 (1911).

(8) A. von Galecki, *Z. anorg. Chem.* 74, 174 (1912).

(9) P. Tuorila, *Koll. Feih.* 24, 1 (1927).

(10) H. R. Krøyt, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 32, 857 (1929).

(11) H. R. Krøyt, *Vorsl. Kon. Akad. Amsterdam*, 27, 659 (1918); *Rec. Trav. Chim.* 29, 618 (1926).

(12) H. Freundlich, *Koll. Z.* 23, 163 (1918).

第八章 紗凍之光學性質

自第一章之簡導言後，吾人之注意，大部集中紗凍的動性方面，使吾人了解膠態系之如何造成，尤注意其穩度，如何得以顯出及消失。以此為據，將探究紗凍之靜的性質，在中尤以光學性質為先著。

§ 8.01 丁鐸爾現象

前於 p. 3 已提及丁鐸爾效應。概言之，此效應乃由於較小於光波長度之粒子，將光線散射，而同時並將此光偏化。閃光 (fluorescent light) 雖或微度偏化，或偏不偏化⁽¹⁾，而膠溶液對於光線，則作特殊之偏化。

欲得絕對不生丁鐸爾效應之溶液，殊非易事。所謂光學的透澈 (optically void) 之水，須要特殊方法製備而得。無論以若何慎重手續，製得之蒸餾水，永無完全光學的透澈者。Spring 氏⁽²⁾ 指出光學透澈之液體，可以體量巨大之沉澱經溶液而得。氏以巨量苛性鹼介入 $ZnSO_4$ 溶液，使所成之 $Zn(OH)_2$ 以體量巨大之沉澱下墜；浮面液體，遂可稱為光學透澈者。

Spring 氏曾以其他鹽類溶液獲得同樣結果，惟鹽類水解而生膠態性者則不然。例如礬溶液，因膠態 Al_2O_3 之存在，故永無不呈丁鐸爾效應。

因 Lobry de Bruyn 氏⁽³⁾ 之實驗結果，吾人曾有長久期間，深信糖溶液亦呈永常之丁鐸爾效應。但 Wolski 氏⁽⁴⁾ 最近之探討，示知糖溶液中，此現象可以消除。

Rayleigh 氏⁽⁵⁾ 對於向旁散射之光線密度， I 阻光粒子之體積， v ，觀察者與粒子之距離， d ，被散射光線之波長， λ ，等數項之關係衍方式如次：

$$I = f\left(\frac{v^2}{d^2\lambda^4}\right)$$

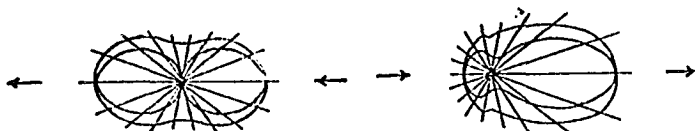
但此公式僅適用於絕緣體，而不宜用於良善導電物所成之粒子。

此公式令人明瞭何以硫，乳香，藤黃等物呈一特殊的微藍丁鐸爾光彩。上述方程之分母中有 λ^4 ，由此以知將絕緣體散佈而成之粒子，利於短波之散射，故所生之丁鐸爾光中，藍色佔優勢。

Rayleigh 氏曾從同一觀點，以解釋天空之藍色。藍色之天空光線，乃太陽光射經大氣而生之丁鐸爾光耳。空氣之分子，尤其是空氣密度之意外的不勻，足以解釋丁鐸爾光之生成，而其藍色則符合 Rayleigh 氏公式。

依上述解釋，則流體如稀乳等類之藍色，亦屬易於了解。由是可知，因光線吸收而生之色澤，與因丁鐸爾光而生之色澤，兩者何以有分辨之必要。對此項分別之無認識，可衍成誤解，且無疑的，在哥德顏色說 (Goethe's theory of Colors) 上，佔有地位。

所應注意者，Rayleigh 氏方程僅適用於絕緣體之極微粒子，有如上文所述。例如，在金粒上，則情形略有差異。對此類粒子，Mie 氏⁽⁴⁾曾提出一種理論，由是演成之結果，如第 801 與 802 圖所示。兩圖中心之黑點，表示金粒。箭頭表射向粒子之光線。『有向半徑』之在於外曲線以內部分者，表向各方面繞射的光線之總強度，而位於內曲線以內者，則表繞射光線中不曾偏化的。第 801 圖為一無限微粒之剖釋，由圖以見，與入射線成直角之繞射線，全部皆偏化，而向他方之繞射，則僅局部偏化。第 802 圖



第 801 圖

第 802 圖

乃一較大粒子之剖釋。此處之繞射光線，絕無全部偏化者；且最高度之偏化，非在與入射線成直角之方向，而在與其成 120° 角。以是 Mie 氏說，貫通粒之大小與丁鐸爾光線之偏化。丁鐸爾光惟在於無限微小之粒子所生與入射線成直角之繞射光，為能全部偏化。

§ 8.02 杪凍之顏色

前節所論及，為繞射丁鐸爾光之性質。茲討論透射光，及吸收光，即溶液之顏色。

顏色鹹屬膠溶液之特徵。三氯化鐵稀溶液，呈微黃色；以此液注入沸水，遂生水解，而成 Fe_2O_3 ，由是以同量之鐵，可得一深紅液。凍類呈強度色澤，且較同物之分子的或游子的散佈系呈較顯著之吸收光帶。

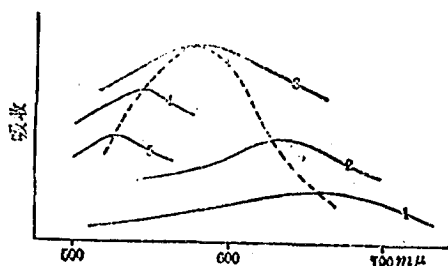
顯然，散佈粒之大小，與光線吸收，兩者間有多少關係存在。金凍凝結

開始時，其顏色由紅變藍之現象，知之已久，並因之而引起關於粒子大小及光線吸收關係之研究。但此項關係，顯然惟在於形狀可能比較之粒子（例如在半徑不同之球狀粒子）上，方為簡單。然當該凍浮落時，其粒子凝結成塊狀，（參看 § 7.01 後半）以致不惟粒子半徑，即其表面之形狀，及整個密度，亦皆改變。無疑的，在金凍時，此乃一重要因素，蓋吾人殊未能決定高度散佈之金凍為紅色，而微度散佈者為藍色。反之，吾人頗能製備藍色金凍具較高於紅色凍之散佈度者。Zsigmondy 氏⁽⁸⁾察知，大抵所含盡為原始粒子之凍，呈紅色，而此種球狀粒子團聚而成複粒時，遂使其變而為藍。故所有藍色金凍，皆曾經若干之凝結作用者。

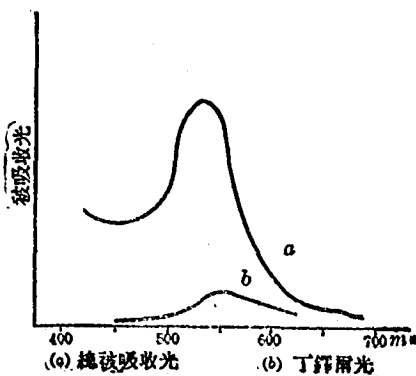
曾有學者數人，研究半徑不同之粒子存在時，其大小及光線吸收作用之關係。曾經發現者，光波長度及最高吸收點，皆有賴於粒子之大小。第 803 圖之縱坐標，表光線吸收度，橫坐標表光波長度；所成之曲線，(1)為最粗之金凍者，(2)為次粗者，而(5)則為最高度散佈者。由圖以見，散佈度增高時，則最高吸收點，移趨於短波，而同時該最高值初則漸增，卒乃漸減⁽⁹⁾，故顏色之強度，先增後減，同時並移向於短波。

Svedberg 氏曾利用此種現象，以表徵膠溶液隨散佈度之增高，而趨於分子地散佈系。氏並以此為分子存在（即物質之不繼續性）之論據。其所得關於硫及矽之結果，皆趨附於此項理想。

吾人或可假設膠粒之顏色，因某種波長光線繞射以成丁鐸爾光而大受影響，故有可以比擬於屏光之處。然 Steubing 氏⁽¹⁰⁾之試驗，則



第 803 圖

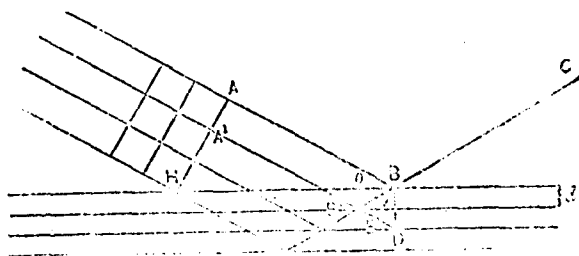


第 804 圖

指出了鐳爾光之強度，不過被吸收光總量之一小部而已。第 804 圖表同一凍之吸收光強度及鐳爾光強度，兩者與波長之關係。該圖示知，鐳射光不過被吸收光之小部，而兩者之最高點不相符切。

§ 8.03 對於 X-射線之行爲

von Laue 氏及 William Bragg 與 L. Bragg 父子⁽¹¹⁾之研究，指示晶體表面對於 X-射線呈光柵作用。晶體中之分子，（較近代之研究，指出所涉及者，實乃原子。）乃排成有準則之平面，互相間之距離，大小有如 X-射線之波長。第 805 圖之橫線，表數個此類之平面。X-射線束



第 805 圖

'AH，射於晶體，而為該平面等所反射，如圖所繪。以 BC 為反射線之途程。途程 ABC 及途程 A'B'C 之差為

$$B'B - B'E = B'D - B'E = ED$$

而 $ED = 2d \sin \theta$

式中 d 為各鄰近平面間之距離，而 θ 為入射角。

當情形符合於下述諸方程時，則有干涉作用發生：

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{初級})$$

$$2\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{第二級})$$

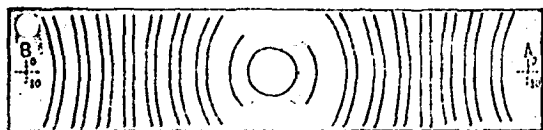
.....

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{第 } n \text{ 級})$$

故一束光線射於指定晶體之薄層時，遂產生一干涉形圖，為該指定晶體之特徵。

Debye 與 Scherrer 兩氏⁽¹²⁾ 曾將此種辨識晶體之方法改良，致使

無需應用晶體片膜。在細分（粉碎）之衆多晶體中，其碎片作各種之指向；當其爲一 X-射線所注射時，亦能產生晶體碎片特有之干涉型圖，吾人遂得如第 806 圖所示之型圖。



806 圖

以此方法，可將粉末及膠態研究，以探求其是否包含晶體成分；若然，則其晶體之品性，究屬如何？Debye 與 Scherrer 兩氏，曾指示如何能以利用此種影片，推算該晶體之系統，及粒子之大小。

以此法施於膠態系，及施於由膠粒凝結而成之沉澱，遂引申以得結論，謂所有秒類幾皆爲晶體。例如，在於金凍，Debye 與 Scherrer 兩氏察得，其膠粒所含，爲微小粒子，其所具之基本立方單位，有若金粉者，且皆屬於同一之品系。由是推得關於粒子大小之值，完全符合以他法所測得者。（詳下節）上述兩學者所研究最高度散佈之金凍，似係含 $1.8m\mu$ 之粒子，而關於此項粒子所含原子數之計算，得知若以正立方體視之，則每邊之原子，不能超過 5 個。

關於銀凍及 A_2S_3 凍，亦曾得有特徵之晶體光譜。

於是證明膠粒乃屬晶體者，爲數甚多，故晶體物質與膠態物質之區別，實屬多餘之事（參看 p. 5）。

§ 8.04 超度顯微鏡研究

前於 p. 2 曾經述及觀察秒凍於普通顯微鏡下，不能發覺膠粒之存在。粒子通常較小於光波長度甚多，故不能視察之。將一粒子在透射光下觀察時，光線必爲所騷阻至其程度，然此種騷阻，若是之微，以致不及察覺，正如天星之弱光不能於白日中看見。爲求確定膠粒之存在起見，必須設計一種儀器，使將此種粒子所生之干涉現象，與入射光線分離。

此種儀器之最早發見者，爲 Siedentopf 與 Zsigmondy 兩氏⁽¹⁵⁾所製成，名曰「超度顯微鏡」。略言之，其所基之原則，爲使照耀被察物之光，不直接達於觀者之眼簾，但終於以干涉現象之形式到達之。換言之，粒

子惟以其在黑背景上之光的效應，而被察覺（黑場照耀，darkfield illumination）。

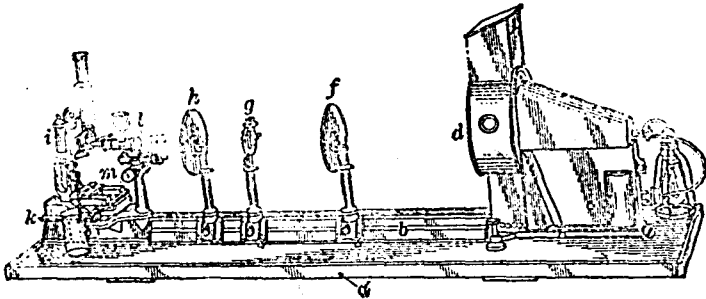
是為 Siedentopf 與 Zsigmondy 兩氏所設計之顯微鏡的基本原理，簡示如第 807 圖。用以照耀之光柱，取平橫途程，而顯微鏡則直置；視場內無物時，由顯微鏡察得者，無非黑暗。但若有



第 807 圖

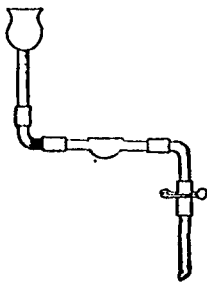
物位於觀場及光程之中，則有一種繞射現象，以着色光圈之形式而被察見。其繞射光圈，乃小粒子存在之表示，但不應作為粒子之影像。

換言之，超度顯微鏡，乃觀察丁鐸爾效應之一種精緻方法，蓋得認為將每個粒子之丁鐸爾現象個別觀察之。第 808 圖示原始超度顯微鏡之形



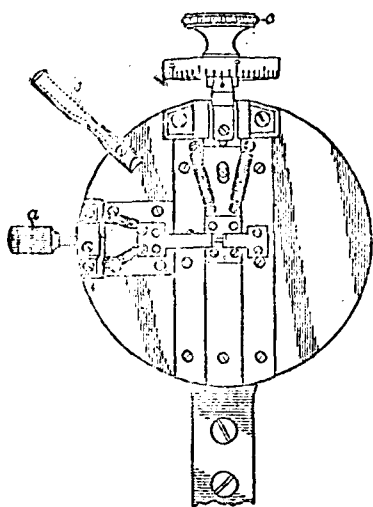
第 808 圖

式。由弧燈(d)發出之光，先經透鏢(f)及(h)，再經可移目鏡(l)以達於顯微鏡。如是試物，為光線從旁射照而由顯微鏡(i)檢視。膠溶液置於一特式



第 809 圖

曲斗；現代儀器之所用者，如第 809 圖所示，乃 Biltz 氏所設計者也。此曲斗之前面，有一小窗，以透「照物」之光，又另有一小窗，開向觀物鏡，為觀察繞射光之用。此曲斗之特長，在容易運用。先以被察之溶體，注入小漏斗中，然後將夾子打開，任其流出。通常祇須將曲斗滌漱三次，即可獲得試物之清晰影像。以曲斗夾將曲斗緊夾於顯微鏡管上。另一裝置，不特可使焦點分明，且尚有一優點，即其縫口(g)是矣；其放大詳圖見第 810 圖。由螺旋(a)可將縫口

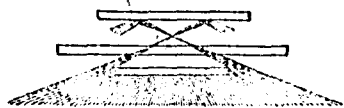


第 810 圖

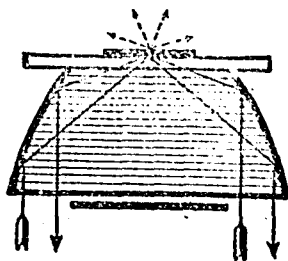
寬度改變，而以微度螺旋 (c)，可將其高度節制；故入於試物者，僅一極小之光條。顯微鏡管上下移動時，不過將焦點對於一個靜止而被照耀的輪盤有所移動，而焦點分明於是可能。此種縫口裝置之第二優點，乃所謂從樣本以光學方法，而非以機械方法，切出一薄片。在運用普通顯微鏡以作觀察時，吾人將由樣本中以機械法切出一薄片，以免觀察場受較諸樣本為高，或低之物體模影所妨礙。僅以樣本之一薄片照耀，即可獲得同等之結果。

除原始之超度顯微鏡儀器外，其後復有數種其他式樣的可供應用。裂縫式超度顯微鏡裝置，可稱為直角 (orthogonal) 照耀系，蓋因視線與照線互成直角也。他如利用同軸 (co-axial) 照耀作用，其中之入射線方向，與吾人觀察樣本時之方向一致。但由前文可知此項裝置，不容直接的以超度顯微鏡觀察之，故須有某種措施，以防照耀光線直達於觀察者之眼簾也。

此種措施之最簡易者，為於照耀式之聚光鏡中，加入一個中間膜片 (如第 811 圖)。光椎中部，由是被隔絕，其餘部分，與聚光鏡成鈍角，以離脫後復經漫滴而照於樣本。光線經樣本後，完全為覆片所反射，故無光線直射於觀察者。惟在於樣本之粒子，所生成之光線騷擾，為能觀察耳，吾人於是復得有利於超度顯微鏡觀察之處。其最大缺憾，在其所用者僅光椎之外部，而最優良之中部則被排除。用於超度顯微鏡工作之現代聚光鏡，足以消除此項缺點。

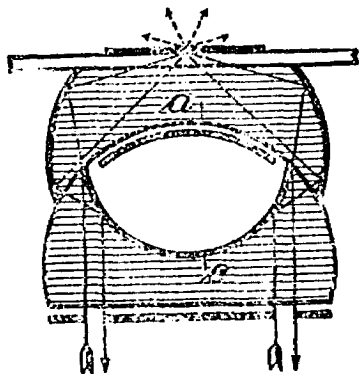


第 811

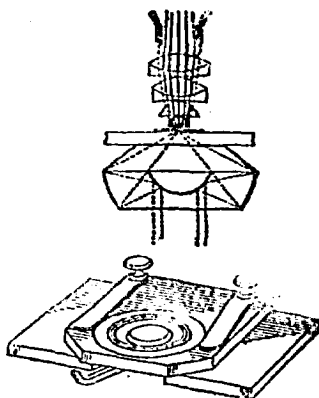


第 812 圖

第 812 圖為拋物形聚光鏡。此聚光器之邊面，為一拋物形鏡面。此處光椎之尖，亦集注於樣本，利用洞孔較小於光椎之近物鏡，則可避免光柱之直接觀察。故在此種情形之下，無直接觀察光線之可能，惟有繞射光之影像，顯現於黑背景上耳。



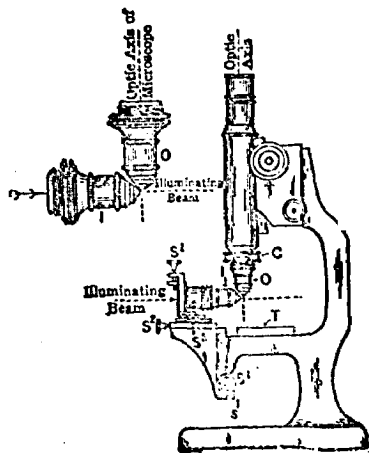
第 812 圖



第 814 圖

此種原則，同時亦見用於其他數種聚光器，如第 813 圖之心形聚光器(cardioid condenser)及第 814 圖之鏡式聚光器(mirror condenser)是矣。所有此等裝置之優點，皆在能供樣本以最高度之照耀，為欲達此目的，非使光椎之尖成一完善之點不為功。心式聚光器，無疑的，最能趨近此種理想目標。但除非樣本玻片，覆片及樣本之厚度，恰合一定之度量時，此聚光器不能應用。故此類儀器，在其他方面，雖屬優越，但常不甚適宜於膠態化學實驗室之應用，而曲型之裂縫式超度顯微鏡，至少在於液體系統研究上，仍屬最切實之儀器。

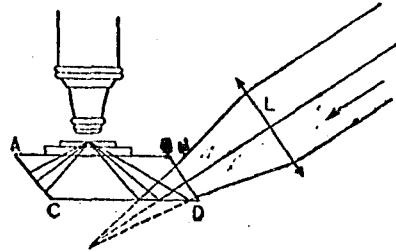
軌近之裂縫超度顯微鏡，經已改革，使曲斗可以完全免除。(參看第



第 815 圖

815 圖)平向之照耀系物鏡,與顯微鏡之物鏡,相距如是之近,致令一滴滴之凍,簡直可懸着於兩物鏡之間。即該凍同時有浸液(immersion liquid),及樣本之作用。此項新儀器名曰濕浸式超度顯微鏡(Immersion ultramicroscope),使吾人獲得較大之鑑別率(resolving power);——直徑 $4m\mu$ 之粒子,可以察覺。——但該自由懸着之滴子,生成急變之顯微鏡影像。

Cotton 與 Mouton 兩氏⁽¹⁴⁾之超度顯微鏡,亦應提及。以玻璃一塊作聚光器,有如第 816 圖所示。入射光線,以某種角度射於樣本,且完全反射於覆片。此種顯微鏡乃居於直角照耀及同軸照耀兩種之間。



第 810 圖

§ 8.05 粒子體積之測定

前已述及,吾人於超度顯微鏡上所觀察者,惟粒子所成之干涉圈,而此種干涉圈往往非粒子大小之度量。關於粒子大小之智識,在膠態化學上,既甚重要,故曾有欲由各種途徑演成一適宜測定法之嘗試。

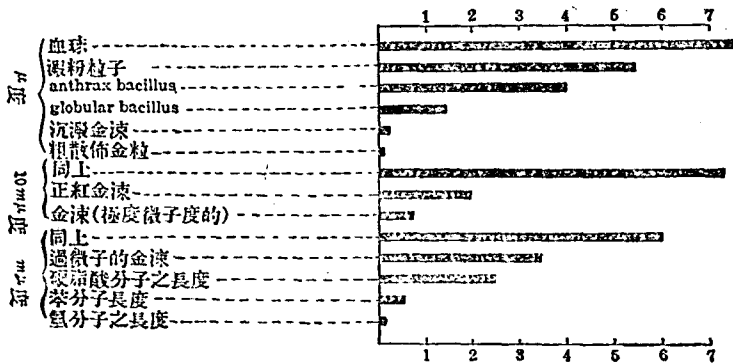
例如,於金凍之研究上,最直接而奏效之方法,為超度顯微鏡之應用。設其凍每升含知量之金。暫且假設粒子密度與固體的相同,於是亦知所有粒子之總體積。所仍須測定者,惟應用以除此量金之粒子數目耳。為達此目的起見,須點計其確定知量之容積內所含的粒子數。點數之事,既須於超度顯微鏡中舉行之,則視場須有準確之定義。為達此目的起見,置一 Ehrlich 氏光闌(diaphragm)相目鏡,而注沸羅啉(fluorescein)溶液於曲斗中,以得鮮綠色場,俾得以目鏡測微器(eyepiece micrometer),度量視場之長度及寬度。吾人若運用裂縫式超度顯微鏡時,可將裂縫轉經 90° 角(第 810 圖),以測定液體被照耀部分之深度。從前之深度,今則為寬度,可以目鏡測微器度量之。在心式顯微鏡,則樣本蓋器之高度,可由光線焦點之先後集注於覆片,及樣本玻片,而測定之。此兩片間之距離,可檢視顯微鏡上測微器之螺釘頭(micrometer screw)而得。此距離如其小,以致所有範圍內面積中的粒子,皆可因光線焦點集注於中間平面而全被察見。範圍場大小既已如法測定,即注凍液於曲斗,其稀釋度之選定,以能使視

場平均僅含兩三個粒子為標準。粒子既常在布郎氏活動中，故視場內粒子數，非屬恆定；必須採取 100 至 200 次點計之平均數。依據稀之粒數，則原凍每升所含之粒數易於求得。若設粒子為球狀，則單個粒子之體積，可以計算而得。

以此法乃得粒子之平均體量。但此項結果，必須確知該凍並無在顯微鏡度之外者（換言之，所有範圍內體積中之粒子，全數皆已點計。）時，方為可靠。

Zsigmondy 氏⁽³⁾ 應用一種巧妙方法，以量度體量在顯微鏡度外之金凍。氏察知將與膠態金粒同時存在之 AuCl₃，還原時，則此新成之金沉澱於原有金粒之上。（詳見 § 10.02）直至其體量遠超乎超度顯微鏡之明顯度時，此種粒子體量長大，而其數目仍未增多。此數量，即存於該顯微鏡度外之凍粒數。由此數與原凍濃度，可以演得顯微鏡度外之粒子數。

吾人既知每克分子量所含之分子數，（即阿伏加得羅氏常數， 60.6×10^{22} ）故亦知分子之體量。膠粒直徑，通常在 2 至 200 μ m 之間，而分子直徑，則大都在 1 μ m 以下。第 817 圖所示，為各種不同體量粒子大小比例之



第 817 圖

圖表，包括大如血球(blood corpuscle)，小若氫分子之粒子。其大小相差極巨，故圖中運用三種比度，有如圖中所示。比種比度最後之一例，皆以新比度重見於次一組中，而為之首。

膠粒若非過小者，復可以另一方法量度；其法為粒子沉落之測定。

例如，以下法製得之硃凍，即可應用此法量度之：



法爲 Zsigmondy 氏(參看上文)用於金凍之粒子增大法,即加 SeO_2 及 $\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$ 於已成之硒凍中。由是可得較粗之粒子。設任該凍靜置於刻度管內,移時即見有橙色之硒粒沉落。沉落之速率,可以量度,而粒子大小,可依 Stokes 定律而測定之。此定律以數學方式爲:

$$W = 6\pi\eta rs$$

式中 η 爲散佈媒滯度, r 爲粒子半徑, s 爲固定沉落率, (steady rate of falling), W 爲摩阻力(該力等於 $\frac{1}{2}\pi r^2(d_1 - d_2)g$, 參見 § 9.02), 式中之 d_1 爲粒子密度, d_2 爲散佈媒密度, 而 g 則爲因重力而生之加速度。van Arkel 氏⁽¹⁵⁾以此法求得一種硒凍粒子之半徑爲 $63m\mu$, 而以點計法所得爲 $50m\mu$ 。

此種下墜法,顯然僅可於粗膠粒系; 爲達此目的起見,此法曾有數種之修改⁽¹⁶⁾。

離心力之作用,有類於地心吸力者; 故離心沉落,亦爲粒子大小之度量。爲應用此法於膠態系起見, Svedberg 氏⁽¹⁶⁾ 構成一極度離心機 (ultracentrifuge), 其沉渣力 (force of sedimentation) 100,000 倍於地心吸力。^(16a)

此法困難處,在實驗資料之估值,至今此難題尙無恰意之解決,尤以複散佈系 (polydisperse systems) 爲然。

有數種其他物理性質,曾被試用以測定凍中粒子之大小,⁽¹⁷⁾ 然多頗不稱意。

最後,應提及者, § 8.03 所述之 X-射線分析法,亦能使吾人對於膠粒大小有一種想像。

§ 8.06 雙折射性凍

在某種情形之下,有等凍類,呈奇異之雙折射作用。此現象原發現於 Fe_2O_3 ⁽¹⁸⁾, 但最早之有系統研究,乃關於 V_2O_5 者。Freundlich 與 Diesselhorst 兩氏⁽¹⁹⁾ 察覺以 Biltz 氏⁽²⁰⁾ 方法製得之 V_2O_5 凍,通過管筒後(至少在於稍待片刻之後),似有雙折射作用。置此凍於電場或磁場,而以「交錯尼古」(crossed nicols) 鏡窺之,亦察見同樣現象。該紅棕色凍所以呈顯此種雙折射性者,乃由於其所帶之深色條紋,此類條紋,因振

動而出現；然靜止時，則復歸於消滅。在超度顯微鏡下，察見凍內含長形粒子。超度顯微鏡中之繞射影像，雖不能作粒子形狀之直接證據，然事實上，粒子顯出畸形，而產生形狀相當之影像。故於 V_2O_5 所察見者，為長針形，非若其他凍之環狀也。

進一步之超度顯微鏡研究，證實 Freundlich 與 Diesselhorst 兩氏之推測。故上述現象，可解釋如次：當凍之入於動作時，（例如，使其通過管筒中。）粒子之長邊，與流動方向平行，使所受之摩擦力減至最低限度。同樣，因電場作用而生之電透動作，在磁場內時，粒子遂與流線同指向。

既屬晶體，又復雙折射，故粒子之光軸，盡皆向一方時，其共同作用有若一個整體，而該凍遂呈雙折射作用。設粒子無一定之指向，則雖能於透射光線途中發生騷擾，然因粒子過小，騷擾過微，不能產生可察見之混濁。但若將該凍洩瀉，則產生局部之指向作用，而發生與順流線平行之粒子的合作，由是演成可睹之混濁。

顯然，不惟針狀粒子如是，即盤狀粒，亦呈相類之現象。上述諸家，發見不含長形粒之凍，亦呈相當之現象，該粒子等之為盤狀，乃由以下方法表證而得。

以裂縫式超度顯微鏡研究 V_2O_5 凍粒時，似係指向入射光線之粒子；但粒子與入射線成直角，或與直角相差少於 25° 者，不能察見。多年以前，Sidentopi 氏⁽²²⁾ 僅於粒子長邊與照耀光向成直角（或幾近於直角）時，發見粒子長度，與寬度相差甚大者。

故處理盤形粒子時，惟當其最大之橫剖面與入射光線成直角（或幾近於直角）時，方能察見之。此項小盤形，因布郎氏活動，而常在活動中。且不時顛覆，故交替而處利於觀察及不利於觀察之位置。此現象以不斷之閃光而現於超度顯微鏡中，同一粒子時亮時暗。此特殊現象，為盤狀粒子之特徵。

初， V_2O_5 凍粒是否晶體，乃屬爭論之點。是乃無足詫異者，蓋此種現象，初次發見時，Debye 與 Scherrer 兩氏（參看 § 8.03）之研究，尙未有也。前此 Wiener 與 Ambrohn 兩氏曾示謂：本身非為雙折射之棒形體，若於液中作同一指向時，可生雙折射作用。

Reinders 氏⁽²⁴⁾ 隨後發現，此種關 V_2O_5 凍之特點，可復於其他種凍中發見之，該等凍類，可以維護膠體將適當之確實晶體無機鹽類散佈而

得。此種凍之爲晶體，今已無可置疑。蓋此種凍因其粒子之指向而生之雙折射現象，必因其粒子爲晶體故也。每當最少有一個因次遠不及其他因次時，此現象乃致發生。

最近 Freundlich 氏與其門徒⁽²⁵⁾探究之成績，將此種關於雙折射凍類之觀念，確證而光大之。自 Szegvari 氏⁽²⁶⁾於其研究中，介入 asimuth 光闌(diaphragm)之運用後，曾有饒趣之資料發見。此光闌爲裂縫式，位於心式聚光器之下，如是，以片面之照耀替代均勻之照耀。濃 V_2O_5 凍，似永常有平行粒集團存在，是乃與 Bose 氏「羣聚」說(“swarm” theory)，⁽²⁷⁾有超凡之類似點者也。

參 考 文 獻

- (1) F. Weigert, Vorh. Deutsch. physik. Ges. 23, 100 (1920); Physik. Z. 23, 232 (1922).
- (2) W. Spring, Rec. Trav. Chim. 18, 253 (1859); 29, 163 (1910).
- (3) C. A. Lobry de Bruyn and L. K. Wolff, Rec. Trav. Chim. 23, 155 (1904).
- (4) P. Wolski, Koll. Beih. 13, 107 (1921).
- (5) J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (4) 107, 274 and 447 (1871); (5) 12, 81 (1881); 47, 375 (1899).
- (6) G. Mio, Ann. Physik. (4) 25, 377 (1908), Steubing, 同上 (4) 26, 329 (1908).
- (7) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (1924).
- (8) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3d and 4d ed., p. 107.
- (9) The Svedberg, Die Existenz der Moleculc (Leipzig, 1912) p. 29.
- (10) W. Steubing, Ann. Physik. (4) 23, 329 (1908).
- (11) W. H. and W. L. Bragg, X-rays and Crystal Structure (London).
- (12) P. Dohy and P. Schorrer, Physik. Z. 17, 277 (1916), A. W. Hull, Phys. Rev. 10, 631 (1917).
- (13) H. Siedentopf and R. Zsigmondy, Ann. Physik. (4) 10, 1 (1903). 又參閱 R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena, 1905).
- (14) A. Cotton and H. Mouton, Les Ultramicroscopcs (Paris, 1906).
- (15) A. E. van Arkel, Diss. Utrecht (1920).
- (16) 例如, 參考 Sven Oden, Koll. Z. 26, 100 (1920). G. Wiegner, Landw. Versuchstat. 91, 41 (1919); Wo. Ostwald and F. V. von Hahn, Koll. Z. 30, 62 (1922).
- (16a) The Svedberg and J. B. Nichols, J. Am. Chem. Soc. 49, 2020 (1927).

- (1.) A. Kühn, Koll. Z. 37, 365 (1925).
(18) Q. Majorana, Rend. Acad. Lincei 11, I, 533 (1902).
(19) H. Dieselhorst, H. Freundlich and W. Leonhardt, Festschrift Hlster und Goitel, p. 453 (Braunschweig, 1915); Physik. Z. 16, 419; 17, 117 (1916).
(20) W. Biltz, Ber. 37, 1098 (1904).
(21) H. R. Krøyt, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 18, 1625 (1916); Koll. Z. 19, 161 (1917).
(22) H. Siedentopf, Z. wiss. Mikrosk. 26, 1 (1912).
(23) 概括之評論, 經 M. Wächtler 氏寫成, Koll. Boh. 20, 137 (1924).
(24) W. Reinders, Koll. Z. 21, 161 (1917).
(25) H. Zoehor, Z. Physik. Chem. 98, 293 (1921); H. Freundlich, O. Schuster, and H. Zoehor, Z. physik. Chem. 105, 119 (1923).
(26) A. Szegvari, Z. physik. Chem. 112, 277 and 297 (1924).
(27) F. Loso, Physik. Z. 9, 708 (1908).

第九章 運動說觀點中之抄凍性質

§ 9.01 布郎氏活動(Brownian movement)

Zsigmondy 氏於 1904 年間，以超度顯微鏡作初次觀察時，為一種現象所驚駭，並將其描述如次：

「衆小金粒不復浮起，彼輩移動——且其可驚速率者。陽光下聚牽蚊蟲之飛舞，可為金的水凍中金粒活動之比擬！彼輩躍、舞、跳、衝會、飛分、以致難於此漩渦中跟蹤之。」

實則，此種布郎氏活動之現象（首為英國植物學者羅較布郎氏（Robert Brown）⁽²⁾ 於 1827 年間，所發見及描寫者。）因 Zsigmondy 氏觀察而提起其興趣，較普遍於以前者。雖然，Brown 氏之觀察，值得慎重研究，其所作關於此現象之試驗，及其所提議之解釋亦然。

Brown 氏察見 *Clarckia pulchella* 之花蕊粉，置於水中時，則呈繼續振搖動作。初時，氏雖以為此現象隸屬於生命的，然卒深信任何足度細碎物，發生同一不規則的動作。植物渣滓置於植物園中，經數十年後，煤燃燒後琥珀之細研及粉碎之礦物等，皆呈此種特異的不規則活動。實則，氏曾作有趣之試驗，將埃及石像之片段粉碎，獲得無生命之粒子，無疑的，亦具同一現象。氏復確定此現象，非為外界影響所感應。此項消極的證明，於十九世紀時，曾經諸相差遠甚之方法確證。⁽³⁾ 此種活動，不為機械振搖，熱之不均分配，表面張力，或電的因素等所影響；而自氏以後諸學者，皆謂布郎氏活動為細分物質之普遍性質，乃屬合宜。

然在普通顯微鏡觀察之下，此等粒子之活動，永無超出於緩慢的動作，故此現象對於與氏同時者，雖於十九世紀關於氣體運動說（kinetic theory of gas）之驚奇演發後，仍未能引起若何之注意。然 Zsigmondy 氏所觀察，為分子運動依據運動說所擬構之圖像，如是其清晰，以致 1903 年以後，世人對於布郎氏活動說及其實驗之興趣，又復興起。以氣體運動說解釋之，溫度乃因分子動態而定，即分子之 $\frac{1}{2}mv^2$ ，式中 m 為其質量， v

爲其於該溫度時之運動速率。設膠粒之布郎氏活動爲該液在該溫度下之熱動(heat motion),則散佈媒分子之 $\frac{1}{2}mv^2$ 值,必等於一個膠粒者;其 m 值之差異甚大,故同在一溫度時,其 v 值亦作相當之差異。由分子運動說,以知分子運動速率;據超度顯微鏡研究,(參看 § 8.05)以知可睹之膠粒的大小。故若粒子速率爲已知,則分子大小,乃唯一之未知數,并可由上述諸項資料推算而得。

初有欲以圖畫儀,將粒子活動途徑繪出而量度之,並據此項量度以計得粒子之速率。吾人現已領會,以此推求分子體量之嘗試,(4)皆歸失敗;理由實極淺顯。即使推算一個較大膠粒所經受之撞擊次數,其結論,例如藤黃粒子,其直徑爲 $400m\mu$ 的,在 17° 時,每秒鐘內,活動方向作 90° 角之轉變者凡三千萬次。(5)故欲以視覺或活動電影機,以跟蹤一個粒子之活動途徑,乃絕對不可能。吾人所作之粒子途徑,實其十分粗略之影像耳。

粒子速率之測定,似屬不可能,故本題之解決,有另尋途徑之必要。所能測定者,乃粒子在每單位時間內之直線位變(rectilinear displacement)。先是 Einstein 氏(6)幾同時又有 von Smoluchowski 氏,(7)曾據可能率之思路,推算得一粒子應有之平均位變。兩氏求得其在橫軸線 x 上之平均位變值 $\bar{\Delta}_x$ 爲:

$$\bar{\Delta}_x = \sqrt{t} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta r}}$$

式中 R 爲氣體常數, T 爲絕對溫度, N 爲 Avogadro 常數, η 爲散佈媒之滯度, r 爲粒子半徑。由式以見, $\frac{RT}{N}$ 一項有關於粒子之動能,而 $6\pi\eta r$ 則爲 Stokes 定律中表一粒子在液內活動時之速率及其摩擦阻力之比者也。

以此理論爲實驗之張本者,頗有其人,(8)蓋其爲測定極爲重要之因數 N (avogadro 常數)之方法的先導也。吾人將特加論及 Perrin 氏(9)工作。所有 Perrin 氏試驗,全同藤黃及乳香之散佈系。乃經極精密的製備而以離心機級次分離(fractional centrifuging)而得含粒子體量劃一之各種組系。其體量在 0.212 至 11.5 之間。

此類粒子，可於普通顯微鏡下察見。其體量或由 Stokes 定律所演得之沉降率 (rate of fall)，或由點計所得數目以直接量度而測定之。將粒子經等量時間後之位置，繪於格紙上，以示其途徑。在不同度量串聯中，其時間或為 30, 60, 90 秒不等。Perrin 氏由多數之量度，乃能推測在指定時間內之平均位變。以 Einstein 氏公式計得常數 N 之值如下：

第 901 表

物	質	粒 子 半 徑	N
藤	黃	0.50 μ	66×10^{22}
		0.212	73×10^{22}
乳	香	5.50	78×10^{22}
		0.52	72.5×10^{22}
		0.367	69×10^{22}

由表以見，不同之測定中，所得之 N 值，亦略有出入，然由此項資料，可以推論，謂 N 之值，無關乎粒子之大小。吾人若念及半徑為 5.5μ 之粒子，其體量乃 17,000 倍於半徑為 0.212μ 者，則此項結論，實極為重要；Perrin 氏謂此項結果，為氣體運動說之有力佐證，乃屬至理。實則此處所衍得者，既可應用於大小如是不同之組系，故將其伸用於分子因次之粒子，似屬合理。

故無論粒子大小如何，氣體運動說皆屬適用；換言之，在同一溫度下，所有粒子之平均動能皆相同。此項結論，使吾人對於膠態性質之認識，增益甚多。

現代之研究，利用其他方法所得之結果，示知 N 之最確值為 60.6×10^{22} 。

§ 9.02 擴 散

擴散速率(speed of diffusion)有 Fick 氏定律為之規範，其方程為：

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt$$

式中 dm 乃於每 dt 時間內移經橫剖面 q 之質量，而該剖面兩邊之

濃度差為 $\frac{dc}{dz}$ 。故擴散常數 D ，為每單位時間內，在每單位濃度差之下，移經一單位剖面面積之質量。Einstein 氏⁽¹⁰⁾察見此項擴散常數與 § 9.01 所論及之位變 $\bar{\Delta}_s^2$ ，有密切之關係，即：

$$D = \frac{\bar{\Delta}_s^2}{2t}$$

故

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$$

Svedberg 氏⁽¹¹⁾曾將此方程校核，並以關於金溶之試驗確證之。膠粒於此，似亦有如大分子之行爲。

Perrin 氏⁽¹²⁾用前文述及之乳香及藤黃的，和乳香的散佈組系實驗之助，將此項思想作完全不同之應用。Perrin 氏之理由，乃假定其為如是之一模子(emulsion)液體柱。凡粒子構成密度較大於水之物質，即為地心吸力向下牽引，其布朗氏活動（即其擴散趨勢）之向上因素，趨於與下降傾向抗衡。最後結果，經片刻後，粒子分佈，致使底層之濃度較高，頂層最低，而頂底兩層間，則有各種中間值。

其數量關係，可以表述如次：吾人所處理者，每單位體積中，含 n 個粒子。向上擴散之趨勢，可由稀溶液理論 (theory of dilute solution) 所衍得之「滲透壓」量數地表出之，即 $\frac{RT}{N}$ 。其次，設液柱中距底極高度為 h 及 $h+dh$ 之兩平面層。當此兩層間，已有平衡成立時，則兩層所含之粒子數，前者為 n ，後者為 $n+dn$ 。此兩層之擴散趨勢為 $n\frac{RT}{N}$ 及 $(n+dn)\frac{RT}{N}$ ，故其間有 $-dn\frac{RT}{N}$ 之擴散差存在。

地心吸力之影響，為 $\phi(d_s - d_{H_2O})$ 所規範，式中 ϕ 為粒子之體積， d_s 為其密度，而 d_{H_2O} 則水之密度也。將此兩種互相稱衡之力均等之，即得：

$$-dn\frac{RT}{N} = n\phi(d_s - d_{H_2O})gdh$$

此式又可改為：

$$-\frac{dn}{n} \cdot \frac{RT}{N} = \phi(d_s - d_{H_2O})gdh$$

吾人可求此式在 h_1 及 h_2 兩高度間，及相當之 n_1 及 n_2 間之積而得：

$$\frac{RT}{N} \ln \frac{n_2}{n_1} = \phi(d_s - d_{H_2O})g(h_1 - h_2) \dots \dots \dots (901)$$

Perrin 氏置乳香模 (mastic emulsion) 於顯微鏡下，而窺數各種高度中之粒子數。如是乃獲如表 902 之結果，設在高度 $h=5\mu$ 時，粒子數權作 100，即可求得其他高度時之相當數值，實驗值（第 902 表第二直行）及計得值（見第三直行）。實驗值與計得值之符合，頗足令人驚異。



第 901 圖

第 902 表

高度 μ	實驗值	計得數
5	100	100
15	48	45
25	22	21
35	10	9.4

所衍得之方式，及為其先導之討論，有類於用以推求大氣密度方式者，即

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \kappa(h_1 - h_2)$$

有趣之觀察 6,000 米（公尺）地球大氣之高度，等於 10μ 乳香凍者。

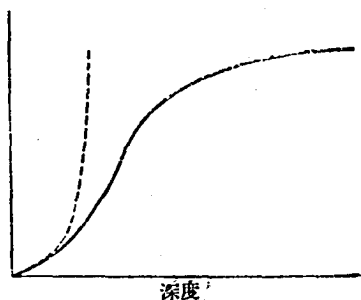
但 Burton 氏⁽¹³⁾ 及 Porter 與 Hedges 兩氏，⁽¹⁴⁾ 曾指出 Perrin 公式，不能應用於一切膠態系。設將公式(901)寫作：

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = \kappa(h_1 - h_2)$$

式中 $\kappa = \frac{N}{RT} \cdot \phi(d_s - d_{H_2O})g$ ，再以關於銀凍之數值代入，得 $\kappa =$

5,000。是即銀凍中，指定層內之濃度，5,000 倍於較此高出 1 釐米之層間以內者，此種事情，顯然與任何化學家曾作關於金凍或銀凍之試驗相違背者也。可足異者，Westgren 氏所得在 1.1 釐米深度內之結果，完全符合 Perrin 氏公式。

Porter 與 Hedges 兩氏謂 Perrin 氏公式之有效度有若 Boyle 氏定律者，而計算結果，啓示粒子體積，佔重要地位。設將此因數顧及，遂得異樣之公式。此可以第 902 圖善爲表達之，圖中繪有 Porter 氏曲線(實線)及 Perrin 氏曲線(虛線)。



第 902 圖

兩曲線切合。關於乖違 Perrin 氏理論處之解釋，迄今尙無定論。

§ 9.03 滲透

滲透作用，可視爲僅有單方阻撓之擴散作用。當水與糖液相接觸時，則糖分子向水方移動，而水分子反向糖液方面移動，蓋此兩種分子，在移動方向中，皆有負性濃度梯度也。設兩液爲一壁所阻隔，僅容水之通流，而不許糖液之穿插，故僅有水分子之移動；是即滲透現象乃水單向流動之結果。滲透壓之足以抵償此項現象者，爲壓力足以使向水方透經膜片之水分子數，等於可因擴散作用而入於糖液之水分子數。

此項滲透壓之大小，取決於每升溶液所含之動的活性粒子數，有若 van't Hoff 氏定律所示：

$$\pi = RT \frac{n}{V}$$

式中 n 爲在 V 容積溶液中粒子數。由上文討論，則溶液中粒子之大小，顯然無關重要；所足輕重者，惟每升所含之粒子數耳。van Hoff 氏定律指出，每克分子，即 606×10^{22} 個粒子，在一升中， 0° 時，其滲透壓爲 22.4 大氣壓。此定律直可應用於膠溶液。

但若推算膠溶液所應有之滲透壓時，卽立得結論，謂其量數幾不及可察覺之度。例如，設某金凍，其平均直徑爲 $4m\mu$ ，若以整數計，含 1 克金

之凍，有 50 立方毫米之金，而每個粒子之體積，約為 50 *cu. mμ*，故每升凍中，含 10^{18} 個金粒子。設以含有 60.6×10^{21} 個金粒子之凍，為 1『*N*-溶液』(normal solution)，則前述之凍，為 0.000,002 *N*，而其滲透壓達 $\frac{1}{2}$ mm，相當於 0.000,004° 之冰點降低。

膠溶液顯然不能呈示足以量度之滲透壓，或蒸氣壓降低，冰點降低，與沸點提高等。此乃大致符合已知事實者也。

然欲以實驗法完全確證此種推論，則殊非易事。實際上，膠溶液中永常含某量之劈推電解質(參看 § 5.07)，其中一部為粒子所吸撮，但亦有以吸撮平行存於粒間液中。故該項組系非永遠僅為凍類而已，且同時亦為一真溶液也；在測定蒸氣壓降低，沸點提高，及冰點降低等時，存於真溶液中之物體，自必使各該現象增加複雜。在滲透壓之測定時，有欲於凍中除去可能有的電解質影響之嘗試，其法為利用一種滲透膜，僅容真溶液中之物體透過，但不為膠態物所穿插。有如上文所已見及，此即所謂透析膜(dialysis membranes)如羊皮紙，魚膀胱，膠朮(collodion)等物之特徵。意者，真溶液中物體之影響，可作非對於淨水而係對於微粒間液(inter-micellar liquid)之滲透壓的測量也。故曾有測定對極度濃液而作之滲透壓者。

此種實驗過程所基之原理，以為在所述之情況下，真溶液中之物體，不參預於滲透平衡。無論驟視時，此項觀念表面上如何稱意，然 Donnan 氏學說(詳見 § 15.02)示知，即在此種情形之下，所作關於滲透壓之直接量度，亦不足據而斷論以 van Hoff 定律為依歸時，該項壓力所由生之膠粒數。

且也，滲透壓度量之操作，愈小心準確，則最後結果，愈趨近於零，與本節首部之理論符合。

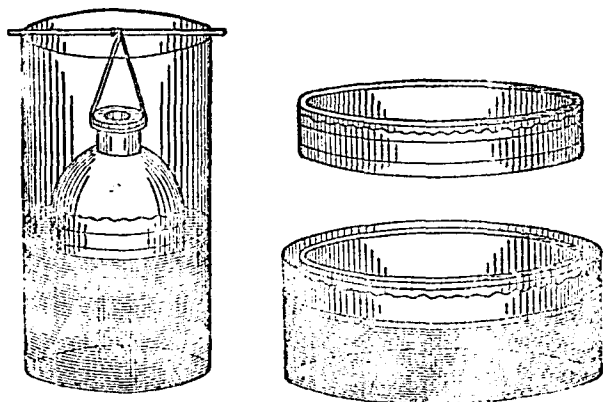
§ 9.04 滲透分析(Dialysis)

前於 § 1.01 中，曾提及滲透分析。由前節所述各項，顯見吾人所以無需何等過量之壓力，即能滲透者，惟因膠體滲透壓若是之趨近於零耳。事實上，滲析器與量度膠態系時所用之滲透池(osmotic cell)，無基本之差異也。

雖然，於滲析作用上，通常之印象，以為膠溶液呈頗顯著之滲透壓；滲

析器內之液體，常作大量的升高，尤以滲析作用初期為然。無疑地，吾人可將此過程視作滲透現象；然非為 van't Hoff 定律所規定之平衡現象也，其成因，乃由真溶液中之物體，雖能通過膜片，然其所遇之阻力，亦較大於淨水所遇者甚多。故向內流之水量，超出向外流之水量及電解質，由是生成過度壓力，遂使反流增強，故此現象不久即減低其顯著度。

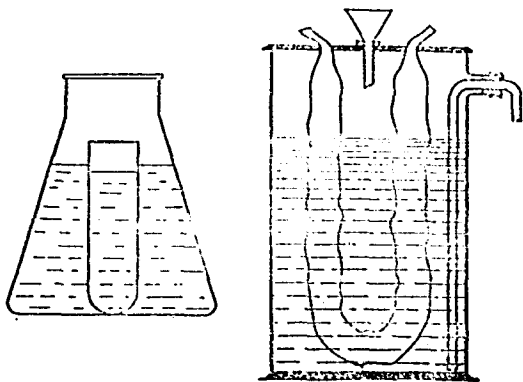
羊皮紙為典型之材料，曾以各種形式為 Graham 氏運用者也(參看圖 101 及圖 903)。現以各種形狀應市，在滲析作用上，各有其優異之點：一片



第 903 圖

製成之杯(thimble)(Schleicher 與 Schüll 兩氏之創作，如圖 904)；以膠漿密封之長管(Desaga)，此種 U 管內，盛滲析液而置於水中，此水不斷更換(第 905 圖)。此種程序，可以倒施，即令淨水流經管中，而置膠體於外層器皿內。又可於較高溫度中行之，以求滲析之急速。(16)

雖然，羊皮紙乃一緩慢之滲析材料；不但



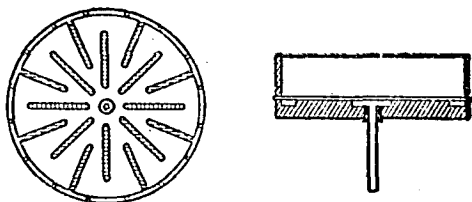
第 904 圖

第 905 圖

對電解質呈巨大阻力，即對水亦無不然。且也，欲得一較大片而無小孔之羊皮紙，常非易事，至於魚類膀胱及胎衣等物，則較為妥善。膠膜類之應用，最屬普遍，蓋以其易於製成，並具急速滲析功能也。

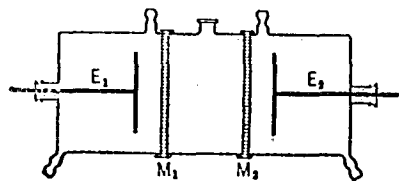
(17) 照像滲片用之 6% 膠膜溶液，利用模型，可製各種如意式樣之用器。浸此器於水中，則原有之醇及醚為水所置換，由是得一頗足力之膜片。杯狀器之製成，可將膠膜塗於試管之外面，或沾敷於試杯或試瓶之內面而得。俟醇及醚之大部分蒸發後，所餘之薄片，蓋以水，使其脫離玻面，以卸下之。膠膜之透澈度，大都取決於施行滲水手續以前，其溶媒蒸發所需時間之久暫。(17) 亦可以膠膜液將濾紙於（如 Soxhlet 器中所用者）滲透而得較耐用之杯狀滲析器。

膜片之外面，自必須有可能的大量之水。是即外邊之水，常須更新，以期獲得最高可能之濃度差。Zsigmondy 與 Heyer 兩氏⁽¹⁸⁾曾製得一種可以滿足最苛條件之滲析器（第 906 圖）；乃以膠膜附着硬性橡皮圈上而成。置此滲析器於星狀間之頂上，致使外界之水，僅以薄柱存在，故可不斷更新，而無須大量蒸餾水之消耗。此器以滲析間之奇形，故名『星狀滲析器』（star-dialyzer）。



第 906 圖

曾有一法能將滲析效應增大，致令所需時間減少，是即『電滲透法』（electro-dialysis），乃滲透作用與電輸作用之會合者也。其原則有如第 907 圖所示。此儀構成於三格，居中者盛膠溶液。近邊兩格與中格有滲析膜兩片， M_1 與 M_2 ，為之間隔；兩格中並插電極兩個， E_1 與 E_2 ，而其中之水，不斷更新。電流將電解質移送於兩外格中。其效應復因膜片之特殊製法而增強。(19)



第 907 圖

§ 9.05 極度過濾

滲析法極其量不過一種緩慢之進程。為將凍中粒間液急速地消除起見，可令粒間液在壓力下，經過膜片，以催促滲析之現象。此種手續，謂之「極度過濾」。其膜片，乃以溶於冰醋酸，或醇醚混液之膠脛製成。

此種被強壓之滲析，或滲透（兩種說法，乃隨觀點而定。）在膠體之製備上，時或有用。但有所誤解者，以極度過濾本身足為粒子大小之測定。以不同濃度之膠脛溶液，製得透澈度不同之膜片，曾有謂此乃由於膜片孔穴之大小有別之故，其作用有若篩漏焉。

此項假設，大部似屬不合。過濾與膜片作用，僅可在某限度內比擬於篩漏作用耳，蓋前項作用，有賴於毛管壁上吸滲作用者為多，其對孔穴機

因次之關係甚少。例如，陽荷膠體不能濾經較厚之陰荷濾紙；但陰荷凍則易於通過。此問題將於下文再復討論之。Bechhold 氏⁽²⁰⁾曾說及膜片合物之濃度，與其所阻留之粒子之大小關係，然此項事實本身殊不能證明任何有關於極度濾膜之篩漏機程。吸滲度與粒子體量間，具平行關係，亦屬可能。吾人若能論及物體具可以比較的吸滲度及電吸滲度者，則粒子大小與極度濾膜間之直接關係，或能增進吾人對於粒子大小之知識；但據其對於極度過濾之行為，將完全不同之物體比較，不能得任何關於粒子大小之結論。

故極度過濾，僅乃有用之實驗手續。非一種可以直接研究凍類某種性質之直接方法也。

關於滲析膜品性之學說，因 W. Biltz 氏⁽²¹⁾所作膠脛膜對苯胺染料透澈度之實驗結果而鞏固。其結論謂此類膜之透澈度，有賴於存在染料分子中之原子數。如其原子數在 45 以下者，則易於通過膜片；如在 45 以上者，其透澈度隨原子數之增加而急激減低；至若每分子含 55 至 60 個原子者，其透澈度可謂無有。對含 70 個原子以上之分子，該膜片絕對不予通過。

遑視之，或以為分子之機械性之大小，實乃透澈度之所由取決，但 Biltz 氏所得更進一步之結果，不曾核證此種推論。上述關於分子大小之限度，若在含磺基之分子，則為之增高，而在含 alizarine 團者，反為之減低。分子體量本身，非為其擴散度之標準。顯然，此項現象所由規範之物理化學性質，雖與分子大小有多少平行關係，然亦有賴於該分子結構上之性質也。在處理吸滲作用時，已見及吸滲度隨分子體量而增加，然亦有賴於

分子之結構。

各種極度過濾法之差異，惟在其所用以過濾之膠膜，如何獲得適宜之助力，以抵抗因催促過濾所必需之壓力。Wo. Ostwald 氏⁽²²⁾製備『溼濾紙』(wet filter paper) 之方法，為使細緻膠膜衣膜形成於孔穴中。此種所謂自然濾器，能於極低壓力下有急速之過濾作用。Zsigmondy 氏⁽²³⁾置膠膜薄膜於適定之陶篩底下。Bechhold 氏⁽²⁴⁾則利用無釉陶器以為支撐，乃構成數種同此功用而極利便之儀器。

參 考 文 獻

- (1) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, p. 107 (Jena, 1905); Colloids and the Ultramicroscope (J. Alexander 氏譯) p. 134 (New York, 1909).
- (2) R. Brown, Phil. Mag. 4, 101 (1828).
- (3) Chr. Wienor, Ann. Physik. (2) 118, 79 (1863); S. Exner, Wien, Akad. Sitz. Ber. (2) 56, 116 (1867); G. Gouy, Journ. Phys. 7, 651 (1888). 是項參考文獻，經 The Svodberg 舉出: Nova. Acta Upsalions. (4) 2, No 1, p. 125; 及見於 E. F. Burton. The Physical Properties of Colloidal Solutions, 2d. ed. p. 91.
- (4) F. Exner, Ann. Physik. (4) 2, 843 (1900).
- (5) G. L. de Haas-Lorentz. Diss. Leiden 1912, p. 74.
- (6) A. Einstein, Ann. Physik. (4) 19, 371 (1906).
- (7) M. von Smoluchowski, Ann. Physik. (4) 21, 750 (1906).
- (8) The Svodberg, Nova Acta Upsalions. (1) 2 No. 1 p. 134.
- (9) J. Perrin, Les Atomes (10th Ed.) p. 153; Koll. Beih. 1, 221 (1910).
- (10) A. Einstein, Ann. Physik. (4) 17, 549 (1905); 19, 371 (1906).
- (11) The Svodberg, Z. physik Chem. 67, 105 (1909); Die Existenz der Moleküle, p. 78 (Leipzig, 1912).
- (12) J. Perrin, Koll. Beih. 1, 221 (1910).
- (13) E. F. Burton and Miss. E. Bishop, Proc. Roy. Soc, A 100, 414 (1922); E. F. Burton and J. E. Currie, Phil. Mag. 47, 721 (1924).
- (14) A. W. Porter and J. J. Hodges, Trans. Faraday Soc. 18, 91 (1922).
- (15) 例如，參看 R. Fürth, Z. physik. 40, 351 (1923); W. Weaver, Phys. Rev. 27, 399 (1923); E. O. Kraemer, Coll. Symp. 5, 81 (1926).
- (16) Marks Noidle, J. Am. Chem. Soc. 33, 1270 (1916).
- (17) N. Bjerrum, and E. Manogold, Koll. Z. 42, 97 (1927); 43, 5 (1927).
- (18) R. Zsigmondy and R. Hoyer, Z. anorg. Chem. 68, 169 (1910).
- (19) Wo. Pauli, Bioch. Z. 152, 355, 360; 153, 253 (1924); 156, 482 (1925); H. Freundlich and F. Loeb. 同上雜誌 1:0, 822 (1924).
- (20) H. Bechhold, Z. physik, Chem. 60, 27 (1907).

- 關於極度過濾器之製備, 參看: H. Reinboldt, Koll. Z. 37, 387 (1925).
- (21) W. Biltz, Gedonkboek van Bommelon (Holder, 1916), p. 108.
- (22) Wo. Ostwald, Koll. Z. 22, 72, 143 (1918).
- (23) R. Zsigmondy and W. Bachmann, Z. anorg. Chem. 103, 119 (1918).
- (24) H. Bechhold, Z. angew. Chem. 37, 494 (1924).

第十章 粉凍之形成

§ 10.01 普通分類

上文對於粉凍之形成，甚少論及。Svedberg 氏於其所著手冊“Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe” (1) (參看其所著之“Formation of Colloids”)一書中，曾將通則指出曰：含一膠體之組系，常可由兩種不同方法製得之；將高度散佈系凝結，或將粗粒散佈物料作細緻之散佈。前法如下文所述及金凍之製備是。以氧化金溶液為張本，其中之金，乃分子地，或（更切實言之）游子地散佈。受還原作用，氧化金乃變而為金元素，所得之金原子，遂聯成或小或大之金粒；故此凍係以凝結法（condensation method）製得。

至若散佈法（dispersion method）之例，可像擬有等粗物料於水中細研，達於膠粒之幼度，而此新生系，又屬穩定的。

Svedberg 氏所擬此種普通分類法，既屬妥善，又復甚為有用，惟吾人所應知者，有數種方法，乃介乎兩大類之間者也，然據此亦不足以使吾人非議是項分類法，蓋無論在任何分類系統中，吾人必須使各種觀念截然區別之也。

稔悉之製備金屬凍法，為於沈沒水中兩金屬線條間成立電弧。該金屬膠粒散佈，於是發生。此法可合理的稱為散佈法，蓋因電極粗物料散佈而成細緻膠態凍也。但須存念者，該金屬在電弧中，先行氧化而後凝結，是即所涉及者，實乃凝結法。

其他居間製備法，將於下文提及之。

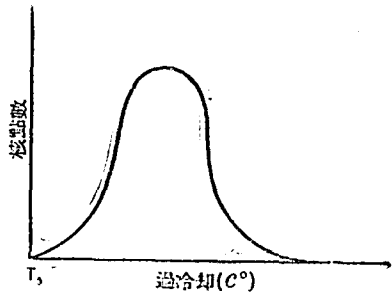
§ 10.02 凝結法

在論及 Svedberg 氏關於凝結法之系統分類以前，吾人先論及凝結法中，或能發生與實際發生者何如。當分子地散佈之物料受化學反應而變成不溶或難溶於水之粒子時，吾人可以設謂在某一階段中，該物料以分子地散佈情況存在。例如，當 AuCl_3 受還原作用，以成金原子時，在

某一瞬間，有過飽和溶液存在，金粒子由此過飽和溶液結晶以出，而成秒凍。

此項由液體系達於固相之形成，乃近年研究之慣常題目。Tammann 氏⁽²⁾ 及其門徒專致力於融狀以生之結晶作用；此研究之成績，啓示此種過程應分作兩部，即核點形成 (the formation of nuclei) 及結晶速率。核點生成後，即以某量速率增長，其所消費者，仍為分子地散佈之物料。但此過程之首部，為原子聯合以成核點。

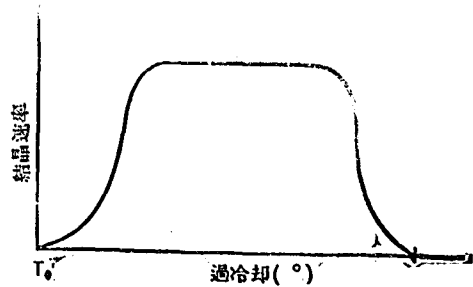
在各該物質融點以下之溫度中，核點形成，有所增進。第 1001 圖概示融化 betol (磷羧苯甲酸 β -萘酯) 核點之形成。由圖以見，在融點 (T_0) 以下時，核點數先行增加，繼而達於最高度，卒而漸減。該曲線之形狀，暗示此現象乃為可能率所規範。通常所假設者，惟原子具有較高於平均速率者方能聯合以成核點。但較近似者，則以為因分佈情況遠異於均勻，故有核心之形成。在任何部位中，若有衆多原子聚集，以構成類似晶體間格時，晶體核點於是發生。



第 1001 圖

Tammann 氏實驗又復證明，若另有異性或同性物料在場，時或促進核點形成，時或妨礙之。

第 1002 圖表示某種指定晶體之結晶速率與溫度變遷之關係。在融點 (T_0) 時，其值當屬為零；但自該溫度而下，則其值先作急遽增大，繼在某種溫度間，維持一常值，及至溫度再低，其值亦急遽降低。故物體由其融液結成品體時之進程，為(1)所形成之核點數，及(2)此種核點增大之速率；所規範。



第 1002 圖

關於由過飽和溶液中晶析作用之材料，有 Marc 氏⁽³⁾ 及其同事所作之研究。晶

析速率，似係大部關係於過飽和度，與另加物體之在場，尤以此種物體若為晶體之表面（或核點）所吸攝時為然。

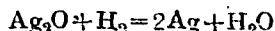
顯然，於粉凍系上，主管整個過程者，厥為核點之形成，及結晶之速率。設僅有少數核點形成時，則不能有膠態系形成，蓋此少數核點，急速成為大粒子故也。但若有多數核點形成而其增大率又甚低微時，是為利於形成膠溶液之情況（設電性條件亦有同樣的適宜）。蓋有如前數章所見及者，粉凍之穩度，完全為電荷所規範也。

§ 8.05 所論及之方法，乃於過程中以含核點之溶液加諸金凍，由是獲得人工形成之核點，惟此後粒子之大小，符賴於結晶之速率。似此之操作適用時，自係僅在試液中自成核點如是之小，致令核點數目，可謂完全取決於所加之核點溶液濃度耳。

依 Svedberg 氏之分類，可將凝結諸法，按其所涉及之化學反應歸併而得下述各法：

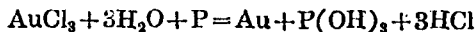
(a) 還原法

凡金屬凍，幾皆以此法製得。可用之還原劑，為數頗多。例如，以純氫可將氧化銀還原，如下式：



以氧化銀與有氫氣透經之水接觸。該氧化物被溶解，即顯然的被還原，而所生之銀原子，聯合以成膠粒。氧化銀繼續溶解而被還原。如是形成之凍，顯係『複散佈』(polydisperse)，即含大小不同之粒子，與含大小劃一之『等散佈』(isodisperse) 凍成對照，蓋被還原之氧化銀所遇之核點，逐漸增多故也。於超度顯微鏡下視之，則見此凍成一極為黯麗之圖影，甚清晰的顯出其複散佈度。

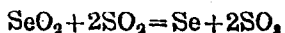
磷用於金凍之製備，由來久矣：



經驗詔示此法乃製備高度散佈的，顯微鏡度外的凍之緩慢過程。在 § 8.05 所論及之製法上，此種金凍以核點溶液見用。

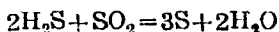
通常所用，為甲醛或 H_2O_2 ，並有少量苛性鹼（通常用 K_2CO_3 ）之參加。為生成適宜之電的條件計，須有 OH^- 游子在場，顯係必要。

亞硒酸可以二氧化硫或聯環還原而成膠態硒：



(b) 氧化法

膠態硫可由 H_2S 受 SO_2 氧化而製成，如下式：



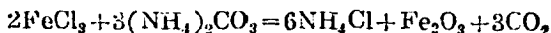
所成之硫，以膠態析出。然其過程，實較上式所示為繁複。在所謂 Wackenroder 液中，多磺酸與硫同時發生。（參看 § 17.01 中部）。

(c) 水解法

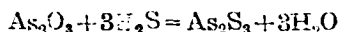
有多種金屬氧化物，不溶於水，而其鹽類水解以成膠態氧化物。鉻、鐵、鋁、錫與其他金屬之氧化物凍，可直將溶於水之各該金屬鹽對水滲析而製得。若用硝酸鹽類，則有硝酸通過滲析器，而將各該氧化物之膠溶液遺留。

(d) 其他分解法

上述提及之氧化物凍，亦可以下述複分解反應製備之：



同樣，硫化物凍之形成，亦屬於此類，例如：



但顯然非每一種反應，皆適宜於若是凍之製備，蓋吾人於此所運用之電解質，或使所形成之膠粒發生浮落故也。故電解質濃度不可過大，在反應開始及終了時皆然。前文最後之一反應，就其最終產品言之，自是超然的適宜，因所成者為水。硫化氫僅略溶於水，且終而以氫氣通過凍中將其除去。為預防開始時溶液含 As_2O_3 過多起見，可將 As_2O_3 溶液滴注於水，而同時通以 H_2S 。此後再將電解質以少量逐漸增添，因其轉變而成膠態物料，故屬無害。

上文 (§ 6.05) 所討論之鹵化物製備法，亦屬此類。前已言及，維持適宜之電性條件，對於此等凍之形成，乃屬必要。各種鹵化物所需之條件，非盡相同，蓋由於其結晶速率及核點形成之個別性；或因此種鹵化物對液體邊界電位之不同，亦屬可能。

(e) 可溶度之低減法

第五種方法，利用可溶度減少，即以水替代有機溶媒。例如，硫之晶粒溶於酒精，正常分子地散佈溶液於是形成。注此溶液於水，（在此溶媒中，硫可謂不溶。）該硫立即凝結以成膠體。由是溶於水之酒精，以滲析法除去之。又可以同法製得乳香凍，及諸般有機物體之『液性凍』（hydrosol）。但初時或須造成適於膠體形成之條件，其手續為將劈劑介入水中，俾於膠

態粒子造成時，能將凝結作用停止。

§ 10.08 散佈法

此類方法，可分為四組：

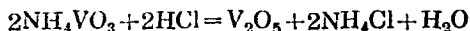
(a) 機械的細分法

渣物體於磨而細研之，使其粒子直徑低減至 1μ 以下，是為適宜於凍之形成的條件。近數年間，曾有數種『膠體磨』應市。但極度之細分，本身不足以造成穩定之凍，故在磨中必須有劈推劑 (peptizer, 常被誤稱為『散佈劑』(dispenser 或 dispergator), 此種劈推劑，乃一純粹之『維護膠體』(protective colloid)——參看 § 5.08 b (p. 70) 甚屬常事。

設無機械的細分發生，然仍屬散佈類之製備法者，則推論謂原始膠體之大小粒子，本已在場。將此類原始粒子集團劈推所用之手續，可以下述兩法例喻之：

(b) 洗除法

設以複分解反應法製備膠體時，在場電解質過多，則常有沈澱形成，而此沈澱又復可因過量電解質之洗除而復入於膠液狀態，是即常發現於分析化學中沈澱被洗而透過濾格者也。例如，五氧化釩由下述反應沈澱以出時：



得有黃棕色可過濾之沈澱。澆水於此沈澱時，初則有含 NH_4Cl 之清晰濾液流出。須臾，濾液遂呈棕色，而 V_2O_5 膠溶液以成。

(c) 劈推法

所常發生者，構成於細緻原始粒子之沈澱，僅須以劈推電解質將其邊界電位提高，即能使其成為膠溶液（參看第六章）。通硫化氫於二氧化汞時， HgS 沈澱以出。設以水將其繼續淋漱數次，以除去所生成之氯化汞，再以 H_2S 劈推之，可得黑色 HgS 膠溶液。

沈澱之 Fe_2O_3 ，可由 FeC' 參加而被劈推，是可據 § 6.04 所論而立即曉喻者也。

由上文 (b) (c) 兩款所提各項，顯見吾人於此所論及之俘落作用，非盡屬不可逆者。設為絕對不可逆的，則將原已在場之電解質洗除，或參以劈推作用電解質時，皆無凍類形成之可能；故適用此兩法之事情，為數

有限。

(d)電細分法

Bredig 氏 (14) 曾以各該金屬爲電極，而於水中成立直流電弧，以裂得金、銀、及鉍等之膠體。Svedberg 氏 (5) 曾將此法變通，而改用交流電，蓋若以直流電使細分作用於有機液中舉行，則有多量焦炭化發生也。Svedberg 氏以此法乃能於有機液中（尤以 2-甲基丙醇或乙醚爲尙）。將較輕之金屬散佈，而此類金屬在細分情況中，爲迅速的與水反應者也。氏竟獲得鉀鈉等金屬之膠溶液。

參 考 文 獻

(1) 此書初版於 1912 年，以後雖有重印及譯本，惟至今尙無修正版問世。著者茲特介紹 Reitstötter 氏專論 “Die Herstellung Kolloidér Lösungen anorganischer Stoffe”，Dresden, 1927. (Liesegang's “Kolloidchemische Technologie” 單行本) 以爲 Svedberg 氏書之補充。

(2) G. Tamman, *Kristallisation und Schmelzen* (Leipzig, 1903), p. 131-161.

(3) R. Maro, *Z. physik. Chem.* 61, 385 (1908); 61, 470; 68, 101 (1909); 73, 685 (1910); 75, 710 (1911); 79, 71 (1912).

(4) G. Bredig, *Z. angew. Chem.* 1898, 951; *Z. Electrochem.* 4, 514 (1898); *Anorganische. Ferment* (Leipzig, 1901).

(5) The Svedberg, *Nova Acta Upsalensis* (4) 2, No. 1 (1907).

第十一章 抄凍理論演進之史略

§ 11.01 導言

前文數章所獻示之抄凍理論，似為現時供給關於該系之性格，以最完善之透視者。現行意見，遠非圓滿，無不知之。愈將上文所議及之研究推廣，而應用於別種抄凍上，則愈能切認所擬之圖像，乃高度理想化的。上述諸理論之推展，或有根本改善之可能，原屬意中事。畢竟，自然科學範圍內，任何學說，皆基於盛行於該時代中對該事實之觀念，將必為能顯示較完善較真確而互相關係的另一學說所取代者也。故視學說僅先後相繼以解釋科學事實之長鏈中的一環者，乃屬智事；因此，本章致力提要地，敘述以往之經驗及理論，導成現代抄凍觀念之史實。

§ 11.02 十九世紀期

Graham 氏通常被視為系統地研究膠體之始祖；然無疑地，亦恰當的，尚應推崇及 Modena 市（義大利北部） Francesco Selmi 氏，其義文著述，近已譯成英文⁽¹⁾。遠在 1845 年間，Selmi 氏已切認膠態 AgCl 溶液，根本上有異於真溶液；後此數年間，氏并將此項思想推用於普魯士藍凍及硫凍。氏所驚異者，此類物體，易為各種正鹽所沉澱，（而此等鹽，不起化學反應）。且於浮落點上，無熱效應及體量變化發生；故氏擬膠體為『假溶液』（pseudo-solution）。

Graham 氏⁽²⁾之特殊功績，在對於膠溶液物理性質作透澈的研究；尤以其擴散度(diffusibility)為然。以膠體之低度擴散，導成假設，認此種在擴散中之粒子，較大於分子者甚多。（分子乃屬真溶液的）此種散佈作用，足為辨別真溶液及膠溶液之特殊標準。然 Graham 氏以形成膠溶液之能力，為某種化合物之一特性，而非一般物質之普遍性，乃屬謬誤。

Nägeli 氏⁽³⁾極力主張膠分子集團性之說，並名此種粒子為“miscells”。在膠態化學及吸撮作用說之演進上，J. M. van Bemmelen 氏⁽⁴⁾佔有特殊地位；氏曾研究數項農業問題，膠體與水及與鹽溶液之互相反

應。此經驗能使其搜集殊多極有價值之資料（參看第十六章），為現代吸撮學說之張本。在理論上，氏曾獲得一種消極的而甚重要之結論，即水或其他物體與膠體聯合時，其關係為『非準量的』（not stoichiometric）。

約於 1880 年間，有最早而有系統之俘落作用研究報告問世。用極多數之電解，研究 As_2S_3 及 Sb_2S_3 之俘落，以 Schultzs 為最早，隨後 Linder 及 Picton 兩氏⁽⁸⁾ 研究，更為詳盡。帶有異性電荷之游子的，及其化合價的超越地位，顯然標出，尤以 Linder 與 Picton 兩氏工作成績為然；兩氏并曾介紹應用電透作為此項研究之新工具。

與俘落機程連帶而發生之諸問題，在十九世紀下半葉，曾產生多種解釋。早在 1851 年間，Scheerer 氏⁽⁶⁾ 發表意見，謂鹽類將溶媒之滯度減低；而 Thoulet 氏⁽⁹⁾ 則謂粒子因其表面有鹽之積集而益重。故此兩學者皆假設俘落作用，僅屬加速的沉渣作用。但 Schulze 氏 Linder 與 Picton 兩氏與乎 Barus 及 Schneider 兩氏⁽¹⁰⁾ 賴 Arrhenius 氏所演得的游子理論之資助，顯然表證電解質類，某數種性質（尤以其化合價為然）在俘落作用上，有重要之任務。

W. B. Hardy 氏⁽¹¹⁾ 首先認識電荷與穩度之關係（參看 § 4.01）。此項關係之由來，迄今尚無定論。Stark 氏以為膠溶液之不沉落，乃固附着於粒子之空氣泡；其附着作用，因電解質參與而被毀除。Bredig 與 Coehn 兩氏⁽¹³⁾ 之研究，已證實此說不合。Bredig 氏⁽¹⁴⁾ 曾思有以成立關於毛管電計內所生現象，與膠體凝結時，兩者間之密切關係。有如 § 3.01 中所指出，該儀器顯示，於無電荷在場時，表面張力高強，有電荷介入時低減。何以表面張力不能將粒子聯合？乃膠態化學基本問題（參看 § 1.04）。Bredig 氏於解釋 Hardy 氏之結論時，假設荷電粒子表面張力微小，故粒子得以相對的穩定。據 Bredig 氏說，電解質將粒子電荷除去，以是將邊界張力增大，而粒子併聯，繼以俘落。此項觀念，無疑是一種進步，雖其後；Ellis 氏⁽¹⁵⁾ 發見於液體粒子（油模）上凝結之原因，不在表面張力增大，但事實上，Bredig 氏仍不失為最早追尋合理的物理化學之解釋者。

至於電解質凝結力量量的表述之尋求，Whetham 氏⁽¹⁶⁾ 曾作推論；設電荷之抵消，須粒子隣近有帶異性游子在場，同時必須有 2 個三價的，或 3 個二價的或 6 個一價的游子在場。游子同時在場之可能率，既與濃度相當方次成比例，故 Whetham 氏得下述關於一價的，二價的及三價

向游子浮落濃度， c_1 ， c_2 ，及 c_3 ，之公式：

$$\frac{1}{c_1} : \frac{1}{c_2} : \frac{1}{c_3} = 1 : x : x^2$$

在 $x=32$ 時，則諸項之比為 1 : 32 : 1024；此結果符合 Schulze 氏及 Linder 與 Picten 兩氏所得關於 As_2S_3 沫之資料。

其時正當兩世紀交替之秋，科學家頗切信膠溶液乃含懸浮而多少不勻之分子粒團。Faraday 氏⁽¹⁷⁾既指出金沫合金粒子，然 Schulze 氏則仍不信彼之沫類為不勻性。根據 1900 年前後 Spring 氏⁽¹⁸⁾及 Lobry de Bruyn 氏⁽¹⁹⁾所作實驗，Tyndall 效應，在此方面，似係供給一種頗有疑難之指示。超度顯微鏡所供給關於不勻性之證據，將膠態化學奠於前所未有的鞏固基礎之上。

§ 11.03 二十世紀初之十年

Hardy 氏所演成電荷及穩度之關係，形成膠體動力學之基礎，而超度顯微鏡所表證之不勻性，將其靜力學確立。

Burton 氏⁽²⁰⁾將所有關於 Hardy 氏原則之疑點完全消除。⁽²¹⁾ Freundlich 氏⁽²²⁾證實化合價之意義，並開始研究吸撮作用，⁽²³⁾以求了解浮落機程。其時適值 Wi. Ostwald⁽²⁴⁾ 氏完成其所輯集關於吸撮作用的文獻之評論研究，而 Freundlich 氏以是能明示吸撮現象及膠體穩度之密切關係。前此數年間，Perrin 氏⁽²⁵⁾發表其首篇關於電內滲作用之概括研究，並指出此作用對於膠態化學之卓越意義。Freundlich⁽²⁶⁾ 氏於 1910 年間，曾試據電解質之吸撮，以解釋電荷之消除，（參看 § 4.01 關於第 201 圖之解釋）。氏遂能解釋 Schulze, Hardy, Whetham 等氏之化合價規律的例外。

自 1900 年至 1910 年間所發表膠態化學諸問題之研究，已將理論推測，進展至如是之程度，以致有概括之教本印行。早在 1905 年間，Zsigmondy 氏著“Zur Erkenntniss der Kolloide”（膠體之認識），Alexander 氏將其譯成英文，名曰“Colloids and the Ultramicroscope”（New York, 1909）并於文中描述以其發明之新儀器——即超度顯微鏡，所作的先進研究；研究之大部，乃在金沫上。⁽²⁷⁾

越數年，1909 年，復有概括著作兩本出現：Wo. Ostwald 氏“Grun-

driss der Kolloidchemie”，其第二版，惜無全書（僅有一部於 1911 年間印行）；及 Freundlich 氏 “Kapillarchemie”。後者之目的，在將膠態化學置於『毛管物理』（capillarity-physics）之基礎上。此書可謂物理化學的膠態化學之標準典籍。（1922 年訂正版；1924 年所出之第三版與第二版內容不同之處，惟在於些少增補；Hatfield 氏譯成英文，名曰 “Colloid and Capillary Chemistry” 於 1926 年出版）。

迨 1912 年，Zsigmondy 氏 “Kolloidchemie” 第一版印行。（Spear 氏譯成英文，名曰 “The Chemistry of Colloids”，New York, 1917）此書之性質，頗屬系統的，後此之版本，則漸趨於普遍之推示。最近印行兩冊的德文本（第五版，Leipzig, 1928）為一超越的手冊。

在此十年間，膠體靜力學大有進步。Svedbery 氏及 Perrin 氏之研究（詳見第九章）導成膠溶液及真溶液間深切的蛻變相同點之認識，并注重散佈度在清澈了解各種體系上之意義。

§ 11.04 最近之演進

上文數章，特別注重最近之研究，及最新之理論，其理由極為顯著。一般的結論，以為現代膠態化學，係依電的解釋途徑上演進。然有等學者，包括 Jardis 氏⁽²⁸⁾及 Duclaux 氏，⁽²⁹⁾則對於他種現象，致力更多，冀因此建立膠溶液及真溶液間之關係。但 Elissafoff 氏，Kruyt 氏，Powis 氏，Ellis 氏等，與乎在 Freundlich 氏，Donnan 氏，Bancroft 氏及 Kruyt 氏等實驗室中，所作諸研究，又輒近在英屬印度境內之實驗室中，所作諸試驗（在中尤以 Mukherjee 氏者為特著），明白揭出電荷之巨大重要性。電雙層之品性，近漸成為物理化學的膠態化學之中心問題；而 Gouy 氏對於 Helmholtz 氏的標準理論之引中，其重要性與時俱進。以 Freundlich 氏所努力主張之吸撮學說，時或似失其重要性之大部。然游子吸撮及電荷之關係，乃確實而不謬者；吾人現雖仍未領會其真實意義。此 von Smoluchowski 氏曾於其為 Graetz 氏 Handbuch der Electricität und Magnetismus⁽³⁰⁾ 一書而作的名著中指出者也；最近之討論，（參看 Stern 氏⁽³¹⁾之著述，可為例喻。）承認有介入吸撮位（adsorption potential）之必要。所不能否認者，『游子吸撮作用』之意義，濫見於輒近膠態化學文獻中；而電雙層生成及毀滅的整個機程，其圓滿解釋，尚

有待於將來之研究。

最近印行之概括教本，爲數繁多。除上述外，可注意者，復有下列諸書：W. D. Bancroft 氏 “Applied Colloid Chemistry; General Theory” 2d. ed. New, York, 1926; Paul Bary 氏 “Les Colloids” Paris, 1921; E. F. Burton 氏 “The Physical Properties of Colloidal Solution” 2d. ed. London, 1921; The Svedberg 氏 “Colloid Chemistry” 2d. ed. New York, 1929; R. H. Bogue 氏之概括輯編 “The Theory and Application of Colloidal Behavior” New York, 1924; 及 Jerome Alexander 氏 “Colloid Chemistry, Theoretical and Applied” New York, 1926, 及 1928。又 H. B. Weiser 氏之重要作品：“The Hydrous Oxides” New. York, 1926; 及 “The Colloidal Salts” New York, 1928。

近年印行之實驗操作指導書，有：E. Hatschek 氏 “Laboratory Manual of Elementary Colloidal Chemistry” Philadelphia, U. S. A. 1920; Wo. Ostwald, P. Wolski 與 A. Kühn 三氏合著 “Practical Colloid Chemistry” (由 I. N. Kugelmass 與 T. K. Clereland 兩氏譯成英文本，於 1927 年在紐約出版。)及 H. N. Holmes 氏 “Laboratory Manual of Colloid Chemistry” 2d. ed. New. York, 1928。

參 考 文 獻

- (1) E. Hatschek, The Foundations of Colloid Chemistry (London, 1925), p. 31-62.
- (2) Graham. 氏關於砂液之系統的研究，有見於 Hatschek 氏書中；其他可於 Ostwald 氏 “Klassiker” 179 卷得之。Phil. Trans. 151, 183 (1861); J. Chem. Soc. 17, 618 (1864)亦載有原著之數篇引用文章。
- (3) G. von Nägeli, Theorie der Gärung (München, 1899) 尤以 p. 197 等。
- (4) J. M. van Bemmelen 氏著述，經 Wo. Ostwald 收集載於 “Die Adsorption” (Dresden, 1910)
- (5) H. Schulze, J. prakt. Chem. (2) 25, 431 (1882); 27, 320 (1883).
- (6) S. E. Linder and H. Piéton, J. Chem. Soc. 67, 62 (1895); 87, 1903(1905).
- (7) S. E. Linder and H. Piéton, J. Chem. Soc. 61, 148 (1892); 71, 568 (1897). 又參看 Zsigmondy, Lieb. Ann. 301, 29 (1898).
- (8) Th. Scheerer, Ann. Physik.(2) 82, 419 (1861).
- (9) J. Thoulet, Compt rend. 99, 1072 (1864).

- (10) C. Barns and E. A. Schneider, *Z. physik. Chem.* 8, 278 (1891).
- (11) W. B. Hardy, *Proc. Roy. Soc. London* 66, 110; *Z. physik. Chem.* 33, 385 (1900).
- (12) J. Stark, *Ann. Physik.* (3), 68, 117 and 618 (1899).
- (13) G. Bredig 與 A. Coehn, *Z. physik. Chem.* 32, 129 (1900).
- (14) G. Bredig, *Anorganische Fermente* (Leipzig, 1901).
- (15) R. Ellis, *Z. physik. Chem.* 80, 597 (1912).
- (16) W. C. D. Whotham, *Phil Mag.* (5) 48, 474 (1899).
- (17) M. Faraday, *Phil. Trans.* (1857), p. 145. 詳見於上述之 Hatschek 氏書中。
- (18) W. Spring, *Rec. Trav. Chim.* 18, 153 and 233 (1899).
- (19) C. A. Lobry de Bruyn 與 L. K. Wolff, *Rec. Trav. Chim.* 23, 155, 146 (1904).
- (20) E. F. Burton, *Phil. Mag.* (6) 11, 425 12, 472 (1906); 17, 583 (1909)
- (21) 例如, 參閱 J. Billitzer, *Z. physik. Chem.* 45, 307 (1903).
- (22) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* 44, 129 (1903).
- (23) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* 57, 385 (1907).
- (24) W. Ostwald, *Lehrbuch der Allgem. Chem.* II, 2, p. 217 及其他。
- (25) J. Perrin, *J. chim. phys.* 2. 601 (1904); 3, 50 (1905).
- (26) H. Freundlich, *Z. physik. Chem.* 73, 385 (1910).
- (27) R. Zsigmondy, *Lieb. Ann.* 301, 29 (1898); 又參閱 Zsigmondy-Thiesen, *Das kolloide Gold* (Leipzig, 1925).
- (28) 例如, 參閱 E. Jordis 氏著於 *Z. anorg. Chem.* 34, 35 & 44 (1903—1905). 諸著述。
- (29) 參考 J. Duclaux, *Les Colloides* (Paris, 1920).
- (30) 其第二卷於 1921 年出版。
- (31) O. Stern, *Z. Electrochem.* 30, 508 (1924).

第三編

模 倣

第十二章 模凍之通性

§ 12.01 導言

秒凍與模凍之區別，前 (§ 1.03) 已論及矣。有如彼間所述及者，主要之劃分，顯然在於模凍中，散佈物與散佈媒間具密切之關係，而秒凍則不然。秒液物理性質之異於水者甚微，而凍則大異於水。

然此項對照關係，不能適應於所有物理性質；密度與折光作用，於一切凍類中，皆為彙加性的；質言之，此項數量，隨膠溶液之成分作比例的增減。(1) 至若表面張力，現有資料之準確度，仍不足據為斷論。通常以為模凍對於表面張力，作顯著之降低，而秒凍之表面張力，可謂與散佈媒者完全相同。關於模凍方面，此項敘述，乃屬謬見。例如，有謂動物膠將水之表面張力降低甚多，然事實上，最佳之動物膠，含甚少分解產品者，並非盡然。蓋表面張力之降低，往往由於形成真溶液之雜質。肥皂對於表面張力之影響，將於第十七章論及之。

雖然，有一種性質於此，模凍與其散佈媒之水，絕對不相同者，黏滯性是矣。據因果律之推論，吾人或將以此數量為隨散佈物多寡而作彙加的改變。有如 Einstein 氏公式(2) 所規定，關於散佈系黏滯性， η_s ，散佈媒黏滯性 η_0 與散佈粒子之體積 ϕ ，三者間之關係焉。

$$\eta_s = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2} \phi \right)$$

所應注意者，此種黏滯性之增加，有賴於粒子的總體積，散佈度無與焉。

然此方程，僅於指定情況下，方可適用：粒子須為球狀，具彈性，而其體積較大於散佈媒之分子者甚多。若能滿足此種條件，則所得之結果，甚能與公式符合。

Bancelin 氏(3) 曾以乳香凍，將此方程加以試驗，除於常數值上，有微小差異外，證實其合宜性，

Einstein 氏式可改書如次：

$$\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1 = \frac{5}{2} \phi \dots\dots\dots (11.01)$$

式中 $\left(\frac{\eta_s}{\eta_0}\right)$ 表示凍之比較滯度；即以散佈媒黏滯性爲一單位作標準時，該凍之黏滯值。故 $\frac{\eta_s}{\eta_0} - 1$ 或 $\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0}$ 乃因散佈質而得之滯度的增大；即此量正比於散佈質之體積。

在應用此項理論於粒子時，吾人遇見一種矛盾。例如，於衆合糖之石花粉溶液中，則得滯度極高之凍，依 Einstein 氏公式，含 $\frac{2}{7}\%$ 石花粉之凍，應有之滯度爲（設石花粉之比容爲一單位）：

$$1 + \frac{5}{2} \times \frac{2}{7} \times 0.01 = 1.007$$

然其比較滯度之實驗值，約爲 2.400。(4)

設將決定此現象之唯一變數改爲 ϕ ，則上述計算，並未將總體積作適當的顧及。散佈粒之體積，顯然較大於計算中所用之乾物體積者甚多。粒子在凍中所以較大於乾石花粉體積極多者，其中必有理由存在。若欲以其他方法解釋之，則殊屬困難，惟有假設石花粉粒子，取得大量水，而將其體積大增耳。據前之計算，此種粒子，其體積應 200 倍於乾物者。此值之準確度，應受某種限制。一則，有如吾人行將見及者，Einstein 氏公式，須予改正；二則，此式不能嚴謹地適用於具有與散佈媒黏滯性相差遠甚者。特殊之探討，經已明示，即於稀凍上，計得之滯度值，與觀察所得者，相差遠甚。故石花粉凍之粒子，必定取得大量之水。

驟視之，或有反對此說之指認凍粒具有若此異常巨大吸水能力者。然須確認，凍中含石花粉少於 $\frac{1}{7}\%$ 時，在室溫下，凝結成凍，是即石花粉已將 200 倍於其本身體積之水的液流性除去。吾人見及此種凍凝現象，幾至默認其必然性，迨遇剛纔所提及之事件，其中粒子，設謂吸收約近 200 倍於其本身體積之水時，方有感應。

吾人不知粒子以何種方法將水提取；或如海綿之膨漲，或以水層將其自身包圍，皆屬可能。足以反對後項假設者，若在該情形下，則粒子所施作用之途徑，遠超乎其半徑，蓋所加之水膜，無疑較厚於一分子也。然吾人將

於下文中，仍說及水質，蓋在數方面上，此種意義，能容允最簡單之表象也（參考 § 13.06）。

§ 12.02 黏滯性(viscosity)

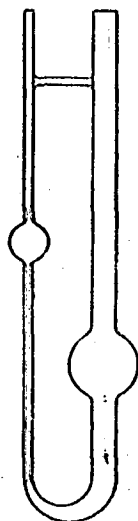
有如前節所述，由凍之黏滯性，令吾人相信其含有高度水化粒子。在討論此項性質時，泛言之，首先發生之問題，為可否以 Poiseuille 氏定律之涵義，以論凍之黏滯性（參考本章文獻 22）。

集注於本問題之爭論者甚衆。第一，凍之黏滯性，究應如何測定，迨未一致。固可用著名的 Ostwald 黏滯計 (viscometer)——圖 1201，設其構造法，能將某類系統之差謬消除，則於比較的度量上，頗屬恰意。⁽⁶⁾ 有等研究者，以此為不可能，故用基於其他原理之滯度計。在中有 Couette 氏黏滯計，⁽⁹⁾ 此器度量在液中旋轉之圓柱體的摩擦力；Hess 氏黏滯計⁽⁷⁾ 此器之運用，為將所研究之液體與水，各自在空氣壓力下逼經毛管而點計之。

無論所用之儀器為何，諸家所達到之結論；皆認模凍大都不依 Poiseuille 氏定律，是即所得之黏滯性，隨不同毛管流動速率而各異。吾人解釋此種行為曰：凍類不僅具「液體黏滯性」(liquid viscosity)，且有一種彈性，有如於固體中所發見者。

作者以此種反對論點，大部為無所根據。⁽⁵⁾ 設將凍置於於構造適宜之黏滯計中研究之，留意計及因「不可逆」(irreversible)及「落後」(hysteresis)現象而生成凍之改變，並小心將能凍凝之凍類排除，則所得之結果，完全符合 Poiseuille 氏定律。且絕無彈性現象存在。推當處理形狀距球狀甚遠之粒子，如 V_2O_5 凍（參考 § 8.06），苯紫紅凍(benzopurinsol)與一部分可凍凝凍類時，其結果則與 Poiseuille 氏公式不符。

將 Einstein 氏公式應用於濃度不同之凍類時，吾人或希冀獲得關於比較黏滯度及凍之濃度間的直線關係。關於各種凍之研究，約略證實該公式合宜。其與直線之些微差異，可假設粒子水化度為濃度函數以為解釋。將於下節 (§ 12.03) 見及第二種現象，即「電滯效應」(electro-viscous

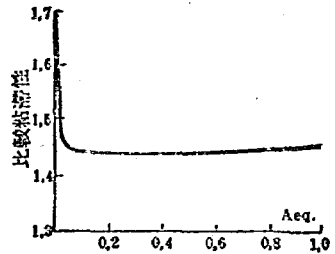


第 1201 圖

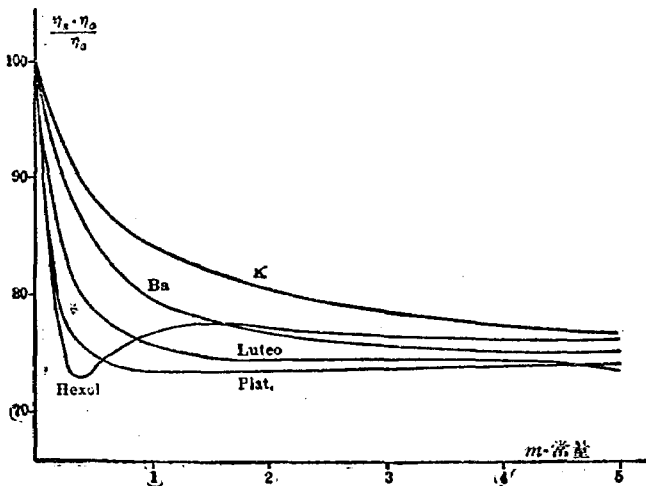
effect); 此效應或為濃度函數, 故或為該項差異所由來。除此類對於比較滯度值有微小之差異(見於小數後第三位)外, Einstein 氏公式, 可能足度準確的代表關於石花粉(s), 亞拉伯膠(gum arabic), (9) 澱粉(11) 等凍類之觀察。

§ 12.03 電滯效應

設將一種凍之滯度, 與所加電解質(假如氯化鉬(10))。濃度之關係, 例如石花粉凍, 所得結果, 有如下圖(第 1202 圖)所示。初加之數毫當量(milliequivalents)電解質, 即可使凍之黏滯性作斷然的低降, 而電解質繼續增加後, 其黏滯性可謂停留不變。此種量數少而效應顯著之行為, 當使吾人憶及上文所論之毛管電過程(第三章)。石花粉凍帶有陰電荷; 故吾人所處理者, 料係帶異性電荷游子之效應, 即 Ba 游子。以含另一種化合價之陰向游子電解質作實驗, 實驗上, 察得陰向游子化合價愈高, 則其黏滯性低降愈甚。第 1203 圖示受



第 1202 圖

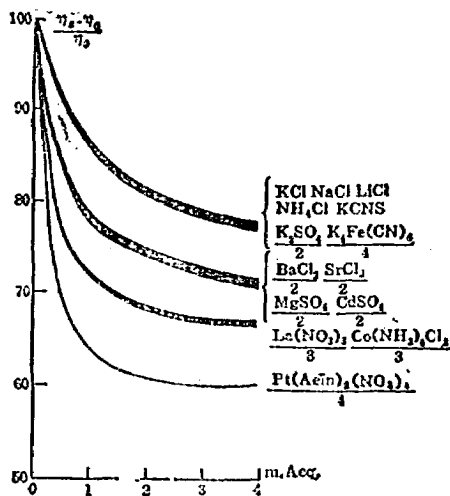


第 1203 圖

各種游子參加時，澱粉凍之黏滯性的改變。圖中註明每型曲線所用之鹽類。(11) 註 luteo 者，表 luteo cobalt chloride，帶三價陰向游子者也。至若註 Hexol 者，將於下文述及之。

第 1204 圖所示為石花粉凍之同機現象。於此亦有同然者，(10) 陰向游子之效應，頗可察覺，而陽向游子者，則甚微弱。由實驗所得之曲線，在一價陰向游子者，統併於最高黑帶內，在二價陽子者，統併於第二黑帶內；餘類推。

由此種結果，與毛管電現象所得者之相似性，立即暗示粒子之電荷與其對於凍之黏滯性的效應，有一種關係之可能。von Smoluchowski 氏於 1916 年間，示謂 Einstein 氏公式，實際上，僅適用於不荷電之粒子。(12) 在粒子帶電荷時，則為一種反



第 1204 圖

抗球域(參看 § 7.01) 所包，以致其活性體積乃效用地增大。此種活性體積之類似的增大，可稱為「形似體積效應」(quasi-voluminous effect)。此後吾人將談及「電滯效應」，意即由於粒子荷電而致黏滯性作相當之增大。黏滯性與電荷之關係，往者已為 Hardy 與 Wo. Ostwald 兩氏所提及。(13)

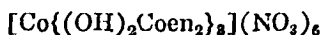
von Smoluchowski 氏將 Einstein 氏公式改正如次：

$$\frac{\eta_s - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \phi \left[1 + \frac{1}{\kappa \eta_0 r^2} \left(\frac{\zeta D}{2\pi} \right)^2 \right] \dots\dots (12.02)$$

式中 κ 為此導， r 為粒子半徑， D 為介電常數，而 ζ 為電雙層之電動位 (electro-kinetic potential)，已見於前文矣。

與上述所提及之結果完全相符者，曾在關於澱粉凍實驗中，發見多價游子，實際上，將粒子之電荷低減至零。或將其電性反逆。

第 1203 圖註 Hexol 之曲線，指出凍之黏滯性因 hexol 鹽



參與而生之改變，式中 en_2 表 $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$ 團。由圖知此六價之陰向游子，始則使黏滯性降低，繼而將電荷性反逆，致令滯度升高（參看 § 5.07）。邊界電位 ζ ，以二次的見用於方程 (12.02)，故其為正為負，並無影響於電滯效應。

§ 12.04 電透現象

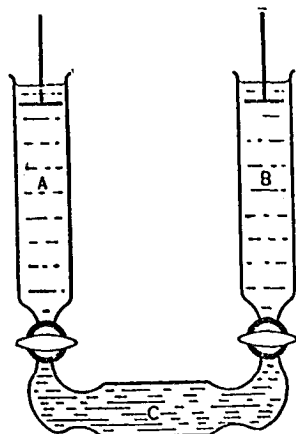
吾人既可以黏滯性實驗研究電現象，則模類之研究，得以更為簡單化。模凍類為無色物，模液電透作用之直接觀察，因而困難。故不能運用 Burton 氏儀器（參看 § 3.05）。權宜之設備，為由直角方向觀察透經電透管之光線。浮面水層，不生丁鐸爾效應，而模凍則有之。如是，則在電流影響下，發生之邊界移動，可以察見。(9) Svedberg 氏⁽¹⁴⁾曾運用另一方法，即以紫外光照耀於實驗器而攝影之方法，研究模凍之沸光。於研究蛋白質時，可使電透作用於數個各別之器皿或其數個間格而為活塞所分隔之儀器中舉行，以踪究蛋白質之運動（第 1205 圖）。蛋白質由 C 移入於 A 或 B ，此兩部原為水所滿盛者也。以 Kjeldahl 氏法，測定 A 或 B 內之物，遂略知因電流所運輸之模液量。

然應用上述之方法，依所運輸量之多寡，以推算電雙層之電位時，將遭遇重大之困難。前文 § 5.02 曾提及下述公式：

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{HD} \cdot \mu \dots \dots (12.03)$$

此方程中，設電位梯度（potential gradient）在整個電透境界內，皆為逐漸的。但因活塞或虹吸管之在場，而生縮窄時，則此種條件不能滿足，其外生之差誤，累及各種推算。

異於粉類者，蛋白質溶液之電荷性，甚有賴於其散佈媒之種類。粉凍之電性，為陰為陽，要視粒子所有構成的物料之性質如何為轉移。惟如氧化錫類物體，其電荷性似劈捲劑而定。然大抵僅強度毛管活性之游子，如



第 1205 圖

多價游子，及強度被吸攝之游子等，方能產生電荷性的反逆（參看 § 5.07）。

然在於蛋白質凍，則事情完全不同。此類凍電性之為陰為陽，乃取決於其散佈媒之氫游子濃度。氫游子上甚微量的改變，時或使電荷性反逆（詳見第十四章）。

電滯效應度量及電透作用度量的比較研究，曾有多起，皆有滿意之符合⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾（至少是半量數的）。故此後吾人將常由關於電滯效應之實驗結果，而引申關於粒子電荷之結論。且也，由電滯效應及電透速率之比較，而獲得之結果，使吾人得以估計模粒之大小。

§ 12.05 模粒之體量

由電滯效應及電透作用兩者之測定，而引申關於粒子體量之結論，乃屬可能之事。⁽¹⁵⁾例如，設將一凍，於參有同一電解質之兩種不同濃度下測定其滯度，所得之兩值，皆須滿足上述方程〔12.02〕。若將此凍之電透速率 u ，在同前之電解質濃度中測定之，則吾人可以公式〔12.03〕，運用每次所獲之測定量，而計得其邊界電位。

將此等 ζ 值，各別代入方程〔12.02〕，遂得兩式。除 ϕ 及 r 外，皆為已知。將 ϕ 消去後， r 值可以計得。關於澱粉凍之實驗結果，指示粒子之直徑，約在 $14m\mu$ 左右。Tendeloo 氏⁽¹⁶⁾曾指出此法於粒體量之測定上，亦可獲良好之結果。

如是，吾之可得粒子與其周圍的水膜層之體量。然可能者，為從滯度之測定，而知活性體積之何部應歸於乾物，其餘則屬於水膜。由是可計得模液體積中，為乾物所佔者，以整數 1 減去此數所得之差，可以歸諸於水。澱粉中，乾物量約相當於直徑為 $(m\mu)$ 之粒子。

然上文計算中，曾假設受電解質參和時， ζ 值改變，而 ϕ 及 r 則不然。不幸，吾人不能理推其為如是也。其結果有賴於粒子邊界上水化及電位間之關係。據不同濃度之電解質，能獲同樣之事實，僅於亞拉伯膠及蛋白質等物體中為然，而在石花粉及澱粉等類物體中，則並無此種關係存在。

此項研究，指出類如澱粉之模凍粒子，具膠體之正常量。此種體量，遠超乎分子者；故若謂吾之所處理者，為大分子之簡單散佈，乃極非近似之事。X-射線影片之研究，已演得一種適宜方法，以求得其相當分子之

體量。

前於 § 8.03 曾提及 Debye 與 Scherrer 兩氏之粉粒品性的測定法。概言之，模粒不生具有顯明干涉圈之 X-射線影型。而存於自然界之各種纖維質，則現顯明之閃影。Herzog 及 Janke 兩氏(17) 曾專心致力於研究苧麻及棉花纖維。此類纖維，似係組成於有指向，而具無可疑義之品性的粒子。依其 X-射線之閃影，可測定其晶體之空格結構，及其基本立方體單位之體量。設在如是之基本立方體中，僅有一個分子存在，(大抵其中分子數多過一個，而其分子體量，僅乃此處所指出數量的一部。)則計算而知，木質纖維分子之體積，不能超過 0.68 $m\mu$ 。澱粉分子，決非大於木質纖維者；故吾人結語，謂模凍中，每個澱粉粒含有數千個分子。

較近所提出之化學的論證，似指示木質纖維之分子，實非異常的巨大。(18) 有機化學中誤認 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 式中之 n ，甚為巨大；實則此數為完全未知者，蓋吾人缺乏足以測定不揮發及不溶(即非分子地散佈)物的分子體量之方法也。據 Bergmann 氏(19)及 Pringsheim 氏(20)研究，可得一種印象，以為可瞬間的——然僅於不穩定情形下，獲得分子地散佈之木質纖維，其時由沸昇高法，測知 $n=1$ 。如此之化學研究，乃此處所演成之觀念的確證，即謂凍類乃聚合分子之散佈粒。Bergmann 氏(21)所作其他諸實驗，證明蛋白質之有機化學的演進，亦趨於同一方向。

參 考 文 獻

- (1) R. Wintgen, Koll. Beih. 7, 251 (1915).
- (2) A. Einstein, Ann. Physik, 10, 289 (1905), 34, 591 (1911).
- (3) M. Bancolin, Compt. rend. 152, 1382 (1911); Koll. Z. 9, 154 (1911).
- (4) H. G. Bungenberg de Jong, Rec. Trav. Chim. 42,1 (1923).
- (5) H. R. Kruyt, Zsigmondy Festschrift (Koll. Z. 36, Ergänzungsband) 218 (1925) 此文可供參考。
- (6) M. Couetta, Ann. chim. et phys. (5), 21, 133 (1890).
- (7) E. Rothlin, Bioch. Z. 93, 34 (1919).
- (8) H. G. Bungenberg de Jong, Diss., Utrecht (1922); H. R. Kruyt 與 H. G. Bungenberg de Jong, Koll. Beih. 28, 1 (1928).
- (9) H. J. C. Tondelo, Diss., Utrecht (1925); H. R. Kruyt 與 H. J. C. Tondelo, Koll. Beih. 29, 413 (1929).
- (10) H. R. Kruyt & H. G. Bungenberg de Jong, Z. physik. Chem. 100, 250 (1922). Koll. Beih. 28,1 (1928).

- (11) H. G. Langenberg de Jong, *Rec. Trav. Chim.* 43, 189 (1924).
- (12) M. von Smoluchowski, *Koll. Z.* 18, 190 (1916).
- (13) W. D. Hardy, *Z. physik. Chem.* 33, 398--369 (1904); *Wo. Ostwald, Grundriss, der Kolloidchemie* 2d. ed. (Dresden, 1911) p. 214.
- (14) Tho Svedberg, *J. Am. Chem. Soc.* 46, 2700 (1924); 46, 2272 (1920).
- (15) H. R. Kruyt 與 H. J. C. Tendeloo, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 27, 377 (1924).
- (16) H. J. C. Tendeloo, *Koll. Z.* 41, 290 (1927).
- (17) R. O. Herzog 與 W. Janke, *Z. physik.* 3, 106, & 343 (1920); 5, 61 (1921); *Ber.* 53, 2102 (1920).
- (18) 本題之文獻殊為衆多。其優良的彙集，見於最近出版之，K. Hess & J. R. Katz: "Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter" (Leipzig, 1928).
- (19) M. Bergmann and, E. Knoke, *Lieb. Ann.* 48, 76 (1920).
- (20) H. Pringsheim, *Papier Fabr.* 24, 258 (1920).
- (21) M. Bergmann, *Lieb, Ann.* 455, 1 (1925); *Z. angew. Chem.* 38, 1141 (1925); *Naturwiss.* 13, 1045 (1925).
- (22) 關於黏滯性通論及其相關諸問題詳盡的討論，見於 Bingham 氏 "Fluidity and Plasticity" (New York, 1922).

第十三章 糝凍之穩度

§ 13.01 通 性

蛋白質之被認作曲型的糝液，雖已久遠；然許多著作及教本中，竟將此等凍類，作巨大分子量之電解質溶液討論之。(1) 於前節已見及糝粒超越的大於已知之最大分子，且無何等理由，可據以假說參入糝液之各種物體之分子，特為巨大。顯然，膠體可由微小分子構成；金凍含有由金原子構成之粒子； As_2S_3 分子微小，然三硫化砷以膠態的細分狀存於水中。

然有一理由於此，足使研究者將糝液視作分子地散佈系，尤其是認為電解質溶液；蓋蛋白溶液之性質，大多數可視作含兩性電解質系以資解釋。此種思路，將於次章討論，并指出其錯誤。吾人於此可預先言及者，若以游子地散佈系論糝液時，必將異於此種體系之曲型的膠性也。吾人未悉有何等電解質溶液，能將光線作同樣之散射（丁鐸爾效應），而不生滲點降低及滲點升高等現象，并於若是低弱濃度時，生成如此異常滯稠之溶液。蛋白溶液，不能透經滲析膜，或可視為分子含百數原子之故（參看 §9.05），然此處所提及之其他性質，將示知乃無關乎巨大化學分子量者，否則，出乎通常化學經驗矣。

反對認蛋白溶液為電解質性的之主要評議，可敘述如下：設此觀念為然者，則膠體中，糝組與膠組之間，將缺繼續性。換言之，吾人必須使膠態化學運用二元理論，是乃甚不恰意者也。例如，糝之電性，雖可以劈推游子之電吸撮現象解釋之，（此等游子，依吸撮等溫曲線以分佈於粒子及散佈媒。）然在蛋白溶液時，則須假設單獨一種之分子解離。以成游子時所成立之游離平衡，而其游離度則為 Ostwald 氏稀化律所規範。

有如前文所述，膠態化學中之此種二元理論，於蛋白溶液的特殊性質上，獲巨大之襄助。為求清澈明瞭糝之情狀起見，智者不從蛋白質之研究着手，蓋以其有啓發電解性作用觀之可能也；但研究高級碳水化合物之相當性質時，即可摒除電解的解說法。

前章見及於電滯效應研究上，已顯示典型糝凍如石花紛及澱粉等所

具之電荷，無異乎粉類者。故若將模之電化學理論，置於任何異於粉類之基礎上者，皆不合理。有等學者，雖曾試將粉之電化學變形，例如，假說 Fe_2O_3 粒子為複雜游子之類是。然此項觀念，可謂極不健全，而引伸不恰意之結論。蓋此項思路，顯然，招致一無可避免之推論，是即：膠體（包括粉類）之俘落作用，必須視為可溶積之超越所致。然此項理論之線索，將所有關於毛管電現象及俘落作用間之繼續性，盡行毀除；而實際上，此兩種性質間之密切關係，經已導成對於粉類俘落作用之圓滿解釋（參考第四章及第五章）。實際從未有任學者，敢將此類現象，劃入可溶積範圍內，而致生成不可思議之結果者也。

由電滯效應之經驗，逼令吾人將模類與粉類比衡并論。將於下節見及，此事並無何等困難。

§ 13.02 穩定之兩因素

有如吾人所已見及者，粉模間之重要區別，乃在模之電荷被剝除後，仍不俘落。此點確即導成模組的，與粉組的靜力學之劃分者也。

欲解釋此種差異，必須另尋適宜之假設。顯然，模組具有第二穩定因素足以預防不荷電粒子之俘落。吾人憶及不俘落情況即所與零點相差不遠之附着可能率（參看第七章），則領悟此第二因素之防止相押粒子的永久聯結者，必另具他種品性。有如 § 12.01 末段所示，粉組與模組區分之特徵，既在於粒子之水化，當即可假設此水膜為供應第二維護因素者。換言之，模粒被維護而免俘落者，或由於其電荷與水膜。若有取消水化作用之方法，即可將此項假設證實。且也，吾人將於 § 15.06 中，見及水化作用，何以能預防相押粒子之聯結。

酒精為強去水劑，乃所稔悉，意者，此係因其在稀溶液以至於濃度甚高時，有水化物之形成。酒精水溶液黏滯性之最高點，顯然有此傾向。(2) 故酒精之水化現象，乃為質量作用律所規範者，蓋此定律為決定酒精之水化物及其分解產品間之平衡也。

加酒精於模凍，如石花粉者，(3) 吾人察知數%酒精之參與，無甚效應。但於趨近水化作用大佔優勢之濃度時，——即其時之水，牢結於酒精，以是由石花粉之粒子上除去。察得一種甚可詫訝之現象。該凍之性質，向兩種方向作驚異之改變；其黏滯性頗急速地低減，而其光性則屬於粉類

的。換言之，此凍獲得乳香凍之微藍色（丁鐸爾效應）。於超度顯微鏡下，原凍含丁鐸爾光推者變為顯晰之圖影，有如吾人所知關於粉粒者。簡言之，由石花粉粒子經去水化之結果，該模凍已為酒精所變形，成為粉凍。似此之現象，1913—1914 年間，已為 Scarpa 氏⁽⁴⁾ 所道及。

此事本身已足令人驚異，更有另一事實，為之補充，因而整個辯證乃以完成。凍於去水化時，將第二因素消除，但仍將第一因素（即其電荷）遺留無缺。所需以將毛管電效應消除之微量電解質，即足以將該凍俘落。事實上，已受酒精去水後之石花粉凍，其對於電解質之敏感度，有若本書第二篇所討論之任何粉凍者然。

下表載有此類凍之一種俘落值。特殊之消電性，與帶荷之游子的關係，由表立可明瞭。

第 1301 表

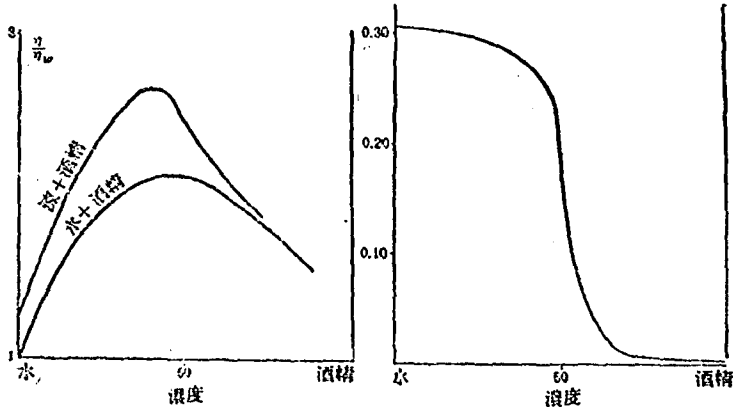
電 解 質	俘 落 值 (每升毫模)
KCl	1.25
BaCl ₂	0.05
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₂	0.03

吾人所知者，加微量電解質於澱粉或石花粉凍時，能將其電荷除去，而穩定無與焉。加酒精於此無電荷之凍，則見俘落作用立即發生。故證明吾人在每項事件中所處理者，為兩種穩定因素，而兩者消除之或先或後，無關宏旨。兩者之一，可被除去而無何等顯明之影響，但兩者并除，則不免於俘落。

欲將粉類俘落，無須將其電荷完全消除，前於 § 4.01 經已述及。將其電位降至臨界值時，即足以生成俘落。類此之敘述，可以應用於水化作用。此兩因素既聯同以決定附着可能率，而為俘落計，附着可能率又須提高至一單位之隣近，故兩者可同時低降，以發生俘落。換言之，除所謂「臨界電位」（無水化作用在場的）之外，另設議一種「臨界水化作用」（無電荷在場的）。於此兩值之上，若將電荷及水化同時低降（兩者皆降至其臨界值以上），可得一串有俘落可能之情況。此足以解釋何以在電荷不同之模類上，得差異甚大之「醇值」（alcohol numbers）。醇值云者，使 5cc 凍

降落時所需之酒精 cc 數也。顯然，凍之電荷愈高，則此值愈大。關於此點，將於下文另述之（參看 § 14.02 後半）。

為完成酒精將粒子去水化之觀念起見，適宜之決策，為先行研究凍類受量數漸增之酒精所參和時之比較黏滯性。比較黏滯性之減低，即 ϕ 之低降，故包圍粒子之水膜收縮。所應特加注意者，乃比較黏滯性一詞；蓋水之黏滯性為酒精所改變者甚多。第 1301 圖示該兩系黏滯性之改變；即水 + 酒精及石花粉凍 + 酒精。以相當之黏滯性相除，遂得比較黏滯性之變



第 1301 圖

第 1302 圖

量，即 $\frac{\eta_c}{\eta_d}$ ，如第 1302 圖所示，式中 η_c 表凍之黏滯性， η_d 表散佈媒黏滯性。可知在濃度約 45% 酒精時，去水作用，方為顯著。(5)

丙酮亦適宜之去水劑，可得同一之結果。其他去水物，如硫酸及水醋酸等，亦屬可用，然此等化合物，既為電解質，故其影響，兼及於水化作用與電荷。此種兼合作用，將於次節討論之。

§ 13.03 鹽析作用

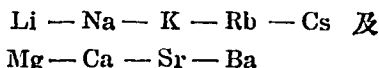
前於 § 1.03 已知模類可用電解質使之沉澱，但所需量數，遠超乎用於鈔類者。此現象另名曰「鹽析」(salting out)，以示其所生之反應，頗異於浮落者也。

有等鹽類，通常為宜於將模類析出者，即 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ， MgSO_4 及

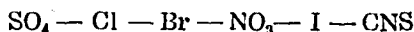
Na_2SO_4 。此等鹽甚易於溶解；故可以較大之濃度施用，而不致為可溶度所阻擾。然可溶度本身，非所以決定某鹽是否宜於鹽析作用之唯一因素也。 MgSO_4 之可溶度，較小於 MgCl_2 者，然可用於鹽析石花粉，至若氣鹽，則雖在更高濃度之溶液中，亦不適用。

經已明示者，鹽析作用乃依賴於陰向游子及陽向游子之品性。各種陰向游子在相等濃度中，其沉澱能力大小之比較，以遞減次序，由左至右排列如次。若是之次序，亦存於陽向游子間。此等次序，名曰「變液序」(lyotropic series)。

陰向游子的：



陽向游子的：



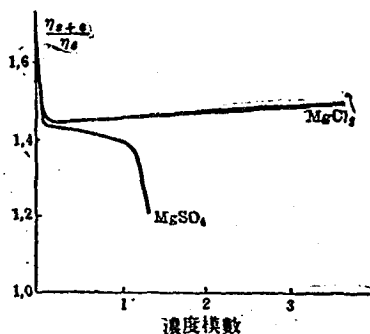
此種次序，非獨宜於鹽析模類，亦所以表徵數種其他物理化學的現象也。正鹽類在蔗糖旋化速率上的，及在其他反應速率上的效應，亦取決於變液游子序中之次序。同此次序，復可見於水的最高密度 (4°) 之移置；非電解質可溶度之改變，例如，脲在水中之可溶度，與乎對於水表面張力之影響。(6) 將於下文數章，再論及其他性質之有關於此等變液序者。

最能令人明瞭變液序之意義者，為其於他種現象中，亦佔主要地位，是即游子之水化現象。依關於各種游子遷移率(mobility)之研究(7)所得，概言之，此等游子帶有水分子。各種游子之水化度，似取決於變液序，故是序必須視為各該游子水化程度次序之指示。此項水化作用，自是規範於質量作用律之一種反應。以上所提出之事實，立可解釋鹽類對於他種物體可溶度之影響；游子本身所需之水愈多，則所餘以為參和物之溶媒者愈少。實用上，此乃相當於溶媒之除却者。故對於反應速率（活性體質之增進），亦同樣的易於了解；但表面張力之改變及(水的)密度點之移位，則不能以游子水化作用解釋之。現所通認者，水的密度點之移位，乃由於水分子之聚合以成雙分子水或多分子水： $n\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_n$ 。諸游子所施於此種聚合作用之影響者，似係依變液序之先後為準，是即居首者，利於聚合作用，而末端之游子，則利於離解作用。表面張力既與分子大小有密切關係，變液序所示之同一次序關係，顯然亦適用於表面張力之改變。吾人於是獲

得推論，謂變液序可指為游子在提取水份上，或影響水之聚合及解離上之次序。

鹽析作用，頗順然的被視為關於游子類提取水份之能力；而此項性質，往昔曾令吾人得一印象，以為電解質對於模類之效應，惟在於由凍上將水份提去，而電解質對於粉類之影響，則被認為由於毛管電現象。據上文數節所述之試驗，則電解質對於模類之效應；似非若是之偏。現吾人確認開始所加之微量電解質，已盡毛管電現象之能事，而水份之除却，則依變液序相繼而實現。此理論之證實，可由模液之相對滯度與其所含鹽濃度關係的研究而立得。

第 1303 圖示知石花粉凍之比較黏滯性，固 $MgCl_2$ 及 $MgSO_4$ 參與而改變之情形。該曲線所示，初加之數毫模，將電滯效應消除。 Mg 游子之化合價，為決定之資料；故兩曲線併合。濃度較高時，去水作用之效應顯明，而硫酸根之此種效應，較大於氯游子者，有如其在變液序中之位置。吾人察見，硫酸根曲線，較低且隨即作急速之低降，故酷似第 1302 圖酒精去水作用曲線；所不同者，後者之去水作用，并無消電作用為前驅，故去水後之模，仍屬穩定。惟硫酸鎂所去水者，因此不能循下傾之部繼續進行甚速，蓋滯度計不久即為片塊所充積。



第 1303 圖

故此處所提及之理論，指出鹽析作用，包含先消電後去水之作用。換言之，是即相當於兩項穩定因素之并除，由是此種現象，得以符合於本章內所演得之觀念。

§ 13.02 未所提及之硫酸及冰醋酸去水作用，毋容另行討論，蓋此二物，具同一作用也。變液作用問題之另一看法，將復於下文 § 17.01 討論之。

§ 13.04 以單寧酸去水之作用

單寧(tannin)溶液，能將諸般模凍沉澱，乃慣熟之事實。例如，單寧與

動物膠相互沉澱，乃稔悉之定性反應，而以單寧將模狀物(尤其是蛋白質)轉入不溶狀態，則久已為鞣革理論之根據。

其他凍類如石花粉及澱粉等，亦可以單寧沉澱之(8) 慎密之探討指出曾經小心將電解質除淨之單寧，未必能產生浮落作用；但若以單寧加諸如石花粉之凍類，則該凍由模狀轉入粉狀。含單寧之凍，呈乳狀——丁鐸爾光，顯示清晰的超度顯微鏡圖影，至其滯度，則僅微異於水。該凍對於電解質使用之感受，因而甚敏；惟在場之電解質所生之效應，完全皆賴於異性荷游子之化合價。簡言之，吾人所處理之凍，乃具純粹粉性者；曾受單寧處理之石花粉凍，酷似曾受酒精去水作用者。因所得黏滯性之降低，吾人可安然稱單寧為具有去水作用之性能，其作用有類於酒精。

曾受單寧處理之石花粉凍，雖經冷卻亦不復膠化——而此膠化作用，乃水化粒子之特性。是亦所以指示該凍模性之消失者也(參看 § 16.01)。

然酒精及單寧之去水作用，有顯著之差異在焉。微量單寧即足以產生去水作用，至若酒精，則惟於其在場之重量，超乎 50% 時，始達可察限度。但同樣之效應，則可由 1% 單寧產生之，故單寧之去水作用，必完全不同於酒精的。此差異可合理地解釋如次：

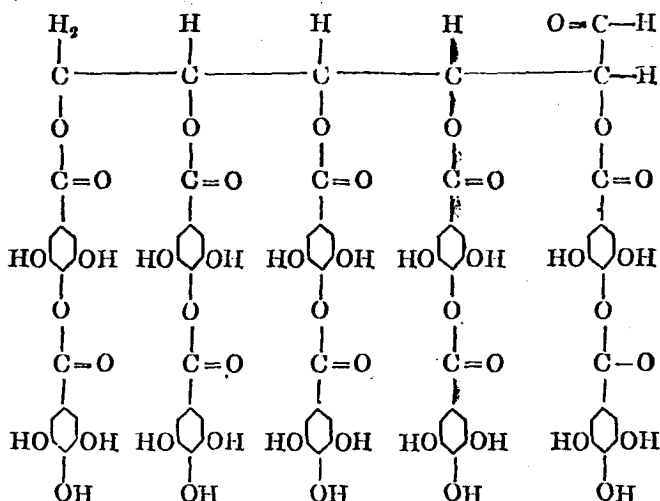
前已知酒精所生之去水作用，乃酒精與水之間的質量律之平衡(mass-law equilibrium)之結果(參看 § 13.02)。然單寧之為物，能將表面張力，大為降低；換言之，此物強度被吸撮。故低濃度中有巨大效應，料係由於單寧被膠粒吸撮所致。

事實確係如是，可由下法證明之：當另一能施應置換作用之化合物(參看 § 2.06)，參入曾受單寧處理之石花粉凍時，則膠粒脫離(至少局部的)，其所吸撮之單寧；其模性因而恢復。所足異者，可以酒精等而達此目的耳。經研究以知，微量酒精參入曾受單寧去水之石花粉凍，其相對滯度增大，而膠化性恢復；但若所加者增至約及 50% 時，因酒精去水作用，而該凍之凍凝，乃再被防止。

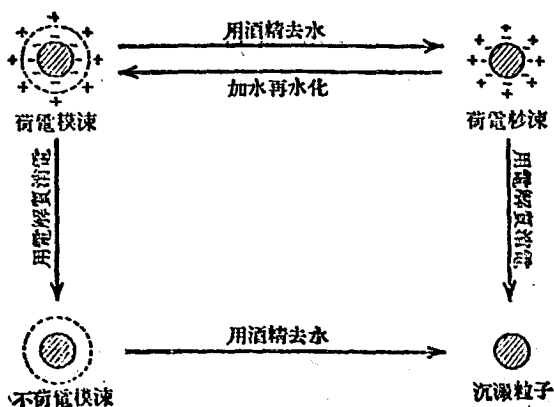
此種事實，指出單寧對於模類之作用，切合吾人對於凍之穩度的意見。單寧雖亦一去水劑，但其作用所依據之原理，有異於酒精者。於解釋此種關係時，可指出下文諸事：單寧為 penta-digalloyl-glucose；



其構造式為：



依 Langmuir 與 Harkins 兩氏之說 (參看 § 2.07), 當單寧被吸
 撮時, 大抵係將其葡萄糖兩端指向粒子, 而酚圍指向於水, 粒子外部, 遂
 不復為其本身分子所包蓋而為酚圍所包。最簡單之酚, 既僅局部地與水混
 和, 而複雜酚之混和度, 又復低減, 則石花粉粒子之愛水性, 顯係因其邊
 界層之更改, 而大為減小。但若在鹼性介劑中, 酚圍 (-OH) 變為 -ONa 圍
 而游離, 且大致仍屬愛水的。故單寧在鹼性液中無去水作用。



第 1304 圖

單寧之此項性質，可於一切 deposite 類化合物中察覺之，其輕重如何，則不一致。吾人是以得悉 Bungenberg de Jong 氏⁽⁸⁾之研究，演得一去水新法，是即具某種指定的分子結構物之吸撮。由是而介入於該系之重要改變，尤其是關於其對於電解質敏感度之改變，或足供解釋自然界中諸般沉澱之基礎。

§ 13.05 總 結

最簡單如石花粉及澱粉等模凍之穩度，可以第 1304 圖釋演之。該圖極易明瞭。圖示荷電粒子之去水作用為可逆，而電荷之除去，為不可逆。——至少不能以簡單方法，使其可逆。復次，無電荷模凍之去水作用，為不可逆之浮落作用；蓋有若吾人所已知，此項浮落作用，酷似秒類的；是即原始粒子一經結合以成重粒，或更複雜粒時，遂不能以簡單手續，將其復分而為原始粒子。

§ 13.06 積併(coacervation)

模之浮落，實際上，非若上文所述之簡單，所已久知者，鹽析作用產生液體集團之分離，而非固體的。⁽⁹⁾其時所分成者，未必為兩個顯然分層，或為衆多大小不同之滯黏點滴。此等以任何一種形式以生之液體分離，似非僅係某種組系之特殊性質，而為凡通常察見浮落作用之一切事件中的普遍可能之事。實則每當實驗條件小心擇定時，液體集團之分離，乃屬常事。此兩現象，即液相之形成，及平常之浮落作用，俱需要某程度之消電作用及去水作用。所成之點滴，顯然仍含初級粒子，蓋復施水化作用，能將凍之狀態恢復。凍粒僅繫疊或積聚於分出之點滴中，此項手續，可以積併(coacervation acervus 為拉丁文，意即繫疊。)一詞，適當地表出之。⁽¹⁰⁾

為明瞭浮落之初步起見，須將關於水化現象，及其對於模之穩度的涵義，加以清楚的大綱表出之。

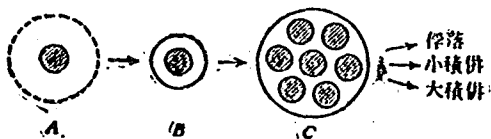
前(§ 1.04)曾提出一問題：膠粒既有表面能，何以仍不結合。秒類中，已知電力妨礙物料間之拌觸。惟并無理由，希冀粒子水化後亦然。較近似的，可猜料水化作影響表面能之本身。水與水之間，其表面張力既為零，故粒子所吸取之水愈多——尤以在其周圍上之時為然，則與該散佈媒愈相似；換言之，其邊界張力及附着可能率皆愈少。⁽¹¹⁾

前於 § 12.01 末段中，對於水化之機程，已略為述及。意者，其一部份構成粒子局部的及海綿似的膨漲；其餘，則為周圍水膜層之獲得。後者趨於將粒子結合的邊界張力之所在。關於變液作用 (lyotropy) 之研究所得——將於下文更詳論之，參看 § 17.01。其所允許之假如設次：水化作用乃雙極性水分子之指向，其首層，——所謂實質層牢結於膠粒，其次各水分子層，則隨指向力之漸弱及熱動之漸強而使其被組織及指向之程度漸減。今設名此種含由指向的漸移改為非指向的水層之全體為漫佈層 (diffuse layer)。兼有實質及漫佈水膜之粒子，其自由能之差變少，而附着可能率幾可忽略。故此等粒子得以穩定。

將粒子逐漸去水時，吾人顯然係先將漫佈水膜除去。凍液於不復穩定——至少當無電荷時為然。蓋指向的，及非指向的水之間，有交界面之形成，其間之自由能，有巨大之差別。僅為一實質水膜所包圍之粒子，呈互相結合之趨勢，而結果，積併圍形成本節首部所述及之點滴或液層。繼續去水，則點滴亦隨之變為固體片子。復水化（例如，加酒精於曾被單寧去水之凍——參看 § 13.04，或加以贊助水化之游子如 I^- 及 CNS^- 等）。可將該凍恢復。

此項機程，剖解如第 1305 圖。

圖中 *A* 表粒子及其漫佈水膜——虛線圈，而 *B* 為同一粒子及其實質水膜。去水作用——泛言之，去溶媒作用。開始時，漫佈膜同時縮小，卒而達於實質水層之大小，有如圖中 *B* 實線圈所示。每



第 1305 圖

當足量自由能存於膜界中時，數個粒子結合而成積併團，有如圖中之 *C* 所示。依隨積併過程進行所經時間之長短，吾人獲得典型的浮落作用，或為「大積併」抑為「小積併」；是即，所形成者，或為固體片子，或成層之點滴——大積併，抑僅於顯微鏡下方能察見之微滴點——小積併。所可立見者，本節所表之水化圖解，酷似 Gouy 氏之電雙層圖解。觀乎此兩種問題之密切關係，則知此事之殊不足異；論及雙層時，吾人所處理者，乃係游子——存於外層中的，此游子之位置，乃因粒壁近處之異荷游子而得支持，至若水化作用所涉及者，乃水分子之為化學力（設想的）所指向者也。

參 考 文 獻

(1) 例如 J. Loeb, *Proteins and the Theory of Colloidal Behavior* (New York, 1922), 修正德文版 (Berlins, 1924); 及 Wo Pauli, *Kolloidchemie der Erweiskörper* (Dresden and Leipzig, 1920).

(2) 參閱 A. E. Dunstan, *Z. physik. Chem.* 49, 590 (1904).

(3) H. R. Krzyt and H. G. Bungenberg de Jong, *Z. physik. Chem.* 100, 250 (1922); *Koll. Beih* 28, 1 (1926).

(4) O. Scarpa and d'Aquino, *Rend. Soc. Chim. Ital.* II, 5, 370 (1913); O. Scarpa, *Koll. Z.* 15, 8 (1914).

(5) 因酒精成份之較低而致少許之低降, 必係依隨電滲效應而致。初時, 電滲效應可因非電解質 (絕緣體) 而改變, 但吾人已知, 在方程(12.03)中, 具有介電常數 D , 此值在酒精之影響較小為大。此 D 值可因酒精而易故也。此種改變之在於 f , 乃微量強加性的低降 (slight additional depression) 之適當的解釋。關於酪質之同此事件, 已由 Lier 氏發見 (H. R. Krzyt and H. Lier, *Koll. Beih.* 28, 407 (1929)), 至奧爾拉伯膠者, 亦由 Tendeloo 氏得之 (H. R. Krzyt and H. J. G. Tendeloo, *Koll. Beih.* 29, 396 (1929))。

(6) 參閱 Comnar Rotfuss in *Diss Utrecht*, 1929.

(7) 參閱 E. W. Washburn, *Jahrb. Radioset. Electronik* 1908, 493; 1909, 60, 又 E. W. Washburn and E. B. Millard, *J. Am. Chem. Soc.* 37, 694 (1915).

(8) H. G. Bungenberg de Jong, *Roc. Trav. Chim.* 42, 437 (1923); 43, 25 (1924); 46, 7-7 (1927); 48, 494 (1929)。後者指出, 即如此處之演釋, 須加詳論, 其與邊界層所遇見者無異。

(9) 參閱 Wo. Ostwald, *Koll. Z.* 43, 131 (1927); 47, 258 and 357 (1929)。

(10) H. G. Bungenberg de Jong, and H. R. Krzyt, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 32, 849 (1929); *Koll. Z.* 50, 39 (1930), and Bungenberg de Jong 及其門徒在 *Biochem. Z.* 發表之數篇論文, 自 (vol 212 (1929) 起)。

(11) D. R. Briggs, *J. Phys. Chem.* 34, 1326 (1930)。

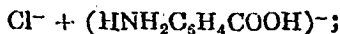
第十四章 蛋白凍類

§ 14.01 真溶液中之氨基酸類

本章將啓示蛋白凍類之性狀，完全符合前章所演成之普通穩定情形。惟此處所演成理論之思路，及所得之結論，則異於一般生理化學教本所慣載者。有如 § 13.01 所已述及，此種教本，通常以蛋白凍爲電解質溶液；是卽以其爲含蛋白質分子地或游子地散佈於其中者。

以有機化學術語言之，蛋白質之爲物，其性狀有若氨基酸類，乃吾人所知者也。其分子大小，多屬未知，而可想像爲與正常膠溶液中之粒子大小相當者。此項思想，將於本節下文討論之；目前姑暫假定蛋白凍類爲膠體系。實則，此等凍類，乃膠體之典型例子；蓋含多分子所組成之粒子，而其所參預之化學過程，發生於此等粒子之邊界，故吾人於此處所處理者，有如他處所處理者同爲邊界現象也。前數章已知邊界中發生者，可爲純粹之簡單吸撮，或帶毛管電效應之電吸撮。在蛋白凍上，此等現象，亦有重要任務；而所得關於真溶液中氨基酸（例如氨基甲酸）之智識，能資助吾人明瞭粒子外部之分子，與其周圍的液體之互相作用。故現先將真溶液中氨基酸之性質，比擬於兩性電解質而論列之。

兩性電解質之爲物，能分解以得氫游子及氫氧游子，故可作陽向或陰向之游子，如氨基甲酸是矣。於強酸溶液（例如 HCl）中，大都分裂而成下列諸游子：



而在強鹼溶液（例如 NaOH）中，所成爲



故氨基酸同時可與 H 游子及 OH 游子互相平衡；但此兩種游子，僅於適宜解離作用的著名方程時，纔可平衡：

$$c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{OH}^-} = K_w$$

於 18° 時， K_w 值爲 0.64×10^{-14} 。

設 K_a 指氨基甲酸以酸性作用時之愛力常數 (affinity constant)，

iii K_a 為以胺作用時之愛力常數，則下列三式，同時適應於該氨基酸：

$$c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_w \dots\dots\dots [14.01]$$

$$c_{H^+} \cdot c_{R^-} = K_a \cdot c_R \dots\dots\dots [14.02]$$

$$c_{OH^-} \cdot c_{R^+} = K_b \cdot c_R \dots\dots\dots [14.03]$$

式中 c_R 表仍未離解之氨基酸分子濃度，而 c_{R^+} 及 c_{R^-} 則為該酸向及陽向游子之濃度。

氨基酸類普通既係酸性強於鹼性，故大抵 $K_a > K_b$ 。

若將其所需之條件設計，使 $c_{R^+} = c_{R^-}$ ，則其陽荷游子數等於陰荷的——所謂“Zwitter”游子數除外，故電流於此溶液中，不生若何可察之氨基酸的移位。似此電流作用，不能產生移位時之情況，稱為該酸之「等電點」(iso-electric point)。

設 $c_{R^+} = c_{R^-}$ ，可由方程[14.02]及[14.03]演得：

$$\frac{c_{H^+}}{c_{OH^-}} = \frac{K_a}{K_b} \dots\dots\dots [14.04]$$

既知 $K_a > K_b$ ，則於等電點時，H 游子濃度，必大於 OH 游子的；故等電點必在於微酸性之酸液中。再者，吾人立可推論謂在等電點時，氨基酸之游離度，達於最低點。此種情況，於弱酸性液中，可以達到，乃屬自明，蓋弱酸性氨基酸之離解，必為外界加入之氫游子所迫，反向而行也。此結論可以數學方法得之，解方程[14.01]，得 c_{OH^-} 之值，即

$$c_{OH^-} = \frac{K_w}{K_{H^+}}$$

代入方程[14.04]，遂得：

$$[c_{H^+}]^2 = \frac{K_a K_w}{K_b}$$

因此，等電點之氫游子濃度，取決於該三個平衡常數，而其值則無關乎氨基酸之濃度；換言之，無論該酸為 $\frac{n}{100}$ 抑 $\frac{n}{10}$ 之溶液，皆在同一氫游子濃度中。

氨基酸類與鹼類反應，生如次型之鹽： $R \begin{cases} \text{COONa} \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ ；至若與酸類反應，則成酸鹽類，具普通型如次者： $R \begin{cases} \text{COOH} \\ \text{NH}_2\text{HCl} \end{cases}$ 。與中性鹽類作用，可

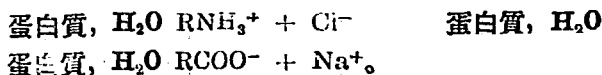
略有反應，或竟無之；其理甚簡，蓋氨基鹽類為弱酸，故不為強酸強鹼之中性鹽所影響。——若該鹽與氨基酸有共同之游子，則該酸之游離，有被阻撓之可能，是為例外。

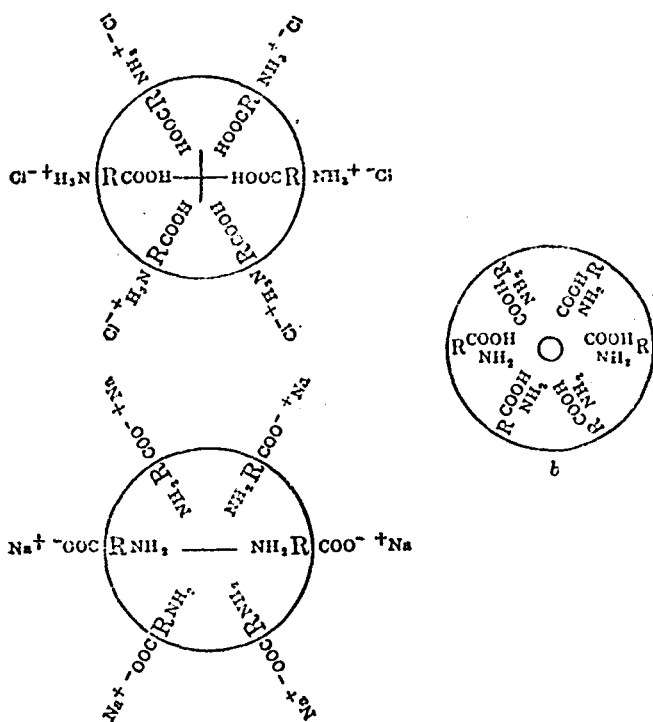
§ 14.02 蛋白凍之膠性

或曰，蛋白凍類，乃有類乎前節所論及者乎？無疑的，此等凍類，含氨基酸分子，其中有等電現象(iso-electric phenomena)，可用前文解釋之，正如其可由蛋白質粒子，非單個分子而係多分子結成之單位——例如，可感受電滲作用，——的觀點解釋之。

設凍中蛋白質為流向陰極之電流所移位時，則於此所遇者，或蛋白質之散佈游子，或荷陰電之膠粒游子，皆屬可能。在任一情況下，將有蛋白質移向陰極之事。

雖然，前節及前章，均曾提供數次理由，贊許第二種觀念。以後(§14.04)將再提出其他議論之趨同一方向者。且也，§ 14.01 引中所得，有某數項不適於蛋白質系者。例如，討論方程(14.04)時，知真溶液中，氨基酸之等電點所在處之氫游子濃度，無關乎該溶液之濃度。依 Pauli 及 Samec 兩氏⁽¹⁾研究，蛋白凍似非如此，蓋其等電點之氫游子濃度，因蛋白質之濃度而改變。因此以得結論，謂膠態蛋白質粒子，構成於衆多之分子，此等分子，有在粒子外部，亦有在其內部者。邊周分子，居於可與其環境反應之地位，并決定該粒子之電性。§ 14.01 關於氨基酸之敘述，對其外邊之分子，亦具多少適用之效力。隨散佈媒之為酸性抑鹼性，而邊界中分子之游離度，因而取決於 $\text{RNH}_3^+ | \text{Cl}^-$ 團，或 $\text{RCOO}^- | \text{Na}^+$ 團。再者，若尚憶及交界面中，電極團於可能時，輒作與邊界成直角之指向——(參看 § 2.07)，則當領會粒子之電荷，為散佈媒中游子濃度所管制。第 1401 圖釋示一個粒子之性狀，初為溶液中氫游子濃度超乎等電點者時之情況(第 1401 圖 a)，次者在低氫游子濃度中之情況(第 1401 圖 c)。此等圖解所表之意義，乃膠粒之為陽電性抑陰電性，要因氫游子濃度而定，並謂粒子既非陽荷，亦非陰荷時，氫游子濃度僅有一種(第 1401 圖 b)。茲運用首見於 § 6.04 之符號，表第 1401 圖之三種可能如次：





第 1401 圖

例如，Pauli 氏，Loeb 氏等諸家之研究，亦謂動物膠於電透管內，當其粒間液之氫游子相當於 $P_H=4.7$ 時，并無移動。純水之 P_H 為 7。依 § 14.01 所述， $P_H=4.7$ 時，所得為最低度之離解；故此時之電極團數為最低，而 $-\text{COONa}$ 團數等於 $-\text{NH}_3\text{Cl}$ 者。換言之，粒子電荷等於零。吾人亦復發見，如上文所述，等電點在於微濃度之酸中。

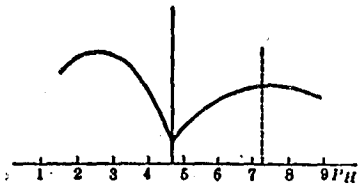
顯然，天然蛋白質對水作長期滲析作用者，乃變為含粒間液，而具氫游子濃度 $P_H=7$ 之膠體，年前 Pauli 氏經發見，長期滲析下之蛋白質，其電荷大減。雖然，化學文獻中，仍常見謬誤之敘述，謂中性蛋白質可以此法獲得。Pauli 氏聲言，長期滲析，產生微陰性之蛋白凍。此不過自然顯理之事，蓋所與遭遇者，在等電點之陰性邊也。中性蛋白質，可以天然蛋白對含酸量適足以達等電點之水，行滲析作用而得。

氏發見運用若斯之液體，最宜於灰份全部之除去。但所應說及者，即使原被吸撮之成份，經已除去，而其他成分，必同時以置換吸撮過程而被介入。故吾人不能確證 Loeb 氏之敘述，謂曾受 $\frac{1}{1024} n$ 鹽酸，或 $\frac{1}{128} n$ 醋酸所處理之動物膠，完全不含非動物膠之物體。使所用為鹽酸，則因置換作用而介入於動物膠之氣，存在與否，易於探試。

此項關於蛋白類構造之意義，完全符合前章之議論，並可完滿地解釋蛋白凍類之性狀。

茲先論動物膠溶液之黏滯性，如何關係於氫游子濃度。Loeb 氏曾作對此種關係異常廣博之研究。所應歸功於氏者，為其對粒間液氫游子濃度之特別注意，而其研究，不僅限於所加酸與鹼之濃度。於其研究中，氏逐漸拋棄其早年以動物膠溶液為正常電解質溶液之觀念：以作者之意，氏之研究，若非因夭折而致中斷，不久亦將達到此處所解釋之理論。氏生時最後關於動物膠電透速率諸試驗，顯然有若是之趨向。氏將或被迫放棄其早年關於膠態化學之謬見。實則自 1918 年以迄 1923 年，氏曾屢次拋棄其原來觀念也。

黏滯性隨氫游子濃度之指數而變，大致如第 1402 圖。於等電點上，其電荷為零；而此時電滯效應既必最低，則不論氫游子濃度指數之增減，其黏滯性必增。故由等電點前進而得之黏滯性增加，其主要成因，必為電滯效應。在等電點兩邊，此種黏滯性之增大，皆生成最高點，乃與前文關於毛管電程序之敘述完全符合者（參看 § 5.04），是即所有荷電效應，皆係（繼續）維持至某最高值而後減低。第 1402 圖黏滯性曲線，亦呈同樣性狀。



第 1402 圖

下文即明示水化作用，亦關係於電荷，故影響於黏滯性之因素，計有兩項。

於此觀念中，氫游子本身，非無特殊任務者。Loeb 氏意見，以氫游子為無上重要者；彼以為唯游子之決定蛋白質之化學性狀的，方能產生效應。然而，邊界電荷之改變，不僅由於交界面上之化學及應，亦原出於異性荷游子——尤以多價游子為然，——之吸撮也。Kruyt 及 Tendeloo 兩氏⁽²⁾

晚近察知第 1402 圖黏滯性曲線之途徑，非完全為氫游子所管制。例如，吾人若選定 $P_H = 4.4$ 之動物膠，以作試驗，（以凍帶陽性電荷，其在黏滯性曲線上所佔之點，在等電點之左方。）則見加入 $K_3Fe(CN)_6$ 時，其三價陽向游子使該凍之黏滯性降低。於濃度每升 $1\frac{1}{4}m$ 時，黏滯性達於最低值。此後濃度再高，則黏滯性反而增大；但 P_H 之值，可始終不變。故達到等電點之法有二：散佈媒中。成立 $P_H = 4.7$ ，或加入 $1\frac{1}{4}m Fe(CN)_6^{3-}$ 游子，以將其 P_H 值提升為 4.7。實則同等效應，可以下法得之：先使凍液之 P_H 等於 4.9，然後介入 $0.2m [CO(NH_2)_6]^{+++}$ ——即無色氯化鈷之陰向游子。此項研究，確切地表明 H 游子，及 OH 游子，俱不佔有特殊地位，所涉及者，直乃陰向游子及陽向游子之普通作用耳。每當游子及散佈粒所由構成之原料間，有特殊化學關係時，（例如，H 游子及蛋白質）則此種作用，略加顯著。

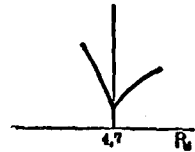
關於酒精對動物膠凍之效應，Loeb 氏曾察覺此種凍在等電點之氫游子濃度時，對酒精極具敏感。此項結果，符合前數頁之敘述。前 (§ 13.02) 曾提及酒精去水性，及其在除卻一穩定因素上所負之任務。足量酒精加入後，該凍之存在，完全基於其電荷。於等電點時，此電荷之數值，達最低度。所需以將凍之穩度完全奪去之除卻作用，顯然甚少。第 1403 圖為以所謂「醇值」為經，氫游子濃度為緯，所得之曲線。

在等電點時，凍之導電率，亦達最低度。顯然雙層之電位愈高，（即雙層所由構成之電極團愈多。）則其導電率愈大。是以，等電點乃表示最低度之導電率。

在等電點時，滲透壓最小，次章討論之。

Loeb 氏所特加注意之事實，為各種酸類對蛋白溶液之效應，乃完全準量學的；氏以此為承認蛋白質係分子地散佈之強有力的理由。作者以此項見解為不合，蓋含多分子之粒子，僅其邊界分子反應時，其情況亦復相同。顯然，此等邊界分子反應程度，與其數目成正比例。故此處所提供之觀念，圓滿解釋 Loeb 氏令人特加注意之準量學關係。

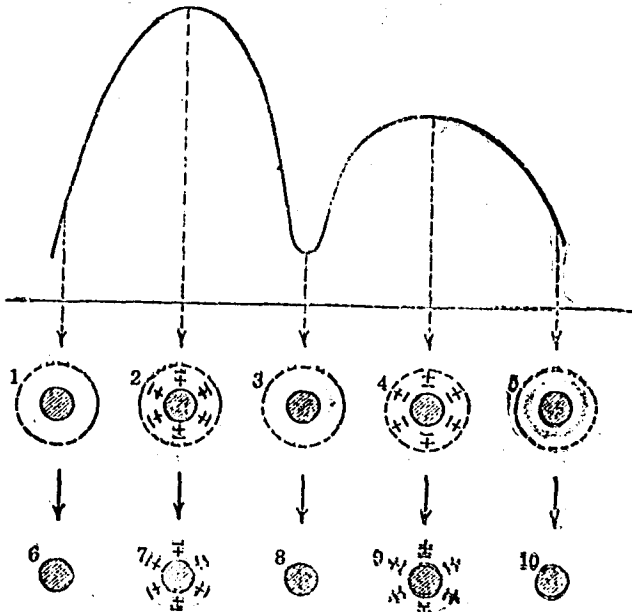
再者，另有一事，Loeb 氏學說所絕不可解，而為本文所能立即明示



第 1403 圖

者，是為諸動物膠凍性質上之巨大差異。設此等凍皆為分子個別的散佈，則其情狀，因而其性質，將完全定奪。惟因複散佈性 (poly-dispersity)——即粒子大小不均，使其究極性 (ultimate properties) 完全關係於其製備時之情況。在此等可逆膠體，其劈推時之情形，原屬簡單；然終結之產品，頗能影響製備法中之變遷，如前經舉行之吸撮作用，溶解時之溫度，加熱及拌攪之速度等。Loeb 氏之研究中，每一組試驗所用者，僅一種動物膠溶液，故不能察覺此等差異。或以兩個 1% 之動物膠溶液為準量學對等 (stoichiometrically on a par) 的，則屬差誤。實驗之證據，立可將此種觀念廢除。Loeb 氏之工作，最多不遇證明在指定動物膠溶液中，同一數目之分子——即存於邊界層上的，對於各種反應，為活性者；氏之工作，絕不能證實『溶液中，一切動物膠分子，皆參與反應。』且也，Hoffman 及 Goriner 兩氏⁽³⁾ 曾明示前項之簡單關係，並不存在。

為令此項討論完全起見，將動物膠型之凍類穩定的情況 (條件) 圖釋之。第 1404 圖顯示動物膠凍所以異於石花粉型凍者——第 1304 圖，



第 1404 圖

§ 13.03; 後者之電荷, 非決於邊界層成份中之胺酸性者。第 1404 圖中 1~5, 表一水化粒在數種不同之氫游子濃度中的情形。設圖中之 3, 表等電點時之無電荷粒子, 則 2 示酸性較大之散佈媒中的情狀, 而 4 表鹼性較大之散佈媒中者。過量之酸, 能致電荷低降, 如圖 1 所示; 過量鹼亦生同等效應, 有如圖 5。此五項略圖, 符合第 1402 圖之滯度曲線。

設加酒精於此數項不同情況下之凍, 以行去水作用, 遂得圖 6~10 所示各種情形, 此等分圖之涵義, 顯而易見。於 7, 9 兩項時, 有穩定粉形成; 而 6, 8, 10 三項時, 則有浮落發生, 蓋電荷及水化兩穩定因素, 俱不存在也。

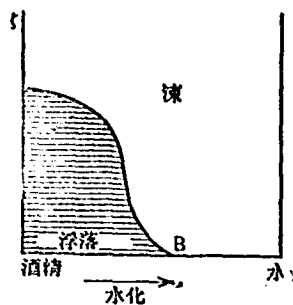
故第 1404 圖表示動物膠型的體系中, 穩定及浮落之各種可能, 是乃根據前章所演成之通論而來者也。此圖並能示知此種理論能透澈地解釋蛋白凍之力學情況。

積併現象——§ 13.06 所討論者, 自可作為過渡階段。為求簡明起見, 故第 1404 圖中刪除之。

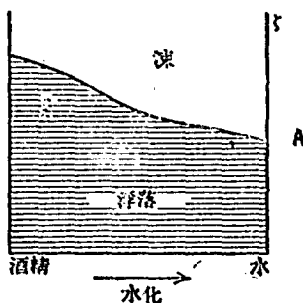
§ 14.03 酪質型之凍類

前文討論中, 吾人不斷主張, 凍類可僅由於水化或僅由於荷電而存在。但, 無疑地, 有等蛋白凍類水化度不足者, 不能僅因水化而穩定; 在此情況時, 需要邊界上之分子, 有一種游離作用, 以供給電荷, 而補充因缺憾的水化作用所生穩定上的不足。例如, 酪質可於酸性液或鹼性液中存在, 惟不溶於水, 故此物之凍, 通常因中和而浮落。

大致, 可由第 1405 圖及第 1406 圖, 將上述情況表出, 縱坐標表變



第 1405 圖



第 1406 圖

層之電勢，而橫坐標則表酒精對於濃度之比——非指水倫本身而言。

動物膠凍（如第 1405 圖）無論帶若何電荷，皆能穩定，即使電荷等於零，亦莫不然。然當無電荷之凍被去水後，俘落作用，遂於 *B* 點發生，乃進入陰影線之沉澱區。電荷愈高，所需以產生俘落之去水作用亦愈強，有如圖中所示。

第 1406 圖以同法示酪質的性狀。此組系惟當其邊界層之電荷超過 *A* 點所表者之時，方能於水中穩定。去水作用，增進俘落之可能，如圖所剖示。

概括的研究，⁽⁴⁾ 已明示酪質之性狀，無異於模液；雖同屬模類，然其愛水性，不若石花粉凍及動物膠凍。可將其視為具超越之粉性凍，故所佔地位，似介乎典型粉組及典型愛液凍之間。其性狀類似氧化錫，可於鹼性媒或酸性媒中劈推 (§ 6.03)；故氧化錫凍有幾分是粉類而具類似蛋白質之電性的。實則，氧化錫有如蛋白質，呈某量度的雙棲性 (amphoteric properties)。

§ 14.04 結 論

概括上述關於粉組及模組穩度之論斷，可得下述之結論：以(1)金凍，(2)氧化錫凍，(3)石花粉凍，(4)動物膠凍等四種特殊凍類例解之，最為妥善。

此等凍類之穩定，有賴於電荷或水化，或電荷水化兩者。前兩種凍類，幾絕無水化；乃屬粉類者，其穩度完全為其電荷之函數。後兩者，可僅靠巨量之水化而存在，雖然，事實上，大都為電荷及水化兩者所穩定。

凍(1)(2)之間，具有差異，乃 § 5.04 所經論及。金粒周圍之金原子，不能自成一雙層，但需要另一外界之劈推解質以得電荷。此類凍之俘落，幾甚符合 Freundlich 氏學說（見 § 4.04）。但氧化錫凍，則有一雙層，其內層乃由凍之本身所供給。此內層既因穩定作用的電解質而帶陽荷或陰荷，故有兩種凍之可能。

幾同一之差異，存於前述之模類。碳水化合物之石花粉，本身殊不宜於雙層之形成。痕跡量之電解質（得自凍之灰份，乃屬可能的。）構成雙層，而其消電現象，大致符合 Freundlich 氏學說。至若動物膠凍，則具可游離之分子，能於酸性液或鹼性液中形成電雙層，故酷似氧化錫凍。

故凍(1)(2)之間，與(3) 4)之間，皆具同一差異；即：凍(1)與()之變層，得自絕對的外界之成份，至若凍(2)與(4)，則其變層乃源出於粒子本身的。

由是，吾人之思路，可演達一關於凍之穩度的普遍觀念，適應於紗類及模類。雖然，膠態物類性質之間，有巨大差異，但仍得演譯一貫之思路，將膠態化學之廣博範圍，凝聚而成較少數之基本觀念也。以四項極端事例之詳盡討論，遂得此種觀念之透釋。§ 17.01 將留出一部份以為討論介乎此等事項之數種膠體；於此，他處亦然，吾人雖明知尚有多種中間事項，但仍須先行注意於極端舉例，以醒眉目。

§ 14.05 動物膠凍之特性

動物膠凍常被用作最典型之愛液凍；雖前文曾屢為述及，石花粉凍代表更簡單之典型，故應認此凍乃是類膠體羣中之典型榜樣。然動物膠有數特點，為足驚異者。

第一，『動物膠』之意義無定，蓋『膠生質』(collagen) 分解產品的性質，隨自硬性動物膠以至膠漿而變遷。顯然，所遇見者，乃膠生質成分之逐步漸次分解。任何動物膠樣本，皆可察見其為此等不同之分解產品的混合也。

然動物膠有一驚人之性質，非他種蛋白溶液所有者；即 50°C 以下時，產生徐緩而可察之一種平衡反應。此現象以各種形式顯現，而最特殊者，莫如『變旋作用』(mutarotation)，是乃 Smith 氏⁽⁵⁾ 所小心研究者也。新製溶液之旋光作用，隨時間而緩變，所達之終結值，隨溫度之易。研究此現象之另法，有 von Schröder 氏⁽⁶⁾ 所用以研究動物膠之水凍類，及 Arisz 氏⁽⁷⁾ 所用於動物膠的甘油凍類者。兩氏發見此等凍類之滯度，為其所經歷程(previous history) 之函數，換言之，該所在之溫度及達於此最後溫度之速度。

動物膠之此項特性，大概非屬膠態化學的，而係屬於散佈粒分子內部之反應的。變旋現象對於分子個別的散佈系，⁽⁸⁾ 如蔗糖溶液，經有充份之研究，而有活性的異構體的，⁽⁹⁾ 則完全符合 Arisz 氏所研究者也。故動物膠凍，乃具十分特殊性質者，若認愛液凍類普遍之特徵，為其原性，則殊為謬誤。

參 考 文 獻

- (1) 參閱 Wo. Pauli, *Kolloidchemie der Eiweißkörper* (Dresden and Leipzig, 1923), p. 35 及以後。
- (2) H. R. Kruyt and H. J. G. Tendeloo, *J. Phys. Chem.* 29, 1303 (1925).
- (3) W. A. Hoffman and R. A. Gortner, *Colloid Symposium, Monograph II*, 209 (1924—1925).
- (4) H. Lier, *Diss. Utrecht* (1924); H. R. Kruyt and H. Lier, *Koll. Beih.* 28, 407 (1929).
- (5) O. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 41, 135 (1919), *J. Ind. Eng. Chem.* 12, 878 (1920); 另參閱 E. O. Kraemer and J. R. Fanslow, *J. Phys. Chem.* 29, 1189 (1925).
- (6) J. von Schröder, *Z. physik. Chem.* 45, 75 (1903).
- (7) L. Arisz, *Diss. Utrecht* (1914), *Koll. Beih.* 7, 1 (1915).
- (8) C. J. Tanret, *Bull. Soc. chim. Franco* (3) 13, 728 (1895); 15, 340 (1896).
- (9) 例如, 參閱, A. Findlay, *The Phase Rule and its Applications*, 5th ed. p. 55 (London, 1923).

第十五章 滲透現象

§ 15.01 膠體滲透現象

滲透現象之爲物理化學的數量，在化學史上，佔奇異之地位；van't Hoff 氏之稀溶液理論，乃以滲透壓爲出發點者也。此量數之本身，在生物進化過程中，似有重要任務；雖然，滲透壓之直接測定，爲數甚少，但——不論其正誤若何，此數量獲得多少歷史上的優越性，至使其佔有高超之地位，尤以在生物學者之心目中爲然。

依稀溶液理論，滲透壓正比於分子濃度。若與凝固點降低，沸點升高相貫連，遂得三種測定溶物分子大小之方法。惟後兩種方法，應用於膠溶液時，毫無結果。反之，於膠態組系上，曾舉行無數之滲透壓度量，尤以蛋白質爲然。前(§ 9.03)曾提出工作開始時應避免之困難點。即於真溶液中，滲透之一次的測定，不足以給吾人對於滲透活性粒子數目及大小之透視。

§ 15.02 Donnan 氏學說

於滲透器中，若置一物體如剛果紅(Congo red)者，則此物游離而成 Na 游子及剛果紅游子，前者自由通過膠膜，Donnan 氏⁽¹⁾於 1911 年間，宣示一種理論，以解釋所加之電解質，不能自由通過膜層時，對於滲透壓之效應。

氏以有氯化鈉在場之剛果紅水溶液爲例。

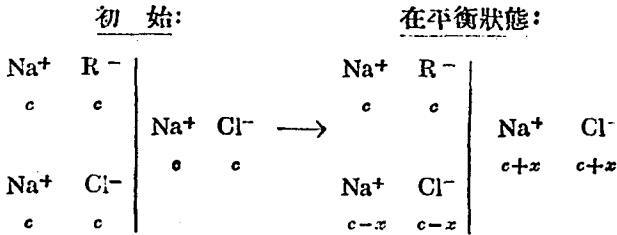
設 i 表滲透器內諸濃度， O 表器外諸濃度。顯然，自由之游子，不能通過膜片；每個 Na^+ 游子，必以游子對偶之一部移動，對偶之他部爲 Cl^- 游子；否則此等游子，將構成強度之靜電力，而妨礙擴散。滲透器內，一個 Na^+ 游子與一個 Cl^- 游子同時揮擊。每單位膜片之頻度，關係於游子濃度之乘積，即 $[\text{Na}^+]_i \times [\text{Cl}^-]_i$ 。同樣，一個 Na^+ 游子與一個 Cl^- 游子，同時由外邊揮擊，每單位膜片之頻度，正比於 $[\text{Na}^+]_o \times [\text{Cl}^-]_o$ 之乘積。

平衡之成立，惟於每單位時間時，向雙方運輸之游子數目相等之時，故：

$$[Na^+]_i \times [Cl^-]_i = [Na^+]_o \times [Cl^-]_o \dots\dots\dots [15.01]$$

是即膜片內外之 Na^+ 與 Cl^- 濃度積相等。滲透器內之 Na^+ ，不僅來自食鹽，亦源出於剛果紅，是使膜片雙方氯化鈉趨於複雜化者也。

茲以下圖左半示實驗開始時之情形，垂直線之左方，代表滲透器內之液體，右方為器外液體。剛果紅符號為 NaR 。初時濃度設皆相等，即等於 C 。



由方程[15.01]以知，開始時，滲透器內鈉游子過多，故有多少食鹽向外移動，而所失之濃度為 x 。如圖右半所示，終結時，事情誘導得下述關係式，是以適當數值代入方程[15.01]而得者也；

$$(2c-x) \cdot (c-x) = (c+x)^2$$

或

$$2c^2 - 3cx + x^2 = c^2 + 2cx + x^2$$

故

$$x = \frac{1}{5}c。$$

平衡之成立，乃當內邊氯化鈉濃度為 $\frac{4}{5}c$ ，外邊的為 $\frac{1}{5}c$ 之時。

且也，吾人點計在場之滲透活性粒子數，則見在器內者為 $3\frac{3}{5}cN$ ，而外邊者為 $2\frac{2}{5}cN$ (N 為 Avogadro 常數)。

若不沿襲此種思路，而採擇以該鹽之在場與否，為無關重要之觀點——鹽可自由通過膜片故也，遂得：

$$\pi = 2cRT'$$

然 Donnan 氏學說，指出該滲透壓 π ，等於 $(3\frac{3}{5} - 2\frac{2}{5})cRT$ ，或

$$1 - \frac{1}{5}cRT。$$

故依上述理論計算所得之滲透壓之值，較低於隨便應用 van't Hoff 氏定律而得者 40% 之多。

以他種濃度之剛果紅與氯化鈉而運用同一滲透系統時，得下表所列。

第 1501 表

初 時 濃 度			末 終 溫 度		$\frac{\pi D}{\pi H}$
NaR ₁	NaCl 總數	$\frac{c_1}{c_2}$	NaCl, %	NaCl ₂ : NaCl	
0.01	1	0.01	49.7	1.01	0.50
0.1	1	0.1	47.6	1.1	0.52
1	2	0.5	40	1.5	0.69
1	1	1	33	2	0.67
1	0.1	10	8.3	11	0.92
1	0.01	100	1	99	0.99

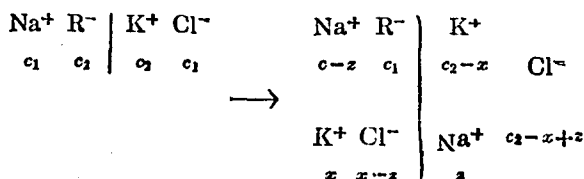
試以表中末行為例，則見該鹽幾全部在滲透壓器外的液體之中。吾人或有傾向於認該鹽對膜片為不可透經者。

若將據 Donnan 氏法所得之滲透壓與據著名之 van't Hoff 氏定律所得者比較計算之，遂得上表末後直行之值，與此類數值相當之溶物濃度比，則見於各該橫行。

依 Donnan 與 van't Hoff 兩氏之方法，計得滲透壓數值之比為 $\frac{\pi D}{\pi H}$ 。

或以為僅在可擴散之鹽類，具與剛果紅類物質相同之游子時，方可發生此種複雜現象。

事實不然，設將滲透器內外液體初時及末終之情形表示如次：



則方程(15.01)可書為：

$$\frac{[\text{Na}^+]_1}{[\text{Na}^+]_0} = \frac{[\text{K}^+]_1}{[\text{K}^+]_0} = \frac{[\text{Cl}^-]_0}{[\text{Cl}^-]_1} = \frac{c_1 + c_2}{c_2}$$

由平衡濃度之計算，得下表所載：

第 1502 表

$\frac{c_1}{c_2}$	$\frac{c_1 + c_2}{c_2}$
1	2
10	11
100	101

§ 15.03 Donnan 氏學說應用於膠體

前文討論所處理之電解質，其游子之一，可自由通過膜片，而其餘則不能。此說進一步之演釋，則完全無關於此種情形。所基之事實，謂因某種緣故，膜片兩邊，具有濃度差。不論此項濃度差之原因為何，此說誘達於一種完全普通之敘述，以為滲透器內外之游子濃度積，應屬相同。

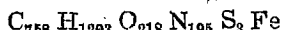
每當滲透器內有膠體亦有電解質在場時，則穩定之游子，無疑，附於粒子上，其餘則在粒間液——即漫佈雙層中，自由地或大或小的移動。且也，電解質之一部，有絕不被吸攝者，故分配於內外之液體中。方程(15.01)適用之情事，於焉存在，雖所涉及者，——膠態粒子，殊非剛果紅類之電解質也。

Loeb 氏⁽²⁾曾作多種滲透壓測定，所運用者，乃係動物膠凍；並以 Proctor 及 Wilson 兩氏⁽³⁾所倡之理論為助，將所得結果，與由應用 Donnan 氏學說推算得者比較。其符合度，顯然甚佳，蓋氏所處理者，適如上文所提及。惟 Loeb 氏殊謬誤的推論其所處理之組系，屬於剛果紅所代表者，即一種在真溶液中之電解質，其游子之一（動物膠游子），不能通過膜片。吾人對此，大致不滿，經已論及。將有充分之理由，否認其理論在滲透壓之測定上的確鑿性；吾人所基之理由，僅不過謂 Donnan 氏學說之符合，其適宜於與劈推電解質作平衡之膠體，——若其適應於剛果紅類電解質而已。⁽⁴⁾

§ 15.04 滲透壓之測定

由上文之討論，足見滲透壓於粒子大小之測定上，殊無足重視。不可避免而永常在場之劈推電解質，及其所生對於 van't Hoff 氏定律之違異，致令所有計算，皆屬錯誤，況吾人對溶液中電解質濃度之認識，其準確度遠不足正確地運用 Donnan 氏學說者乎。Duclaux 氏⁽⁵⁾ Biltz 氏，⁽⁶⁾ 及 Lillie 氏⁽⁷⁾ 等多人之測定，使吾人對凍中粒子之大小，絕對晦昧。§ 12.05 所論及之方法，較諸滲透壓之測定為易於供給對粒子大小之認識者甚多，姑無論滲透壓之測定，於分子個別的散佈及游子個別的散佈系的研究上，其重要性為如何也。

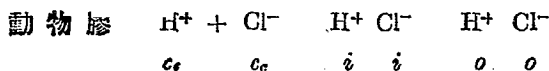
同時，於此似宜提出一例喻，是乃因以各種方法所得結果，恍忽符合，故曾惹起極大之注意者。此物即紅血球 (hæmog.obin) 是矣。Lillie 氏據測量滲透壓所得，其分子量為 16,000。故成分公式擬為：



設分子內僅含一個鐵原子，則計得之分子量為 16,666。根據紅血球所能收受之 CO 量，並擬及每分子量之紅血球吸收一分子量 CO，則紅血球分子量為 16,721。而以擴散常數之測定所供者為 20,000；Roaf 氏測量滲透壓結果演得更高之數值——32,000。

此等數字，於相當限度內，可稱符合，然作者以為，此種符合，乃一種僥倖之巧合。所宜切記者，此處所涉及之純粹化合的事實，亦可同樣的善從吸振現象觀點解釋之，而此種解釋，較諸依據分子個別的散佈組系中之準量關係以成的解釋，更為近然。

有數位研究者 (Pauli 氏, Loeb 氏, 及其他。) 曾察知蛋白質, 動物膠等, 於其等電點時, 具最低之滲透壓。據上文數段, 此事乃極易於領略者也。例如, 設動物膠 + HCl 組系之 P_R 值為 4。於是其粒子及雙層乃具有 Cl 游子之漫佈雙層, 如第 1407 a 圖 所示; 此等游子一部自由移動, 而參預平衡作用。——例如, 游子總濃度 c_0 之一部為 α 。平衡達到後之情況如次:



依 Donnan 氏平衡方程, 得

$$[H]_i \times [(Cl)_i + a_{c_i}] = [H]_o \times [Cl]_o$$

於 $a_{c_i} = 0$ 時，自由之 HCl，必以等濃度而存於滲透器內外，故其滲透壓必等於由膠粒本身所生者，即實用上為零。是為等電點時之情況（參看第 1401 b 圖）。滲透壓由此低值之 P_H 向等電點降低。若自較高濃度之 NaCl 開始趨於等電點者，同一理論，可以適用（參看第 1401 c 圖）；滲透壓又復為最低值，即實用上為零，其時並無雙層存在。方程：

$$[H]_i \times [Cl]_i = [H]_o \times [Cl]_o$$

於是指出 $[HCl]_i$ 等於 $[HCl]_o$ ，故由在場之電解質而生之滲透壓為零。

§ 15.05 膜片電位

前於 § 15.02 中，曾見及滲透平衡之成立，乃因電解質在膜片兩邊液內之不均分配。結果，膜片兩邊間，遂有電位差。

設有滲透器於此，具 § 15.02 所論及之滲透平衡，其氯游子不均地分配於滲透器內外液體中。將兩個氯化汞電極介入，其一在滲透器內，其餘在外界液中，遂得一濃度因素構成兩個氯電極，而置於氯游子濃度不同之溶液中者。由是可應用著名之 Nernst 氏方式：

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{c_1}{c_2}$$

是則數量地示吾人以膜片兩邊電位差之大小。

如是產生之電位，大抵可以計算得之。顯然，所加之電解質對膜片之影響，只因其改變所涉及之游子濃度。

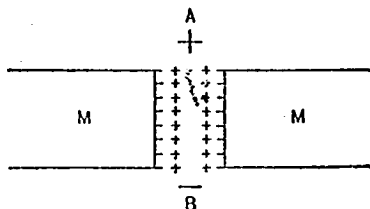
Wilson 氏，Loeb 氏等輩，以為動物膠粒子及粒間液之電位差，乃屬於此等膜片電位之性質。換言之，所加之電解質或依 § 15.02 所演得之方程及 Nernst 氏公式，以將電位改變。此觀念根本違異於第十三章所表出者，即注意毛細電過程的任務之意。吾人對此所遇者，為第六章所論之橫斷電位差 ϵ ，及切線電位差 ζ 之混亂；故此等膜片電位，不能供給對愛液膠體電荷性 (electro-stability of lyophile colloids) 之解釋，而此事實，乃 Loeb 氏，(8) 最後諸試驗使吾人更為明白者也。

§ 15.06 非正常滲透

曾屢次察見，以壁隔分之兩液間，液體輸運之方向，反乎依滲透理論

所應希冀者。於此等「不正常滲透」情事中，由高力液向低力液移動。所應承認者，通例上，嚴格言之，膜片不能稱為半透壓壁；然於生物學者將滲透現象計及之事情中，大多數之膜壁，殊未能決定其是否半透性。問題於此發生，此等對流之原因為何？

設 M (第 1501 圖) 為膜片，隔分液體 A 及 B 。此膜中，有毛細孔甚多，其中之一，釋繪如圖。設所處理者，為電解質之稀溶液時，若有連續電流，通過毛細管，則毛管壁間，或有電位 ζ 成立，求其如斯，膜片必須係絕緣體，蓋電流必須通過也。概言之，一種濃差電池 (concentration cell) 之電動勢，於焉成立，有如前節所說明者。設此電動勢 ($E. M. F.$) 之性質如是，以致高力溶液 A 對低力溶液 B 而言，乃係陽性的，又設壁隔對毛管內液體而言，為帶陰荷，故有由高力溶液趨向低力溶液之電內滲發。此現象，曰「非正常滲透」。



第 1501 圖

前第五章經述及，毛細電現象 (包括電內滲移動)，大都每當電解質濃度有足量之增加，遂爾消失。然在微量之電解質，則電位 ζ 之值提高。Loeb 氏⁽⁹⁾ 於非正常滲透中，察得同一性狀；不惟如是，且最高度電內滲時之濃度，往往與最高度非正常滲透時之濃度相密合。但如 Al^{+++} 游子之痕跡量，能於極低濃度中，除去 ζ 荷者，亦能消卻非正常滲透之現象也。

文獻中關於此等現象之解釋者甚多。近年 Schreinemakers 氏⁽¹⁰⁾ 對此問題，曾作透徹之探討。氏之結論，謂此種滲透，殊非不正常之現象，而係正常現象。事實，大多數事件中，由高力溶液趨向低力者之移動，應視為正常之平衡過程。即其非為平衡過程者，亦有數種解釋之方法⁽¹¹⁾ 也。

參 考 文 獻

- (1) F. C. Donnan, *Z. Electrochem.* 17, 572 (1911); *J. Chem. Soc.* 99, 1552 (1910).
- (2) 參閱 Loeb 氏 *Proteins and the Theory of Colloidal Behavior* p. 169 etc.
- (3) H. R. Proctor and J. A. Wilson, *J. Chem. Soc.* 109, 307 (1916).
- (4) 最近 Donnan 氏經已修改此種論調，參看 *Chemical Reviews* 1, 73 (1924); 又 H. Rinde, *Phil. Mag.* (7) 1, 32, (1926).

-
- (5) 參看 J. Duclaux, *Les Colloïdes* (Paris, 1920).
- (6) W. Biltz, *Z. physik Chem.* 68, 357 (1909); 73, 481 (1910); 77, 91 (1911); 83, 625 and 683 (1913); 91, 705 (1916).
- (7) R. S. Lillie, *J. Physiol.* 20, 127 (1908). 又參閱 B. Moore and H. E. Roaf, *Biochem. J.* 2, 34 (1908).
- (8) J. Loeb, *J. Gen. Physiol.* 5, 505 (1923); 6, 307 (1924).
- (9) 同上 2, 255, 563, 659 (1920).
- (10) F. A. H. Schreinemakers, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 27 及繼續諸冊之數篇論文。另比較 *J. Gen Physiol*, 11, 701 (1928); 12, 555 (1929)..
- (11) 參閱 F. E. Bartell, *Coll Symp.* 1, 120 (1923).

第十六章 凍 類

§ 16.01 凍 化

凍化爲遍知之現象，可以動物膠凍之助而立見者也。例如，以 4 克動物膠溶於 100cc 水，隨而任其冷卻，則見該物於室溫時固化，以成固性凍。所以，凍化乃整個體系——散佈媒及散佈物固化而成類似均勻的固塊。肉眼所見，凍化時，散佈媒與散佈物同齊固化，而浮落，則該兩呈可睹之分離，此凍化之所以異於浮落者也（參看 § 1.01 後半）。

石花粉凍亦溫度降低而凍化，有若動物膠然。除此等因溫度而凍化之現象外，尚有因電解質而發生之凍化現象，例如，三氧化鋁，二氧化鈣，及二氧化矽等，其凍類之所以能生成者是矣。此等凍類，於加入足量電解質時，幾立即凍化。

第 1601 表

Al_2O_3 (1) 正 電 荷		CaO_2 (2) 正 電 荷		SiO_2 (3) 負 電 荷	
電 解 質	凍化所需之濃度 (每升毛模)	電 解 質	凍化所需之濃度 (每升毛模)	電 解 質	凍化所需之濃度 (每升毛模)
NaCl	77	NaBr	5	NaCl	100
KCl	80	NaClO ₃	5	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	100
K ₂ SO ₄	0.28	NaCl	3.5	BaCl ₂	15
K ₂ C ₂ O ₄	0.30	Na ₂ SO ₄	0.15		
K ₃ Fe(CN) ₆	0.10	Na ₂ HPO ₄	0.16		
K ₄ Fe(CN) ₆	0.18				

第 1601 表列有此三種凍，於指定時間內，凍化時所需之電解質濃度。雖所選用於每種凍之標準，略有不同，然由表以見，所需量數，乃關係於異性荷游子之化合價。故於電解質作用範圍之內，凍化及浮落，有顯著之類似點。此種事實，即暗示凍化或僅係強度水化粒子之浮落而已。若然，

吾人可將凍類擬作水化粒子之凝結物，且於其凝結片間，包藏大量之水者也。惟愛液凍類，方能成凍，此可以二氧化鈾凍奇異地表出之。此物可製成兩種不同之凍。(4) 將硝酸銨鈾($Ce(NO_3)_3 \cdot 2NH_4NO_3 \cdot 4H_2O$) 滲析而成一凍，由其黏滯性而知其為強度水化者。此凍之凍化，有如第 1601 表所示。100°C 時，稍熱之，則其室溫時之相當滯度低降至一單位，而其愛水性則似已毀除。再加入電解質時，亦不能再生凍化作用，結果，乃普通之俘落作用而已。

問題於是發生，溫度凍化作用，豈非亦一凝結手續乎？質言之，凍化非永為水化粒子之俘落乎？此問題之解答，可以 Bachmann 氏(5) 研究得之；氏曾以超度顯微鏡研究凍化。製備 2% 動物膠凍，任其於超度顯微鏡中冷卻。初見者為模凍之普通影像，隨見如下述：

1 開始時，所見者為一漫佈光椎，而可見者，僅有數個粒子——似係由於樣品之雜質者。

2. 三小時後，光椎中有奇異之閃爍發生，指示可睹粒子之出現。

3. 再展片刻，有劇烈布朗氏活動之白色超微粒發見，顯然可睹。

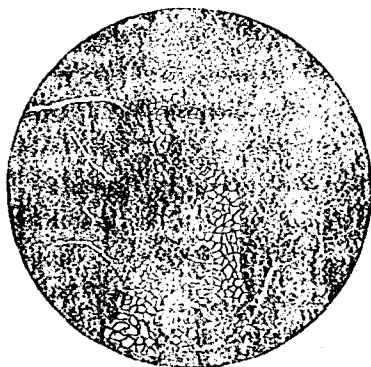
4. 漸而粒子之直移減少，愈來愈慢，顯係粒子體量增大之結果。

5. 粒子長大如斯，致令其布朗氏活動，僅限於擺搖動作，直移似已終止。

6. 顯微鏡視場整個被無動作之內黏粒子所滿佈。故此凍化品所呈之像，顯然異於凝結化粒子所呈者（參看第 1601 圖）。

由是，表證可睹之因素，構成於超微子，而其一部（可能的）構成於超顯微鏡度外之成分。所放出之光，當係偏化的，故吾人得謂動物膠凍之形成，乃由於超顯微鏡度外之粒子，經聯結以成較大之集團者。此等集團，又復可以顯微鏡區別之（Bütschli 氏）。

故 Bachmann 氏此等觀察，指出與凍化過程偕同進行者，為原始粒子聯合以成較大之集團，是乃符合前文所提關於電解質凍化之理論者也。



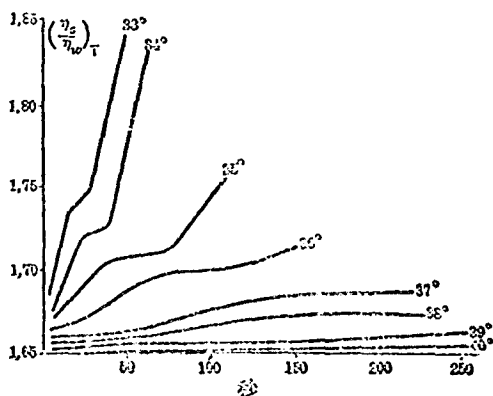
第 1601 圖

然有難於想像者，Bachmann 氏所描寫之實試中，兩種穩定因素（水化與電荷）究如何變遷。關於第一因素（水化），由實驗以知，溫度降低時，不僅提高黏滯性（ η_s ），且亦提高比較黏滯性（ $\frac{\eta_s}{\eta_0}$ ）；是以水化因溫度之升高，而反降低。

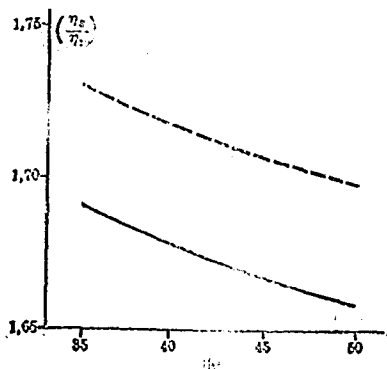
關於凍化之探討，大多數致力於由凍變凍過程中，黏滯性改變之研究。於一定溫度時，凍化開始，黏滯性立見改變，並與時俱增。第 1602 圖為石花粉凍於各種溫度中之黏滯性及時間曲線。於 40°C 以上，此等曲線，幾與時間坐標平行；較低溫度時，黏滯性與時間俱增。然所應注意者，惟於進程初步中方能真正將黏滯性測定，蓋凍類凍化後，即不復依隨 Poiseuille 氏定律矣（參看 § 12.02）。

當石花粉凍之溫度降至 40° 以下，經數分鐘後，

又復升至 40° 以上，則其濃度，似已減小。第 1603 圖之虛線，表如此之變態凍，其性質隨 40°C 以上之溫度而變之情況。由是，知此等事件中，凍化將 η 值永常增大。若設團併（酷似積併現象，參看 13.06）具較大於本來在場之原始粒子者，則其形狀之異於球狀，有相當關係；與其週圍之水，亦然，如第 1604 圖所剖示，陰影之部，表包围粒子之水，虛線則表黏滯活性之體積。將石花粉凍於 100°——製備時之溫度，加熱，遂令碎成原始粒子，有如前者對

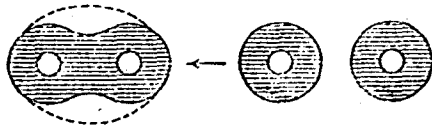


第 1602 圖



第 1603 圖

可逆膠體之觀察然(參看 §1.03 末段)。凍之黏滯性,隨凍化而漸增之事實,引成一種觀念,以為由凍而成凍之變化過程,乃完全是連續的。然如此之觀念,



第 1604 圖

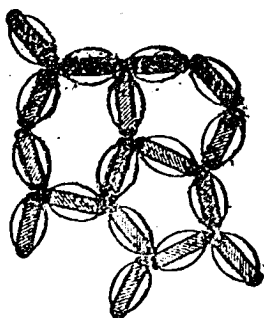
不過膚淺觀察結果的順直之解釋耳。一則,除純粹滯度外,彈性亦漸次參與其間。故凍之為物,不僅具高黏滯性,且有彈性,而此項性質,又為凍類所無者。再者,由 Bachmann 氏之研究,知凍類之形成,乃因原始粒團併以成複雜粒,故單就此方面言之,所發生之事情,已較複雜於上述簡單解釋所指示者。

凍化進程又可另法觀察之,是又極易於省及者。於第 1603 圖中,已知水化度隨溫度提高而反減低。故可得如次之理論:凍化發生,在於粒子水化度甚強,致令無液體水足供凍系情況所需要之時。此亦有不可超越之異議。蓋若此種觀念為正確者, $\frac{1}{7}$ % 石花粉凍於 35° 時所含之水,盡供水化,而於 41° 時,則應達於如是存在之可能限度。 $\frac{2}{7}$ % 石花粉凍,含兩倍上述之水量者,於 41° 時,將無存在之可能,是乃異於實際經驗者也。凍化溫度與濃度之關係,實不甚密切;然亦有其關係存在,但過於微渺,不適用上文所演成之理論而已。

凍化作用之唯一稱意之解法,為以前所擬述者;凍化作用乃水化粒之團併,而此等粒子間之毛細空間中,含其餘之水份者也。團併作用之發生,於氧化鋁凍時,僅由於電解質浮落而為不可逆的,至若溫度凍化之進程,則為可逆的。於此種可逆性上,所應述及者,開始凍化之溫度,與「融解」溫度,永非完全相同者。例如,4% 動物膠凍,約於 28° 堅化,而所得之凍,則約於 31° 融解。在石花粉凍,此種溫度差,更為遼遠;凍化約於 40° 發生,而融解點約為 85° 。

關於浮落力學,有 Bungenberg de Jong 氏 (7) 所提議之巧妙而實用的假設,可以此假說解釋之事實殊衆(參看 §7.04)。de Jong 氏假設水膜非非常均勻地分配於粒子之表面,而係局部地集於數處。第 1605 圖將此種情況,以長棒狀粒子表出之,非因有多於任何一種形狀,但僅以更明顯的表出此假設所基之觀念耳。粒子本身愛水之部,以陰影線表之,顯

水之部，以黑點表之，而水衣則僅以邊界線表出，不復加以任何線劃。以電解質凍化構成於粒子惡水點上電荷之消除，乃成第 1605 圖所繪之一種浮落；圖意(1)粒子仍舊水化，(2)粒間液為粒子所聯合包圍。

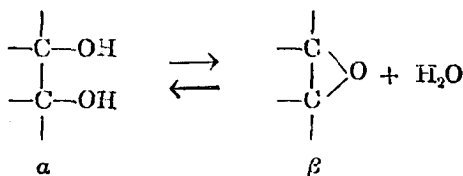


第 1605 圖

抑復可作另一假設，即粒子之僅為水化所維護者，一遇「水化中心」(centers of hydration, or hydration nuclei) 除去，立即水化。茲以人造絲工業中之硫化纖維為例；木質纖維本身之水化度過低，不能於水中或鹼液中形成穩定凍

(註) 惟介入黃生根(xanthogen radicals)於纖維內，則生黃生鈉團(sodium xanthogenate groups)，而為其水化中心，結果，成強鹼性，極稠滯之硫化纖維凍。同時，黃生根於硫化纖維成熟進程中，逐漸分裂以出，卒而凍化，意示因除去黃生根而成之惡水點又復聯合。此等硫化纖維之異狀，乃 de Jong 氏假設之出發點。

問題懸而未決者，有：溫度凍化中所發生者何事？吾人已知，溫度低降時，水化總量之減少，乃為不可能者。既有團併，則惡水點上之附着可能率，必然增高。吾人趨於假設溫度之改變，涉及惡水點數目上之相當改變，而無影響於水化現象之整個。可能的，粒子內某處有可逆反應發生，例如：



之類，其情形如是，致令 a 狀之醇團類，比 β 狀之醚團較為愛水。溫度降低時，粒子邊週上的分子，經受 $a-\beta$ 之變化，遂獲水化度減少之處所，故漫佈水膜變少，或日成一實實水衣。諸分子於此等特殊部位上，乃至連合(局部之積併或凝結，)以成如第 1605 圖之凍類。溫度提高，乃恢復以前之分子情況，而復成凍，凍化溫度，及成凍溫度之不一致(參看上文數段)，

(註) 木纖維僅能於高度水化之溶液中，方能易於劈推，即溶液含羧基液序極端之游子者，如 NaI 與 LiCNS 等溶液之類。(s)

畢竟無足驚奇，蓋即使恢復原始分子之結構，亦未必得與前相同之散佈情況也。欲其散佈如前，或需更大之熱能。

分子結構之改變，自然可以產生變旋現象，但亦非絕對必然的。動物膠凍類於凍化溫度將達到時之變旋（參看 § 14.05），必有分子內變，為其凍化作用之先導。有待於解決者，究有無其他物理化學之方法，足使吾人表證他種凍類中，具分子內變？

Bachmann 氏提出另一甚關重要之事實，此乃關於凍類稀釋至不能堅化以成凍者。例如， $\frac{1}{4}\%$ 動物膠凍，於室溫時，不凍化。超度顯微鏡中，Bachmann 氏發見斯凍亦經上文所述之始初三階段。但幻變終止於小片浮於其週圍之水媒時。此事完全符合上文。所剩之水，其容積如是之大，致妨礙粒子之完全附着，而將此水存置於毛細空間內，為必不可能之事。因此，吾人所宜切記者，凍化諸現象之發生，不須有肉眼可見之凍的形成。此點已於 § 12.02 提示其重要矣。

§ 16.02 觸變作用 (thixotropy)

近年來，有一種由凍成凍之驚異改變，曾為 Freundlich 氏⁽⁹⁾及其門徒所研究者；氏首及電解質凍化，隨亦顧及溫度凍化。加電解質於 Fe_2O_3 之濃凍中，該凍凍化；將凍振盪，水化作用發生，但再任其靜止片時，則前成之凍，又復凍化。多數其他凍類，如 Al_2O_3 凍，凍化後，呈同樣之現象；是即經觸動而將情狀改變。故此種手續，名為觸變 (thixotropy，源出於希臘文之 thixis = 觸，及 tropein = 改變)。動物膠凍類，亦呈同樣現象，但較 Fe_2O_3 凍者，為難於觀察耳。

已知粒子聯結於其具足量附着可能率處，可以成凍，而其表面他部上之穩定情況，仍依然無恙。顯然，機械力可騷擾此種鬆疏之接觸，但片刻之停息，即可恢復正常之凝結。

此等觸變現象之特異表現，可以下述 Freundlich 及 Abramson 兩氏⁽¹⁰⁾之研究，妥為解釋。於研究顯微鏡度內之粒子（鋅、石英、血球）在動物膠凍中，凍化前後之電滲作用時，氏等殊足驚奇地發現液性凍與固性凍之電滲速率，實際可謂相等。粒子之電滲移動，似使凍之結構作觸變的鬆解，而粒子得謂移經窄狹之凍溝，通過後，此溝即行關閉。

§ 16.03 凍之分類

前(§ 16.01)演得關於凍類結構的觀念，應用頗廣，雖各凍之性質，有巨大之差異，仍不失其地位也。為實用起見，將其分為兩類，乃屬稱意之事：(a)彈性(或膨脹性)類，(b)非彈性(或非膨脹性)類。膨脹現象，將於§ 16.06 論及之。例如，懸動物膠凍於水，即提取水分，而其體積，則作頗可察見之增大。將此漲大之動物膠移出，其所吸合之水，立即排出，而致萎縮。此種隨水分之增減而生之體積變，非一切凍之共同性質。例如，矽酸凍，於某種情況下，提取水分，及提出水分時，並不變其體積。依不膨脹凍，較簡單於膨脹性的。為求對於凍類結構之透視起見，首將論較簡單之事例，故先及於典範的例子之石英凍。

§ 16.04 石英凍

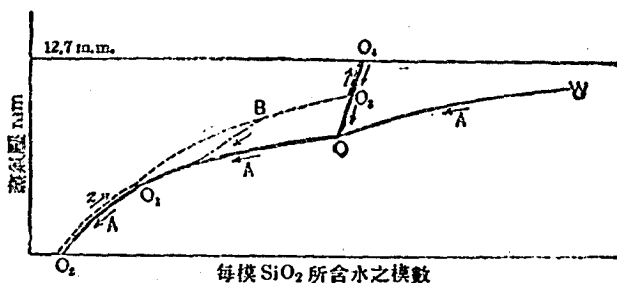
矽酸凍之為研究對象，已有年矣，良以其於水化及去水時，生光學的，及引力的奇異改變故也。J. M. van Bemmelen 氏⁽¹¹⁾曾於此凍上，作精博之研究，而近年來，Zsigmondy 氏實驗所中之探討，使吾人對 van Bemmelen 氏所得，更為了解。

任令矽酸凍凝結，則成凍塊，其所含水分子數，多倍於矽酸分子者。以與硫酸分置於同一乾燥器內，則發見水與矽酸之比漸減。第 1602 表略示去水進程中該凍外觀之改變。

第 1602 表

每模 SiO_2 中水之模數	水 凍 之 性 質
40—30	堅 韌 可 切
20	尚 頗 堅 實
12	可 以 粉 粹
8	略 具 彈 性
6	幾 全 乾 枯

水量更減(即降至 6 分子以下)時觀察所得，更為有趣。van Bemmelen 氏研究結果，可剖示如第 1606 圖，圖中縱位標表與凍平衡之蒸氣



第 1000 圖

壓，橫位標為水分子與石英分子之比；溫度為 15° 。 15° 時，蒸氣壓為 12.7 mm ，有如圖中橫線所示。富有水量之凍，與氣壓略小於最高的 12.7 mm 之蒸氣平衡。水分漸減，則蒸氣壓漸降，沿曲線 WO 以行。於 O 點上，稱為第一轉移點，另一奇異之現象發生。以前，水分之除去，體積作些微之減小，然到達第一轉移點，以體積不復改變；此其一。其次，去水作用繼續至越過 O 點後，蒸氣壓之減低率，較少於前者甚多，終而該凍漸變為不透明；然前此乃透明者也。此項雲狀作用 (clouding) 續增，直至酷似白粉為止。此後混濁狀反而漸減。以至達於 O_1 (所謂第二轉移點) 時，該凍又復清晰。設將該凍逐次置於濃度遞增之硫酸上，繼續去水，則依沿曲線 O_1O_2 而變化。於 O_2 點上，仍復保有少量水分，不能於較低溫度中除卻，但可灼熱去之。設去水後，又復繼續水化，法將已去水之凍，相繼置於濃度漸減之硫酸的乾燥器中，則首先復沿曲線 O_2O_1 以變；故知此曲線所表之反應，為可逆的。但自 O_1 以後，蒸氣壓遵循另一曲線，即 O_1O_3 ，是乃完全居於曲線 O_1O 之上者也。自 O 而後，水分仍斷續增進，蒸氣壓乃急增，直達最高處 O_1 為止。設再行去水作用，遂依 $O_1O_3O_4$ 而行，其返程則為 $O_4O_3O_1$ 。但使再次水化進程中斷於 B ；而又隨之以去水作用者，遂得途徑 BA 。

此曲線概示石英凍蒸氣壓過程的奇異循環。去水作用，沿循一組之曲線，復水作用，循另一曲線，而可逆者，僅在短小之 O_1O_3 之間。

曾將上述諸現象解釋並因而將吾人對於凍類知識大為擴充者，Zsigmondy 氏及其門徒之功也。氏等於改良之儀器中 (13)，復行 van Bemmelen 氏實驗，將其工作成績之大部分證實，且將諸事實解釋如次。

前於 § 16.01 論及之 Backmann 氏研究，指出凍中含極微子及超微子兩種成份。網狀組織中，僅有超度顯微鏡度內之毛細者，可以完全透明，蓋其不繼續之處，小於光波之長度也。其所能顯現者，僅丁鐸爾效應，是乃凍類之實情也。凍類為非繼續性而又為完全清澈的，此事實經已證明 van Bemmelen 氏（及以前之 Büeschli 氏）以為凍類具顯微鏡度內之蜂房狀結構的假設。

茲先觀察於第一轉移點上所發生者何事。於到達此點之前，毛管中為水所滿藏；但於 O 點上，去水作用，不復涉及體積減小之時，再進一步之去水作用必然產生毛管載物之排除。此等毛管，乃被高度毛管壓力之水所滿盛。在顯微鏡觀察下，由水之排除而出現之空虛，非由於凍之外部，而成自其內部；水分不斷地吸經毛管，達於外部，空虛或空氣泡，遂形成於內部，如第 1607 圖所剖示。所以證明其不透光性乃源出於空氣泡者，為將凍侵入水中時，吾人確見空氣逸出。繼續去水，則毛管之空虛漸增，以致於第二轉移點時，毛管中除其壁上所吸撮之濕氣外，盡為空氣所滿盛。於是，吾人復得僅具超顯微鏡內之不連續部分。所得之凍，又復完全清澈。於 O 點及 O_1 點上，兩種情況之差異，在前者之毛管，為水所滿盛，而後者之毛管，則為空氣所填充耳。



第 1607 圖

去水作用越過 O_1 點後，遂將壁上所吸撮之水除去。此乃可逆程序，供給曲線 O_1O_2 以等溫吸撮曲線之特徵者也。

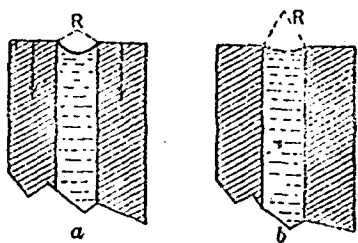
茲論及復水之過程。自 O_2 開始，循等溫吸撮作可逆之移進。越 O_2 後，諸毛管漸為水所盛。懸而待決者，何以此時之蒸氣壓，較大於以前（去水過程中）的？實則，此外仍有另一問題待答：何以盛水凍之蒸氣壓，不等於而反低於純水者？此兩問題，已為 Zsigmondy 氏依一貫之理論所解決。

讀者當復憶及前（§ 2.01）曾述及小點滴具有之蒸氣壓，較大於大滴的。大抵曲面之蒸氣壓與平面者之差異，有如下式：

$$\Delta p = \frac{d_p}{d_l - d_p} \cdot \sigma \cdot \frac{2}{R},$$

式中 Δp 爲曲面的及平面的蒸氣壓之差， d_l 及 d_p 爲液體的及蒸氣的密度， σ 爲表面張力， R 爲表面半徑。 R 爲正數時，蒸氣壓增大，在點滴時，其一例也；若 R 爲負數，遂有蒸氣壓之降低。此事發生於液體在毛管內之時，如第 1608 圖所示。

前已知凍類具超顯微銳度內的毛管之海綿似的結構。在周邊上，每個毛管中，對水面之凹部，朝向蒸氣界。足以解釋凍中此項凹對水面者，爲第 1606 圖所示之實驗中，每當諸毛管滿盛液體而與其蒸氣接觸時，其蒸氣壓低於 12.7mm。



第 1608 圖

於 O 點上所達到之情況，爲該凍已成其截然的形態。自 W 至 O 之間，該凍猶在壓力之下；毛管力使管內之水，具外向之牽引（參看第 1608 圖），並施反向之等壓於壁上；故凍之收縮，由 W 進至 O ，迄 O 點時，該凍遂入於其終結形態。諸毛管於是滿盛，而其蒸氣壓具如上述方程式所示之值。初時，此種壓力，頗能持久，其理由爲前文所以論及；即周邊上諸毛管仍屬滿載，而空虛惟形成於凍之內部。是以解釋曲線在 O 點以左部分之微度傾斜。

復水化時之較高蒸氣壓所由來之事實，乃係於此項過程時，每個毛管中對面之曲度，較小於前此去水過程中者。吾人深知液體用以附着於乾壁上之彎面，其曲度較小於用以附着於事前濕潤者。此項事情，剖示如第 1608 圖。具曲度半徑較大之彎面，將 R 值提高，故產生之蒸氣壓降低度較少；換言之，其蒸氣壓較高於前者。 O 點既達後，諸毛管完全滿盛，而更多水之參入，引起包圍整個凍之水膜的形成。立得嚴正平坦水面之蒸氣壓（ O 點）。

由蒸氣壓之低降度，Zsigmondy 氏及其門徒計得 R 值。設諸關係有如第 1608 圖所示者，則計算結果，立得諸毛管之直徑，即等於 $-R$ 。所得百英凍之毛管直徑，約爲 $5m\mu$ 。

由觀察得之蒸氣壓，Anderson 氏 (15) 計得用水以外之液體時之孔

穴直徑。其結果如次：

2R 於水.....5.20 $m\mu$.

2R 於酒精.....5.08 $m\mu$.

2R 於苯.....5.58 $m\mu$.

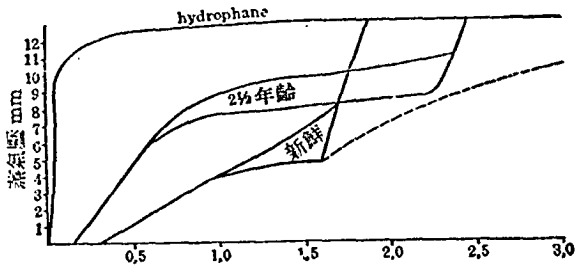
此種優異之符合度，為 Zsigmondy 氏理論強有力之佐證。(16)

既知石英凍中，毛管之直徑，約為 $5m\mu$ ，吾人可依下式，計算毛管昇高度：

$$h = \frac{2}{d_r R}$$

於水，此項毛管昇高度，達於數千米，(kilo meter) 是證實吾人之假設，以為水被吸入毛管孔時所用之力，異常鉅大。

第 1606 圖中，諸得自陳舊石英凍之變化，曾用作饒趣之實驗題。



第 1609 圖

第 1609 圖指出此種變化之大意。hydrophane 乃存於大自然的石英之一。其毛管頗似逐漸消失，故最陳舊凍之曲線途徑，幾完全符合於水平面之恆壓線。所以解釋之者，無疑地，乃係膠體結構之不穩性。由 X-射線影像之研究，得知新製之石英凍，幾非晶體，但時日增進，則漸有規則的指向之演發，是顯然由於 SiO_2 分子遞次編排，以成晶格；故毛管及因而同生之諸現象，皆為消失。

當今之時，石英凍為吸撮媒，有重大之任務 (Patrick 氏)。由以前之討論，顯見煤化之石英凍，有巨大表面之擴展，是乃吸撮媒之首要條件。最近以煤化石英凍作除色劑，其應用甚廣。

§ 16.05 動物膠凍

動物膠凍之異於石英凍，有如前節所述者，在其缺乏相當於第 1606 圖中 O 點之終結情況。此乃由於水分遞次除去時，動物膠凍諸壁不斷收縮所致。石英凍於 O 點時，有剛性壁，而動物膠凍則具可韌壁。此種可韌性，很近然的，係因水不僅在毛管內部，抑亦在此孔壁之內所致。故必須辨別壁中之水（第 1605 圖）及吸含水之滿盈於孔內者。由蒸氣壓降低度，計算動物膠凍之毛管直徑時，所得非常數，而係繼續減少之數值。且隨凍內所散佈之液體種類之不同而異。雖然，動物膠凍的及石英凍的蒸氣壓之實驗，間有相當聯繫；惟在前者時，因其毛管壁之可韌性而複雜化。（17）

動物凍壁之不斷變形，密切關係於多種普通凍類在吸含液時有體積增大之事實。此現象曰『膨脹』（Swelling）。

§ 16.06 膨 脹

置乾動物膠於密閉空間中，而以一液體如水者覆蓋之，或可發生水分被強度的吸取。有歷史光榮的樹幹剖裂法之一為置乾豌豆於樹縫中，淋之以水。膨脹中之豌豆，遂以巨力將木材分裂。

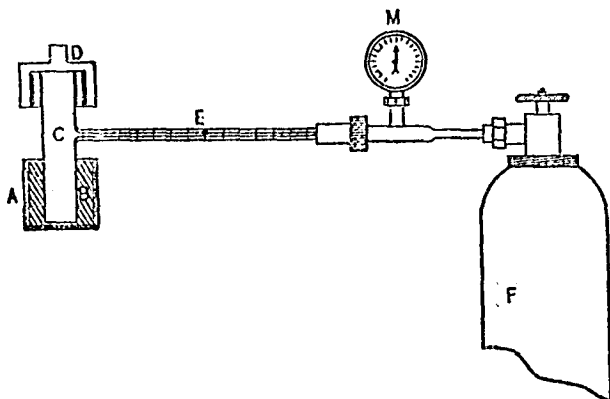
此項漲澎手續，立可察見之特點有二：體積及壓力之增大是。

關於第一點，吾人應將上文敘述加以修改。體積增大之者，通常以為一切參預成分於膨脹前後總體積之差。溶氯化銨於水而生體積變，非指溶液的與水的體積之差，乃係溶液的體積及水鹽兩物各自的體積和之差；故動類膠凍浸於水中，其體積之增大，不能解釋膨脹過程發生連帶的體積增大。所應比較者，膨脹後之凍及乾凍加水。此項比較，引起推論，以為膨脹之特點，在於體積縮小。此事本身，頗屬明顯，無論如何，不問膨脹作用之本性如何，不可磨滅之事實，為水被逼入毛細空間內，且有如前於 § 2.01 中段見及者，面積增大，演成被散佈相之壓縮。

關於壓力對於膨脹之影響，應作清楚之區別者：設凍與液同時被壓，則壓力增大時，依 van't Hoff-le Chatelier 定理，將利於涉及體積減小的過程；故劃一的壓力，使膨脹增進。然大體上，吾人所研究者，有異於此；測量膨脹凍之壓力時，務須維持水的動性。於是，吾人所處理者，為不劃一的壓力；且也，該凍膨脹時，既有體積之增大，則此項單方之壓力，將阻礙

膨脹進程。

後者實乃一種平衡過程，(18)意謂施以不均壓力於膨脹中之凍上，可預防更大之膨脹。設所施之壓力，較低於指定情況下之膨脹壓，則膨脹繼續進行，迄兩項壓力相等為止。反之，設所施壓力超過膨脹壓，水分由該凍排出，亦直至兩項壓力又復相等為止。



第 1610 圖

由是而顯似者，微量吸含水相當於巨大膨脹壓，反言之，低膨脹壓之下，可吸收大量之水。Posnjak 氏(18)曾以第 1610 圖所繪之儀器，將此種關係研究。

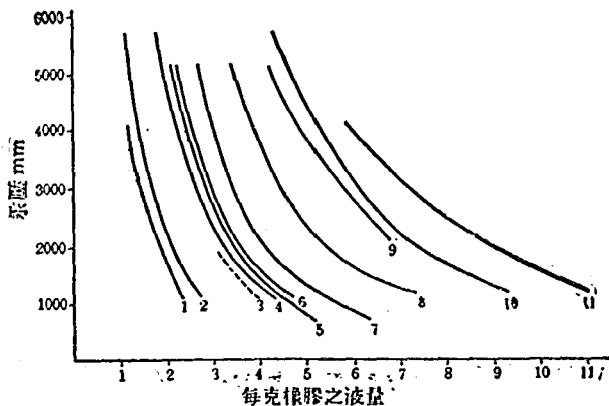
多孔缸 A 以聯物 B 接銜於玻璃管 C。管為帽蓋 D 所閉，並連於刻度毛管 E，以筒 F 中之被壓空氣通過 E，以施壓於 B 系上。氣體壓力可於壓力計 M 上察知。

Posnjak 氏最初探究粗製 para 橡膠在各種有機液中膨脹。為達此目的起見，氏以橡膠小圓薄片由管 C 介入，由是降落於多孔底上。以汞傾入管內，直至該管完全滿盛而致毛管一部亦有為止。次置此多孔缸於載有機液之燒杯中。加入多孔缸之液體所生成之橡膠圓片的膨脹度，可觀察毛管 E 中汞之移位而得。且所需以防止汞之移動的壓力，易於測定，由此，相當於各程度之膨脹壓，可以測量。

Posnjak 氏之成績，以第 1611 圖表解之。橫坐標為橡膠所提取之有機液量，其單位為提取液之克數與橡膠克數之比。縱坐標表相當之膨脹壓

(汞柱毛米數)。

試將圖中任一曲線小心檢視，確定 Posnjak 氏所敘述被吸收液量與膨脹壓之關係。例如，在二氯乙烷，當橡膠所含之吸收液量為一倍半於其本身重量時，其壓力達七大氣壓以上。Posnjak 氏於其實驗中，未能推及於更高壓力者，蓋所用之多孔缸不能抵受也。然該曲線大致趨勢，顯示開始時，對所吸液量而言，其壓力巨大異常。



第 1611 圖

於檢視第 1611 圖時，發見另一驚奇事情，即此等曲線，漸趨於平行。故膨脹過程中，諸有機液並無若何特殊性質。Freundlich 氏指出下列方程式為合用：

$$P = P_1 c^k$$

$$\log P = \log P_1 + k \log C$$

式中 P 為膨脹壓， c 為已膨脹中之橡膠濃度， P_1 為 $c=1$ 時之 P 值，而 k 為一常數。以其對數繪成之曲線，皆為互相平行之直線，蓋指數 k 之值，皆同故也。各種凍類之 k 值，似無大差異。橡膠於數種有機液中， k 值之變易，乃在 2.5~3.3 之限度內，而 Posnjak 氏發見在「動物膠+水」系中， k 值為 3.1。

膨脹過程之本性，尚未確定。(20) 雖然，前數節所提出諸事實，暗示膨脹之主要成因，為凍內毛管之吸取(參看 § 16.04 中段)。此種牽引力，吾人所已見及者，有可達千米高度之水壓。在彈性凍類，如動物膠此項內向

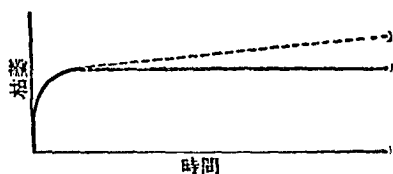
吸吸，產生毛管壁之旁壓。諸壁屈服，並同時提取液體。孔穴愈狹，及毛管壓愈高時，則膨脹亦愈顯著。

Katz 氏⁽²¹⁾ 曾將膨脹中的線條之基本立方單位，作 X- 射線照像之研究。由氏探討所得，以為該單位仍舊不變，惟其構成分，則互相移離。此乃適與上述解釋符合者也。

膨脹過程在均壓下之研究，較常見於在不均壓下，如 Pöc njak 氏所施用者。

有等凍類，具有膨脹達於某限度——所謂最高膨脹度——之性質；而他種凍類，則繼續膨脹，直至整個組系完全水化而後止，如阿拉伯膠是矣。此項膨脹之最高度，似為該凍性格所能畸變之極端限度；而此限度，當視溫度為轉移。動物膠凍似呈此種趨向；但 Ariz 氏⁽²²⁾ 所作慎重之探討，示知動物膠之膨脹，為時間之函數，不能有平橫部之曲線出現，但可依隨虛線之部，如第 1612 圖所示。故似有多少傾向於最高膨脹度之趨勢，但另一手續，允令膨脹作用繼續緩進。

吾人所應計議者，(1) 水於迫進粒間空間時之毛管壓，及 (2) 凍之結構的彈性限度，猶其是惡水部分結構



第 1612 圖

的——參看第 1612 圖。設該項限度微小，膨脹之結果，使生水化亞拉伯膠；其值較大者，遂至於平衡（膨脹最高度）；至若彈性限度值巨大（然終於漸減）者，所得乃為動物膠凍特異的膨脹（第 1612 圖）。

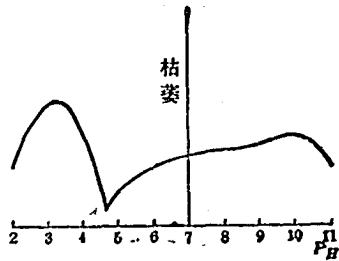
關於膨脹作用之探討，其研究法大都將物料——如動物膠者，浸各種液體中，而於指定時間內，測定其重量之增大。曾作此種實驗者，有 Hofmeister 氏，⁽²³⁾ Wo. Ostwald 氏⁽²⁴⁾ 等輩。

關於電解質水溶液之影響，曾有甚廣博之研究。近年以來，Loeb 氏⁽²⁵⁾ 曾作數次關於氫游子濃度對動物膠膨脹的影響之慎重試驗。

於處理此等研究中，必須辨別兩種解題法。此輩研究加酸後之影響，有將膠片（是乃膠凍 + 純水者）。懸於各不同濃度溶液中；而有等則先將酸加入凍中，然後令其於水中或酸液中膨脹。

Loeb 氏應用後法，所得之成績，如第 1613 圖所示。由圖以示膨脹最低度發生於等電點上。——參看 § 14.02 後半。氫游子由是或增或減，皆利

於膨脹。依 Wilson 氏之理想，Loeb 氏曾試據 Donnan 氏平衡說將該項現象解釋法將凍之內容，比擬滲透器內之液體，而膨脹時所在之液體，則比諸器外液。以是，氏可獲得其學說及實驗成績間之半量數的符合。



第 1013 圖

Hofmeister 與 Ostwald 兩氏，依前法認識中性鹽對於膨脹作用，施以比較複雜之影響。大體上，鹽類對膨脹度影響之次序，可如陽游子及陰游子所成之變液序所示者，即如 CNS 游子，能巨量增進膨脹作用，而 SO_4 游子，則巨量削減之。因此變液序亦稱 Hofmeister 氏序。Loeb 氏以為此現象之整個，乃鹽類對氫游子濃度所施影響之結果。作者並不否認此項效應，惟欲提醒，注意此種游子序於此處及他處之特殊個別的影響耳（參看 § 13.03 與 17.01）。作者以為，氫游子濃度之改變，不能解釋此現象。

§ 16.07 枯萎

膨脹之對照現象，通稱曰枯萎 (syneresis)。即水分由凍中分出之謂。例如，任令動物膠凍凍化時，遂得固塊之凍；靜置之，則收縮而將液體排出。凍之收縮遞增，水液量亦隨而繼續增大。此現象亦可於動物膠之膨脹片上察見，蓋片表面有小點滴出現也。有等電解質凍化作用中，枯萎現象，頗為驚奇。加電解質於 CeO_2 凍，所得為一塊將容皿完全滿盛之凍。此凍不久立即收縮，經數日後，僅一小凍片遺留於其四周液體中。同樣事情，可發生於凍化之含硫纖維樣品中。

後一例所發生者，概屬如是：凍化作用，如前文所解釋 (§ 16.01)，乃強度水化粒以附着體的凍塊形態而成之浮落也。然此項浮落，未必完盡，而此種凝結，或僅為遞變串聯中之一節段。Freundlich 及 Schucht 兩氏，(27) 又 Haase 氏，(28) 皆曾指出浮落粉類中，粒子量不斷增大。同樣事情，似亦發生於 CeO_2 凍中。由凍之孔穴如是被排出之水，曰「枯萎水」。粒子體量似此的增進，可發生於石花粉凍。於此，亦有將孔內水向外排除之事發生，於是產生枯萎現象。第 1605 圖—§ 16.01 後半，明白表出此事；設於同一粒子上，有數個惡水點（是乃最近理的，但為簡單起見，每粒上僅有

兩點。) 則此等水點漸趨於附着, 若然, 必有凍之收縮, 及孔內水之排除。

§ 16.08 凍類之光學性質

於前數節曾提及凍類光學性質之關於透明度及丁鐸爾效應者。但尚有一種性質, 曾經多數研究, 因而值得另行討論者; 是即在某數等情況下, 所發生之雙折光(double refraction)。

前已揭示 V_2O_5 凍, 呈雙折光現象(參看 § 8.06)。但當諸粒子之位置, 不規則之排列時, 不能察見。粒子若作平行指向, 即生雙折光。故此現象, 應歸究於成分之粒子的「各自雙折光性」(individual double refraction)。

將玻片折向一方, 則變為雙折光的。纖維狀禁土亦然, 雖此物本身所由構成者, 非係雙折光粒子, 而係由「非球狀」成分分解而成者。此等成分, 作同方向之指向時, 即生雙折光。Ambromn 氏⁽²⁹⁾發見此項雙折光, 有賴於粒子的與周圍介質的折光率之差。故此種所謂「小棒之雙折光」, 可以消除, 其法為選用一種介劑具有與粒子同一折光指數者。

於檢驗凍類之雙折光時, 得知動物膠凍的, 或膠腭凍的單方向之變形, 產生雙折光現象。上述兩典型折光現象之任一種, 俱可想像。事屬可能者, 彎曲作用(bending)產生力線(lines of force), 而棒狀粒子乃隨此等線向以作指向, 有如 V_2O_5 凍中之粒子焉。第二種可能, 為凍中原已存有之粒子, 自有其雙折性。

在此方面, Amironn 氏⁽³⁰⁾曾作驚人研究。正立方塊形之櫻桃膠受壓時, 似變作雙折光, 但若壓力繼續不變, 則此項雙折光度與時俱變。此事指出粒子緩慢適應(adaptation); 而可推論者, 兩種現象同時發生; 即粒子各自的雙折光性, 及棒狀粒子致成之雙折光。壓力除去後, 此兩項雙折光, 先後恢復。

Wächtler 氏⁽³¹⁾濶博之研究, 啓示此兩種雙折光, 皆於膠腭凍類負有任務。此事經已證明, 法將凍類侵入具折光漸增之液體中。

且也, X-射線照像之研究,⁽³²⁾ 經已指出者, 許多凍類, 具晶體之結構關於粒子各自的雙折光之揣度, 根據頗佳。

例如, 經已發見者, 橡膠所生之 X-射線光譜影片, 僅顯示所謂無定

形圖。橡膠凍之伸引，遂產生線條及點子之特徵圖譜，有如指向的晶體所得者。(33) 動物膠凍類，同樣的，呈此現象。(34) 澎漲凍類所生的及為張力而指向之凍類所生的干涉光譜圖，似有聯繫。

參 考 文 獻

- (1) J. A. Genn, Koll. Beih 8, 64 (1916).
- (2) H. R. Kruyt and Miss. J. E. M. van der Made, Rec. Trav. Chim. 42, 377 (1923).
- (3) H. R. Kruyt and J. Postma, 同上 44, 765 (1925).
- (4) A. Ferrau and Wo. Pauli, Koll. Z. 20, 20 (1917); H. R. Kruyt and Miss J. E. M. van der Made, Rec. Trav. Chim. 42, 277 (1923).
- (5) W. Bachmann, Z. anorg. Chem. 73, 125 (1912).
- (6) H. G. Bungenberg de Jong, Diss. Utrecht (1921).
- (7) H. G. Bungenberg de Jong, Z. physik Chem. 130, 205 (1927).
- (8) P. P. van Weimarn, Koll. Z. 11, 41 (1912).
- (9) 優異而完全之參考文獻，由 Freundlich 氏彙集，集於 Koll. Z. 46, 289 (1928).
- (10) H. Freundlich and H. A. Abramson, Z. physik. Chem. 128, 25 (1927); 133, 51 (1928).
- (11) 其摘要見於 J. M. van Lemmelen 氏 “Die Absorption” (Dresden, 1910). 石英凍於 p. 153 及其他諸頁中討論之。同時又參看 Z. anorg Chem. 13, 234 (1896).
- (12) Z. anorg. Chem. 71, 356 (1911).
- (13) J. S. Anderson, Z. physik. Chem. 88, 191 (1914).
- (14) 採自 R. Zsigmondy 氏 “Kolloidchemie” 3d. ed. p. 220.
- (15) Z. physik. Chem. 88, 191 (1914).
- (16) 現所舉之資料，乃關於較長之毛細管者；此種結果，並非 Anderson 氏所得，而為 Zsigmondy 氏用更準確之方法計算以得者（參看 Zsigmondy 氏 “Kolloidchemie” 3d. ed. p. 225）。
- (17) W. Bachmann, Z. anorg. Chem. 100, 1 (1917).
- (18) 關於更普遍之討論，參閱 H. W. Bakhuis Roozbeem 氏 “Die heterogenen Gleichgewichte I” p. 213, et seq. (Brunswick, 1901); 或 J. Johnston and L. H. Adams, Z. anorg. Chem. 80, 281 (1913).
- (19) G. Posnjak, Koll. Beih, 3, 417 (1912).
- (20) 關於澎漲各種理論之提要，參閱 F. E. Bartell and L. B. Sims, J. Am. Chem. Soc. 44, 289 (1922).
- (21) J. R. Katz, Ergebniss, exakt. Naturw. 3, 316 (1924).
- (22) L. Arisz, Koll. Beih. 7, 1 (1915), 尤其是 p. 52.
- (23) F. Hofmeister, Arch. Pathol. Pharmacol, 28, 210 (1891).
- (24) Wo, Ostwald, I flüg, Archiv. 108, 503 (1905); 111, 581 (1906).

- (25) J. Loeb, *Proteins and the Theory of Colloids*, p. 16 (New York, 1922).
- (26) H. R. Kruyt and Mis; J. E. M. van der Made, *Rec. Trav. Chim.*, 42, 277 (1923).
- (27) H. Freundlich and H. Schucht, *Z. physik. Chem.* 85, 660 (1913).
- (28) H. Freundlich and E. Haase, *Z. physik. Chem.* 89, 417 (1915).
- (29) A. Ambronn, *Koll. Z.* 6, 222 (1910); 詳見於 W. Kraus, *Koll. Beih.* 21, 282 (1920).
- (30) H. Ambronn, *Ber. deutsch. botan. Ges.* 7, 103. (1.89).
- (31) M. Wähntler, *Koll. Beih.* 20, 157 (1925); 又 A. Frey, 同上, p. 209, and H. Neubert 同上 p. 244.
- (32) 關於 R. O. Herzog 及其同伴之觀察; 例如參閱 *Naturwissenschaften* 9, 320 (1921); *Koll. Z.* 37, 355 (1925). J. R. Kutz *Ergebniss exakt. Naturw.* 3, 316 (1924).
- (33) J. R. Kutz, *Koll. Z.* 36, 300 (1925).
- (34) J. R. Kutz and O. Gerngross, *Koll. Z.* 39, 180 (1926).
- (35) 參看 J. R. Kutz 氏著述, 載於 K. Hess 氏 “*Die Chemie der Zellulose*” (Leipzig, 1928).

第 四 編

特 種 問 題

第十七章 特種凍類

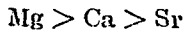
§ 17.01 介乎鈔組與模組之間者

吾人曾將愛液凍類與惡液凍類作顯明之劃分。顯然，實際上，常遇見不全屬於此兩型之任一類者。雖然，吾人應先作理論的區別，然後將較複雜之實際事情與極端者相比較。

前假設以電荷決定鈔之穩度，而電荷及水化同為模類穩定之決定因素。若然，鈔凍之浮落，將完全取決於異性荷游子之化合價；而無關乎該游子在變液序之位置。此種位置，僅對模凍為有影響。第 402 表 (§ 4.01) 載有典型的 As_2S_3 ，凍之浮落值，若將其小心檢閱；則見各種電解質之浮落限度值，當然，依賴其陰向游子之電荷，然亦有微量變液效應之無可誤認的證據存在。實則，同一化合價之陽向游子中，其浮落值大小之次序，經已發見，為：



又



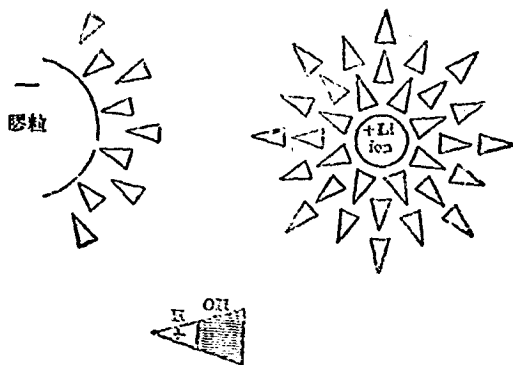
此項變液效應，於第 402 表中，顯不甚顯著，但在數種其他凍類上，則甚為敏感。下表載 Mo_2S_5 及 V_2O_5 (1) 等凍類之開始浮落值；即能產生最初度混濁之電解質濃度。陰向游子類之化合價效應，雖屬仍可看出（兩種凍皆帶陰荷），然變液序所予的影響之奇大，則頗顯明。若憶及此等凍類生成凍狀之沉澱，與乎 V_2O_5 凍易於酸化成凍而類似 Al_2O_3 者，則吾人必趨於將此性狀與該類粒子可能的水化性相連貫，由是成立一介乎鈔組與模組間之情事。有利於此種討論之理由，可於最近之研究中發見，此項研究，示知加酒精於凍中，則強烈地妨礙變液序對浮落值之影響。(2) 故水化性之除去，足以減小變液序的效應。

然作者未信此為本題之完全答案。設所涉及者，僅係去水現象，則吾人將意料強度水化的鈣游子之為浮落劑，必較優於弱水化性之鉀游子者；然事實適得其反。前於 § 13.03 曾將變液效應歸究於兩種因素；游子水化

第 1701 表 開始浮落值

電 解 質	Mo ₂ O ₃ 速	V ₂ O ₅ 速
$\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄	500	—
LiCl	—	130
NaCl	60	50
KCl	12	17
RbCl	5	7.7
CsCl	2.6	—
Mg(NO ₃) ₂	1.8	0.55
CaCl ₂	0.77	0.25
SrCl ₂	0.61	0.28
BaCl ₂	0.19	0.23
Co(NO ₃) ₁	0.22	0.013
$\frac{1}{2}$ Al ₂ (SO ₄) ₃	0.14	0.005

及水分子情態之改變。以後研究，及最近所提議之理論，已將變液效應聯繫於第三因素。水分子受游子影響，並形成該游子之所謂『水化』水，大概作極性的指向，如第 1701 圖所解示。水分子以三角表之，氫游子位於頂角，OH 游子列居於底。陰向游子固定水之兩極法，為使水之陰性轉向於游子，而陽性則遠離之。故強度水化之氫游子，成為十分顯著的指向現象。陰荷膠粒亦同樣將其四周之水分子指向，惟其方向，則與前者相反。圖示易於吸撮之游子水化趨向陰性



第 1701 圖

粒子；故其水化度，將為鋰游子所增大，而其浮落時之臨界電位之在 LiCl 者，低於其在 KCl 時。因此，最高浮落值乃在 LiCl 者，其次序當即如次： $Li > Na > K > Rb > Cs$ ；設鹽析效應有可見及之任務，則其次序應與此相反。

所以，變液現象非純直之水化，而係兼將水之兩極指向者也。此足以立即解釋何以在蛋白類時，當其電荷由陽性變為陰性時，變液原序遂爾顛倒。(3) 因之，水化時，水之相同的或不同的位置，決定變液現象之次序。

與氧化物凍類同型之另一例，為硫凍。其浮落值如下表。可見該凍類帶陰荷，然某種變液效應（至少在於單價陰向游子上），為無可忽略者。

第 1702 表 Odén 氏硫凍之浮落值

電 解 質	浮 落 值
LiCl	750
NaCl	190
KCl	85
RbCl	80
CsCl	95*
MgCl ₂	1.5
BaCl ₂	1.5
CoCl ₃	0.06

此值略高，緣故不明。

然硫凍類非盡屬於此型；一方面，存由二氧化硫及硫化氫，或由硫代硫酸鹽及一酸類所製得者，另一方面，有等凍類乃溶硫於酒精中，然後註之於水，以製得。第一種統稱曰 Odén 氏凍類，其性狀如第 1702 表所示。其餘乃由 van Weimarn 氏方法製得（參看 § 10.03），具正常粉凍性。Freundlich 與 Scholz 兩氏(4) 發現 Odén 氏凍類之雙層構成於五磺酸（pentathionic acid 參看 § 6.04）。此酸參預於上述反應者，或屬副產品，或係過渡化合物。此磺酸似係 Odén 氏凍持性之代表，因既含硫，故必與硫粒有密切關係也。此酸之愛水性甚強，故使此凍具強度水化性。後一項性質，已由測量滯度而確定。(5) 且也，Odén 氏凍，富於無定形硫 S_μ，(6)

而依 van Weimarn 氏法製備之凍，所含大都為晶體硫 $S\lambda$ 。依 § 6.04 所論之游子結構表示法，則 Odén 氏凍應寫為 $S\mu H_2O S_2O_8^{--}$ 。

顯然，吾人於此，復得凍之水化，及該變液序對於浮落效應間之關係。且迄今所討論關於凍類之特徵，皆認為其浮落以或多或少可逆性而落生。Odén 氏凍所呈之此種性質，更為甚焉。加電解質於此凍而生浮落，但隨後以水稀釋，即足以將沉澱溶解。Odén 氏曾利用此性質，精製其凍類，並發見浮落限度值為粒子體量之函數，氏因能以分部沉澱法，將其凍類分作含一定體量粒子之各部。

Mo_2O_3 及 V_2O_5 凍，亦屬可逆的，即以離心法分離而得之凝結物，經一二次洗滌後，可復溶解。(1) 此項復新劈推之最易施行者，為作用於凍之具微浮落力的單價游子而稍為過量時所浮落的。設沉澱生成，乃由於過量電解質，或多價陰向游子之急促參入，則及復劈推，惟於受水之長期處理後，方能產生，時或竟無發生。硫凍亦然；於是，電解質作強度浮落者，阻礙該凍之再成。(5)

吾人自然地尋求可逆性及水化性間之關係。後者，為吾人所已知，乃一種穩定因素，但其本身不足以支持穩度；少量電荷亦屬必要。且也，水化性妨礙原始粒子之毀除，以致沉澱片刻後，舉行凝結物洗滌，即能將已凝結粒子之電荷提高，如是，凍之復成，遂有可能。

整個劈推現象，復暗示電荷非均勻地分佈於粒子表面（參看 § 16.01 後段），至少，在浮落中之電解質加入後為然。事實，可假設浮落中之粒子，惟於等電點上互相附着，而粒子上他處仍帶電荷，並生推拒作用。今將其緊接隣境之電解質除去（即以淨水洗滌之），以增進此等電荷，因而增強推拒力，前之散佈情況，乃得以恢復。通常，此乃可能的。即 As_2S_3 凍的及金凍的浮落於片刻內，亦屬可逆者，可由下述而知：將會受電解質處理之凍，以同一凍（未經處理的）稀釋，以令其濃度低於浮落值者，瞬間，遂有數處局部的濃度，超越浮落值的，此等處所，乃發生凝結。若搖動之，即恢復凍狀。但任令其靜置，則得持久之凝結現象，是為不可逆者。當所用凍類為 V_2O_5 型時，則可逆性持續較久，乃因此等凍類之水化性，可同樣假設局部的在該點上（參看 § 16.01 後部）頗利於恆久穩定。(6a)

陽荷氧化鐵凍，前（§ 4.01）經已論及，亦呈無可誤認之變液現象。第 405 表指出，單價游子浮落作用之次序： $I > NO_3$ 而 $Br > Cl$ 。於此，亦有

一種可逆性，類似前文經已論及，又為多年前 Linder 及 Picton 兩氏⁽⁷⁾所發見者。特濃之氧化鐵凍，呈顯然的可逆性。Freundlich 及 Rosenthal 兩氏，⁽⁸⁾ 察見已凝結之氧化鐵凍因振蕩其所在皿而復入於凍狀；靜置之，該凍又復凍化。此乃 § 16.02 所論的觸變現象之典型舉例也。且吾人所發見者，為此種俘落而具有俘落特徵，得以認作一種可逆俘落。此現象與凍化有密切關係，於本節所提之凍類討論中，迭見其重要矣。

§ 17.02 肥皂類

前節論及膠溶液兼有秒凍的及模凍的性質者，至肥皂溶液，則兼有其溶液的及膠溶液的性狀。日常生活中，以肥皂溶液為具去垢性者。吾人將見如是之性質，於高級脂肪酸之鹼鹽中，甚屬明顯可察。可驚異者，惟脂酸中每分子含超過 12 碳原子者，方能產生與於普通肥皂溶液相關之毛管的⁽⁹⁾ 及電性的⁽¹⁰⁾ 品性之溶液。持以討論之鹽類中，以油酸 (oleic acid) 硬脂酸 (stearic acid) 和軟脂酸 (palmitic acid) 的鈉鹽及鉀鹽，為最常用。

於酒精中，皂類性狀，有如真溶液。⁽¹¹⁾ 其水溶液具特異之作用，致令早代研究者，對此系之構造，僅得混亂之觀念。近代之研究，尤其是 Mc Bain 氏⁽¹²⁾ 過去十年間所作之優異實驗已擴大吾人對此園地內之智識。

設測定沸點之提高，(露點測定法，已被發見為能得最優成績者，) 以研究皂液之結構，可據 van't Hoff 氏公式，以求活性係數 i 之值。肥皂溶液類之 i 值，似低於 1，違視之，或因而推論其無電解性之解離發生，蓋凡有之者，其 i 值必大於 1 也。然此結論，不符皂液極善於導電之事實。

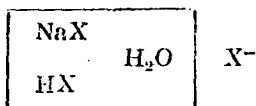
久已習慣，將皂液之此種性質，歸究於水解現象。由水解作用分出之脂酸，或其酸性鹽，滲透上為非活性的，惟水解生成鹼類時，則有沸點提高及導電性。然 Mc Bain 氏研究示知此溶液中，自由之 OH 游子濃度，比較低小。設忽略氫氧游子被吸識之可能，⁽¹³⁾ 則應據此事實，以結論謂水解現象，在皂液中之任務，為無足輕重。依露點的及導電率的測定成績，惟有假設同時並有電解作用及膠態形成，方能諧合。此兩因素之抵消，乃得近於 1 之 i 值。故肥皂之一部，居真溶液中，頗為明顯，溶液愈稀，則皂份在真溶液中的百分率愈高。然膠態成分，究以何種形狀，存在於皂液中？是乃吾人之唯一問題也。

Mc Bain 氏以為膠體存在之形態有二：其一，氏以中性膠體 (neutral

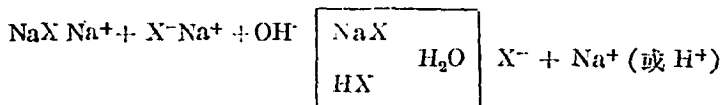
colloid) 名之, 含未解離之皂分子; 其餘, 為皂液所特有者, 即游子性 micells 後者, 假設為液之陽向游子團, 形成多價陽向游子, 而數目相當之陰游子作平衡者也。溶液之滲透性質, 完全繫於真溶液中微量皂及游子性的 micells 之陰游子。其餘成分, 在滲透上, 可謂非活性的。作者以此種二元論為過費。膠態成分, 可完全依前文關於蛋白質之觀念推論之。一膠態皂粒構成於其鹽分子之鹽心, 僅外邊者為游離的而參與電雙層之形成。且也, 此等粒子無疑地, 含由水解而來之少量脂酸。

雙層漫佈外衣對於滲透效應, 有所貢獻, 如 § 15.03 經已指出者。Mc Bain 氏得所一切資料, 皆可據此項簡單觀念立予解釋。Miss Laing 曾量度皂類之輸電率, 是完全符合 Varga 與 Wintgen 兩氏所得者 (詳見 § 6.07)。

皂液類之膠態成分, 可記為:



式中 X 表脂酸根。故皂液中有如下之參預物:



肥皂系另有一奇異點, 固化凍類之性狀是。由 Mc Bain 氏⁽¹⁵⁾ 之研究, 示知吾人於此, 應商議者有二: (1) 堅化以遠凍狀及酪之形成, (2) 凍為透明的, 而酪則不然。同一凍在某情形下堅化成凍, 而在他情形下則固化成酪。例如, 0.6 N 油酸鈉鹽, 於 25°~6° 間後冷之, 生成透明凍; 若將之作長期靜置 (例如, 兩日後) 則變成酪狀塊團。若將該凍急冷至 6° 以下, 立即成酪。可詫異者, 由凍變凍時, 其導電率並無變更, 至若成酪, 則使其導電率為之大增。於超度顯微鏡下, 凍與凍皆為空虛, 而酪則含長針狀及絲狀物。顯然, 凍為構成於有凌亂水化膠粒者, 而酪之粒子, 則作長晶狀排列, 有若歷久之 V₂O₅ 凍。事實, 酪之粒間液, 乃飽和真溶液, 故酪之形成實乃過飽和溶液之結晶。是乃符合溫度降低時, 皂類可溶度減低甚多之事實。

皂類之去垢作用, 前人常以為關乎水解而生之鹼。Chevreul 氏解釋

皂之作用，謂自由鹼影響之下，脂肪之分離；但此項觀念，殊屬不足，並絕不能解釋脂肪質以外各種垢質之清除。近年以來，尤其是 Spring 氏⁽¹⁶⁾工作成績問世以後，吾人之所以解釋潔淨作用者，乃假設在場之污垢，為肥皂之毛管作用所模化，故被除物乃轉入於皂液中。以 § 2.06 末段，§ 6.01 及 § 14.02 諸節所論之邊界說觀之，此項理由，頗堪嘉許。

§ 17.03 模液類

模液之普通涵義，係指由一液體散佈於另一種液體而成者。近年以來，模液引起吾人極端之注意，Clayton 氏⁽¹⁷⁾且曾寫成著名之摘要。模液於工業上，亦極形重要。

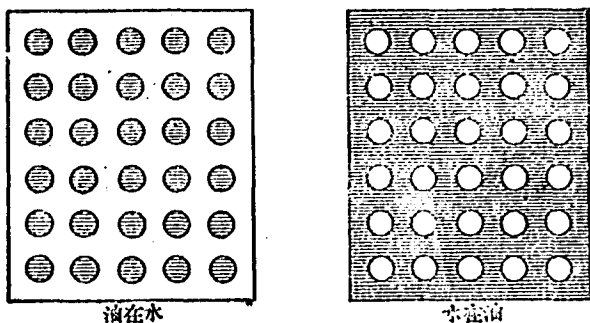
關於油在水中細緻散佈系，吾人經已頗有認識。要言之，除油量稀少時之外，此系為不穩。依 von Smoluchowski 氏(參看 § 7.01)意，以為在此項情事中，油粒積併甚緩。前數章曾見此類模液矣(參看 § 3.05 § 4.01 § 5.04)。讀者或尤憶及者，Donnan 氏，⁽¹⁹⁾ Eillis 氏，⁽²⁰⁾ Powis 氏⁽²¹⁾等曾指出此等永為甚稀之油，在其中的模液的性格，為秒子的，蓋其穩度全為電荷所管制也。故此等組系之機構，頗為吾人所深知。較濃之模液，不能將其成分振搖而得。為製備一種穩定模液起見，須參加一種穩定劑，其理甚顯。此物常被稱為模化劑(emulsifier)。鹼金屬皂類，特宜於此種用途。

然亦有模類而與此完全不同者；除將油(散佈物)散佈於水(散佈媒)外，復可反是而行——以水散佈於油中；此時在場之水，以小點滴而分佈於連續性之油相(oil phase)。此乃廣義的油，指不能與水隨時混和之有機液體也。

認識如何辨別水在油中的與油在水中的兩系，乃甚為重要之事。第 1702 圖釋示此兩系；陰影部表油相。辨別之法甚多，一為加數小粒，可溶於油而不溶於水之染料如 sudan III。油在水系不為所染，因染料不能直達於油也；至若水在油系，則易為所染。

另法如次：置模液一滴於玻片上，使與水點相近。兩滴接觸後，設所處理者，乃油在水中之組系，則有積併發生；反之，水在油中者，則不與水而與油積併。以顯微鏡視之，極易發見其差異也。

第三法為導電率之測定。凡以水為散佈媒者，導電率頗高，因水中有



第 1702 圖

電解質在場故也。以油為散佈媒者，其導電率愈常微小。

早年以為，完全基於散佈物與散佈媒之比較，可決定所得為油在水中的抑水在油中的。設模液中，一切點滴彼此接觸。依球體堆積理論 (theory of piled spherical balls)，設諸球皆同一體量，而為不可壓縮的，則可為諸球所佔有多，最多不過總體積之 74%。Wa. Ostwald 氏⁽²²⁾以為兩系中，應屬何者，可由兩相之比，大於或少於 74% 而決定。然 Pickering 氏⁽²³⁾則以實驗證明此種假設之不能成立，蓋氏曾製得所合之散佈媒，僅值總體積 1% 之模液也。是時之滴點，顯然，為所壓縮，致令散佈媒僅成薄膜於粒子間。其後諸研究，明白，示該散佈媒之量數，僅負次要之任務，而統制模液個性之主因，乃在所加之模化劑。Clowes 及 Bhatnagar 兩氏⁽²⁵⁾之實驗示知，通常，鹼金屬皂產生油在水系，而鹼土金的、鐵的、鋁的、及鋅的皂類，則利於形成水在油中之模液。例如設有含等體積之水與油，為鈉皂所穩定，則參入氯化鋇時，最先之反應，乃穩度之毀除。當鈉皂的及氯化鋇的量數相當，而生成鋇皂時，其組織極其易變。如氯化鋇為過量時，即將其原性反逆，而形成水在油中之模。

此等水在油系 (於頗濃溶液中)，通常甚為滯黏，較確切言之，乃成漿狀。形成漿似的塊團，其性格有類於牛酪或人工乳酪。

如欲知模化劑所以成為油在水中的，或水在油中的模液之主因，須先知模化劑如何施應於模化作用。

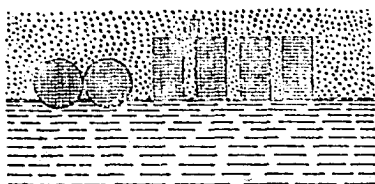
此問題可直接應用 Langmuir, Harkins 學說解答之。實則，皂類顯出兩種特性，強毛管活性，及劇烈模化作用，是立即暗示該方面之解答者

也。實際上，依此思路以成之模化理論，經 Hildebrand 氏⁽²⁶⁾及其同伴所演成。姑勿追究用以試驗此種理論之方法中，某等根本之矛盾點，吾人對此種思想，已屬懷疑，蓋無顯著兩極性之物質如樹脂類(resins)，甚至強度非極性如炭(charcoal)(烟灰 soot)者，其善於模化，有若皂類。故兩極性及鋪散以成單分子層等性質，對於模化作用，俱無任務。例如，炭既不溶於水，亦不溶於油，故必均勻地施行其模化作用也。

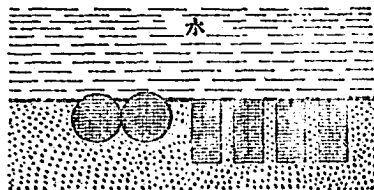
吾人可自問者；典型之模化劑，即模液之非均勻的成分乎？有多種理由，使其答案為正面的。雖然，Holmes 與 Williams 兩氏⁽²⁷⁾曾發明數種溶於水相或油相的典型兩極性物質，然此等化合物，皆非真正劇烈模化劑，如是所得之模液，保持典型的紗組特性，而其穩度，則關係於粒子電荷者甚大，至若非均勻地混和所模化之穩定模液，則非如是者也。雖於較高溫度時，皂類溶於水中，作分子的散佈，但因其愈溶於水，而愈不宜作模化劑，故皂類仍須歸入此項中。一切良善之模化劑，皆屬微粒性，非均勻地或膠粒地散佈的，而其模化作用，似有賴於其非均勻性，因其積聚於模粒之邊界內也。此項事實，易於為火煤所穩定之模液，於顯微鏡下觀察得之。

經長久之時間，尋求模化劑之模化能力，與其沾潤水相的或(及)油相的可容量(capacity)之關係。下列數圖(第 1703 至 1706)釋示，沾潤可容量能決定模化作用之程度為如何。⁽²⁸⁾

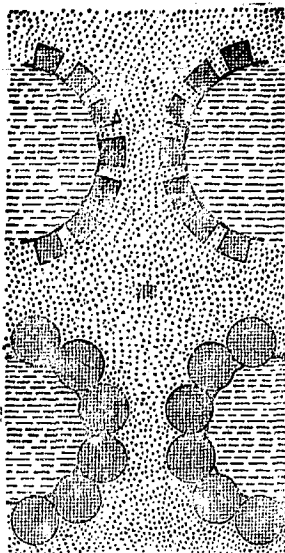
圖中，液之一種——例如水，以虛線表之，另一種——油相，以點表之，而模化劑則以十字格表出。設模化劑為油所沾潤之程度，較大於為水所沾潤者，發見模化的粒子，存於油水交界面之油方，其情形如第 1703 圖及第 1704 圖。第 1701 圖與第 1703 圖相同，惟互相顛倒，俾得清楚地顯出下文第 1705 圖與第 1706 圖之差異耳。當此兩相模化時，將有何事發生？第 1705 圖為油中之水的，而第 1706 圖乃水中之油的。圖將模化



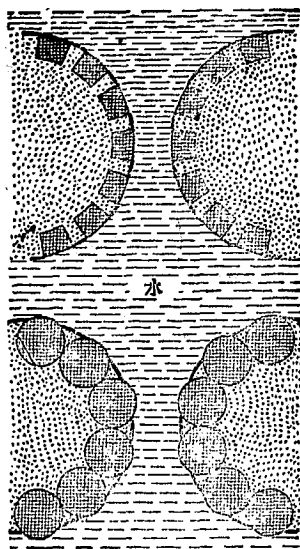
第 1703 圖



第 1704 圖



第 1705 圖



第 1706 圖

作用中之粒子，位於交界面之油方，以表較大之被油沾潤度。第 1705 圖中之模為穩定的，而第 1706 圖者則不然，立可明白者也。後者，由於布郎氏活動抨撞之結果，將油與油間之接觸可能率大為增加，由是致令點滴積併。擴大後之點滴，顯出與前者相同，若與他點滴抨撞，則又復積併；換言之，該模液被毀壞。第 1705 圖所示，為排除水與水之接觸，蓋模化作用中之粒子妨礙之也。故模化劑為油所沾潤，較易於水者，乃水在油系之穩定劑；反之，為水所沾潤較易者，能穩定油在水系。

實際之，鹼金屬皂較易為水所沾潤，鹼土金屬皂則較易為有機液體所沾潤。Bartell 氏⁽²⁹⁾以甚巧妙之儀器，作極有價值之研究，擴充吾人對可沾潤性之智識。木炭為水所沾潤之程度，遠小於為有機液體者，因而將水模化於油中。但石英為所水沾潤之程度，較大於為油者，故石英將油模化於水中。

復有一重要問題，曰：模液如何形成。於此，須滿足之條件有二：(1) 諸液體中之一，必須細分；(2) 所形成之小點滴，必須足量的被穩定，以妨其積併。此問題之第一部分，大抵在秒組之討論上，無若何位置，因粒組以各

個基本粒子之存在，為先決條件，而粉類之製備上，(在須用散佈法之範圍內，參看 § 10.03)，僅牽涉劈推作用。在模液上細分，以前連續性的，可以若是微小之機械力成之，致令於其製備上，必須顧及另一因素。兩種液體之一或兩者，於模化劑的場合中，以機械法細分之。——振搖；或將一液迫經小孔，以入於另一液中，有如均勻化之工作然。振搖之下，顯然將液體細分，以交互參和，致同時形成油在水中及水在油中兩種組系：(常為甚複雜之「水在油」系在「油在水」系中的；)但第 1705 圖及第 1706 圖經已表證，模化劑僅穩定一種典型之模液，而他者，則易為毀除。故容易明瞭，何以屢次之振搖，繼以局部之分層，乃完善模化作用所必需。

可見另一新因素，介入模液之穩定作用中，乃屬於機械性，有賴於該兩種液體及模化劑之毛管性(可沾性)。此外，復須計議穩妥之電荷及水化兩項。然機械因素，其本身於衆多事項中，已能使模液穩定。

§ 17.04 以數種電解質完成俘落

關於單一電解質之俘落限度值，已於第四章論及。為免除理論中辯之延阻起見，作者曾刪略關於將數種電解質同時參加時，所介入之複雜性。近年來，此事曾有極度之研究，⁽³⁰⁾其中大多數之目的，在獲得對於有等游子，在生理上，奇異的互相施以對敵作用之透視。俘落值之研究，能否將此問題解決，乃屬疑問，故此事將完全膠態化學的觀點討論之。設有一以氯化鉀為沉澱劑之凍之俘落值為每升 100 毫模，則氯化鉀及氯化鈉混合物之總濃度，於限度濃度上，同樣達到 100 毫模之數值。設俘落之游子，非如鉀鈉游子間關係如是密切者，則其混合物之限度值，不能以加法得之。頗足詫異者，參以第二種鹽類，不但不將其他一鹽之俘落值降低，反而將其提高。若以第 100 表此等鹽類各自應用時之俘落值，由第 17.03 表之資料，察見混和物之限度值，往往超過 100 之數。故兩種鹽類，不相合作，但有微些干涉其俘落之活動。於 As_2S_3 凍，雖可為每升含 0.8 毫模之 $MgCl_2$ (等於表中之 100) 所俘落，但於加入 Li 俘落值之半後，反需 1.25 毫模的 $MgCl_2$ (相當於相當值之 1.56)。

故據第 1703 表所引證諸例，似凡將 $LiCl$ 加入後，則所需以將凍之電荷消除以至臨界電位之量數，遠超乎混合律所需要者。此足佐證第一鹽之參加，會將電位提高之精度為合。實際上，於 § 5.04 曾見邊界電位，因鹽

第 17.03 表

Δ_3S_3 凍		HgS 凍		HgS 凍	
LiCl	MgCl ₂	$\frac{K_4Fe(CN)_6}{4}$	MgCl ₂	$\frac{K_3Fe(CN)_6}{5}$	MgCl ₂
0	100	0	100	0	100
25	138	12.5	180	33	130
50	156	20	190	60	60
72	180	25	200	100	0
100	0	44	230		
		62	60		
		100	0		

HgS 凍		HgS 凍		S ₂ 凍	
$\frac{K_2SO_4}{2}$	MgCl ₂	KCl	MgCl ₂	$\frac{K_3Fe(CN)_6}{4}$	MgCl ₂
0	100	0	100	0	100
16	110	16	110	8	112
33	120	33	120	16	113
100	0	100	0	25	122
				33	122
				50	100
				100	0

之參加，而提高之事情。第 1703 表所記之鹽類亦然。關於此等凍類電透現象之特殊研究，經將此項假設證實。於檢視該表中之數目時，另一令人驚奇之點，即游子能將電荷大量增加的，亦極適宜於陰荷之提高，例如， SO_4^{--} 及 $Fe(CN)_6^{--}$ 是。

以電解質混和物以行浮落作用之問題，可如下述視之：當一鹽類，能將電荷提高者，加入凍類時，將使第二種鹽之浮落值提高，由是引成另一問題：第一加入之鹽，可將膠粒電荷提高否？此事前已論及 於此，將或樹

於認諸陽向游子被吸撮度，較強於陰向游子者。例如，氣游子被吸撮度，強於鉀游子的，更強於鋰游子的，是即轉而暗示與變液序有關。在置換吸撮負有特著任務之事件中，既難得關於吸撮情況之實驗證據，故吾人目前應自限於敘述電荷提高，及限度值增大間之關係足矣。

§ 17.05 光學膠態化學

關於光線及其他輻射對於膠態系之影響，所知者比較的少。所應提及者，Fernau 與 Pauli 兩氏⁽³²⁾關於 β 射線及 γ 射線對 CeO_2 凍影響之研究，與乎 Freundlich 與 Nathanson 兩氏⁽³³⁾所作關於光線對 As_2S_3 凍影響之一種研究。

吾人比較熟悉者，光線對照片之影響是也⁽³⁴⁾。所謂照片模液——此處所用模液一詞之意義，自係異於 § 17.03 中所述者。係構成於散佈在動物膠凍中之鹵化銀。任一種鹵化銀皆屬可用，如反正片 (diapositive) 中為 AgCl ，則底片及膠模片將為 AgBr 與 AgI 之混和物。此等模液之製法：將硝酸銀的及鹵化鹼金屬的稀溶液，在動物膠場合中，注入同一容皿內，並任令其整個的堅化，膠態鹵化銀遂成。惟若是高度之散佈情狀，致模液之反應進行，異常緩慢。為產生速度照片起見，須施用一種成熟程序，俾小粒子擴大，以成較大者。迄未知此等粒子之長大，為加速作用之主因，抑其附隨之副反應。粒子長大，想乃一再結晶過程也。

照片曝光後，結果乃有所謂隱像 (latent image) 之形成，是相當於鹵化銀粒子之還元也。久懸未解者，究所發生的還元作用，達於低級之鹵化物，抑金屬性之銀？近代之研究，已指出經曝光之片，含微小銀核點產生於其中之鹵化銀粒子。洗片時，惟鹵化銀粒子於隱像中，原已含有微小銀核點的方能被還元。Svedberg 氏⁽³⁵⁾之研究，經已提示該反應之過程，況如次：一個溴化銀粒子之銀核點，能使整個粒子適宜；至若無核點之粒子，除緊接於另一含此類核點者之外，餘皆不宜。⁽³⁶⁾故曝光後之照片，代表一奇異複雜之膠態系，即動物膠凍而具有被散佈之溴化銀粒子者，而此等粒子之一部，含一個或多個之銀核點也。

近年來，有一新問題：光線以何等機程產生銀核點？昔者，入射光線之作用，雖以照片之變黑度測定之，然近年來，因應用僅供單層鹵化銀粒子之照片，已能檢計被指定數量之輻射所侵襲之粒子數。Svedberg 氏⁽³⁷⁾

發見於施用 α -射線時(即帶電荷之氦原子),凡被一個 α -電子所撞擊之鹵化銀粒子,必成爲適於隨後之沖洗。若以 β 射線或平常光線爲輻射源。則未知每個光量子之任務,是否同於一個 α 粒子者;反之,諸研究者,曾指出光量子學說(theory of light quanta)之證實,不能由此方面研究而得。Clark 氏⁽³⁸⁾經數次試驗,竟發見硝酸鈉所施之影響,直等於由光源所施者。

關於由鹵化銀分出銀核點之機程,迄今尙無定論。尤使吾人發生興趣者,何以粒子之某部,較諸他部爲特宜於核點之形成?印象因以獲得,以爲照片之模液中,某特別之處,所以利於如是者,因有觸媒在場,而此等觸媒,利導隱像核點之出現。邇者,Sheppard 氏⁽³⁹⁾示知,動物膠確含分解產品,極有利於模液之敏性。或者,此等觸媒,僅位於某處,而此處已預有其所以然者。然照片模液問題之解答,現猶在初期中;然此處所涉及者,既係散佈粒類之比較複雜的,是則解答此問題之線索,猶須於膠態化學中尋覓之。

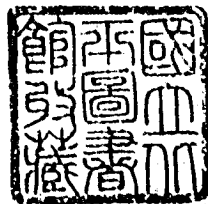
參 考 文 獻

- (1) H. Freundlich and W. Leonhardt, Koll. Beih, 7, 172 (1915).
- (2) H. R. Kruyt and Conmar Robinson, Proc. Roy. Acad. Amsterdam, 29, 1244 (1927); C. Robinson, The lyotropic series, Diss. Utrecht (1929).
- (3) S. Posternak, Ann. Inst. Pasteur 15, (1901); Wo. Panli, Beitr. Chem. Physiol. Path. 3, 225 (1903); R. Hooper, ibid., 4, 35 (1904).
- (4) H. Freundlich and P. Scholz, Koll. Beih. 16, 234 (1922).
- (5) von Oden. Der kolloide Schwefel, Nova Acta Ups. [4] 3 Nr. 4 (1913).
- (6) Alex. Smith, Z. physik. Chem. 42, 469 (1903); 54, 257 (1909); 57, 635; 61, 259 (1907); H. R. Kruyt, ibid., 64, 513 (1908); 81, 723 (1915).
- (6a) H. R. Kruyt, Proc. Roy. Acad. Amsterdam 32, 857 (1929).
- (7) S. E. Linder and H. Piottion, J. Chem. Soc. 87, 1906 (1935).
- (8) H. Freundlich and A. Rosenthal, Koll. Z. 37, 129 (1925).
- (9) F. G. Donnan and H. F. Poits, Koll. Z. 7, 208 (1910).
- (10) J. W. McBain, Miss. M. E. Laing and A. F. Tildy, J. Chem. Soc. 115, 1279 (1919).
- (11) F. Kraff, Ber. 32, 1584 (1899).
- (12) J. W. McBain and G. S. Salmon, J. Am. Chem. Soc. 42, 423 (1920); Third Report on Colloid Chem., Brit. Ass. Adv. So. p. (1929).
- (13) W. D. Bancroft, Trans. Am. Electrochem. Soc. 27, 184 (1915).
- (14) Miss M. E. Laing, J. Phys. Chem. 28, 673 (1924).

- (15) Miss. M. E. Laing and J. W. McBain, *J. Chem. Soc.* 117, 1506 (1920).
- (16) W. Spring, *Koll. Z.* 4, 161 (1909); 6, 11, 109 and 164 (1910).
- (17) W. Clayton. *The Theory of Emulsions and their Technical Treatment* (London, 1928).
- (18) O. Lange, *Technik der Emulsionen* (Berlin, 1929).
- (19) F. G. Donnan, *Z. physik. Chem.* 31, 42 (1899).
- (20) R. Ellis, *Z. physik. Chem.* 78, 321 (1911); 80, 597 (1912); 89, 145 (1915).
- (21) F. Powis *Z. physik. Chem.* 89, 91, 179 and 186 (1915).
- (22) Walter. Ostwald, *Koll. Z.* 6, 163 (1910); 7, 74 (1910).
- (23) S. U. Pickering, *J. Chem. Soc.* 91, 2032 (1907).
- (24) G. H. A. Clowes, *J. Phys. Chem.* 20, 704 (1916).
- (25) S. S. Bhatnagar, *J. Chem. Soc.* 117, 542 (1920); 119, 1760 (1921).
- (26) Ph. Finkle, H. D. Draper and J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 2780 (1923).
- (27) H. N. Holmes and H. A. Williams, *Coll. Symp.* 2, 138 (1925).
- (28) 此等圖乃採自 J. L. van der Minne 之博士論文 (Utrecht, 1928)。對被液有
特殊供獻；同一理論，由 W. Ramsdan 發見，載於參考 17 所引用之 Clayton 氏書之第二
版。
- (29) F. E. Bartell and H. J. Osterhof, *Coll. Symp.* 5, 113 (1927); *J. Ind. Eng. Chem.* 19, 1277 (1927).
- (30) H. Freundlich and P. Scholz, *Koll. Beih.* 16, 267 (1922); H. B. Weiser, *J. Phys. Chem.* 25, 665 (1921); 28, 232 (1924); J. Mukhorjee, *J. Indian. Chem. Soc.* 1, 213 (1924); S. Ghosh and N. Dhar, *J. Phys. Chem.* 29, 455 and 659 (1925); K. C. Sen., *Z. anorg. Chem.* 149, 139 (1925), *J. Phys. Chem.* 29, 517 (1925).
- (31) 採自 H. R. Kruyt and P. C. van der Willigen *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* 29, 484 (1925).
- (32) A. Fernau and W. Pauli, *Koll. Z.* 20, 20 (1917).
- (33) H. Freundlich and A. Nathanson, *Koll. Z.* 28, 258 (1921).
- (34) 關於其通論，可以參考 Faraday Society (London, May 1923), 及 *Trans. Faraday Soc.* 19, 241 (1923). W. D. Bancroft 寫之 *The General Introduction*, 尤值一讀，又可參閱 The Svedberg, *Colloid Chemistry* (New York, 1924), pp. 68—82; 及 *astmen Kokuk Co.* 研究室出版之月報中關於 *Theory of Photography* 部份。
- (35) The Svedberg, *Phot. J.* 62, 183 (1922).
- (36) A. P. H. Trivelli, F. L. Righter and S. E. Sheppard, *Phot. J.* 61, 407 (1922).
- (37) The Svedberg, *Phot. J.* 61, 325 (1921); S. E. Sheppard *J. Franklin Inst.* 194, 465 (1922); 195, 337 (1923); 196, 779 and 802 (1923); 198, 507 and 629 (1924); and 200, 51 (1925).

(58) W. Clark, Brit. Phot. J. 69, 462 (1922); 70, 227 (1923).

(59) S. E. Sheppard, Phot. J. 65, 380 (1925). 關於近代之演進, 讀者...
Sheppard, Hurter and Driffield Memorial Lecture, Phot. J. 68, 397 (1928).



中華民國三十五年二月 上海初版

膠態化學一冊

(57221)

Colloids, a textbook

定價國幣肆元伍角

印刷地點外另加運費

原著者 H. R. Kruyt

英譯者 H. S. van Klooster

重譯者 吳魯強

發行人 王雲五

印刷所 商務印書館

發行所 商務印書館

各埠 商務印書館

版權所有 翻印必究

Handwritten signature and number 148

18813

